

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División Académica de Ciencias Básicas



**Obtención de heteroestructuras de ZnO/ZnSe
mediante síntesis asistida por microondas para
aplicaciones fotocatalíticas**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

PRESENTA:

Marcela del Carmen Arellano Cortaza

DIRECTORES:

**Dr. Cristino Ricárdez Jiménez
Dra. Lizeth Rojas Blanco**

Cunduacán, Tabasco

Marzo 2022



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

04 de marzo de 2022

**M.C. MARCELA DEL CARMEN ARELLANO CORTAZA
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
P R E S E N T E.**

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Obtención de heteroestructuras de ZnO/ZnSe mediante síntesis asistida por microondas para aplicaciones fotocatalíticas**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Doctorado en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

DR'GDP/M'NLBA

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito, a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada: “Obtención de heteroestructuras de ZnO/ZnSe mediante síntesis asistida por microondas para aplicaciones fotocatalíticas” de la cual soy autor y titular de los derechos.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 08 días del mes de marzo del año 2022.

Autorizó



Marcela del Carmen Arellano Cortaza

182A23006

Dedicatoria

Todo el esfuerzo y trabajo puesto para la realización de esta tesis se lo dedico a mis padres, Martín Arellano y Margarita Cortaza, a mis hermanos, José Santiago y Valentín, y a mi querida tía Flor. Gracias por su amor interminable y apoyo incondicional, por ser mis cómplices eternos. ¡Hemos cumplido esta gran meta!

A mis sobrinos, Julián y Kendra, gracias por ser la fuente permanente de motivación para trabajar y superar muchos retos.

A mis niños, por darle paz y alegría a mi corazón 🐾

Agradecimientos

A mi familia, por su amor constante, respaldo y comprensión en todo momento, en especial durante esta etapa importante de mi vida.

A mis asesores, el Dr. Cristino Ricárdez Jiménez y la Dra. Lizeth Rojas Blanco. Por su apoyo en la dirección de este trabajo.

Quiero agradecer de forma muy especial a la Dra. Lizeth Rojas Blanco y al Dr. Erik Ramírez Morales, por creer en mí antes que nadie. Por recibirme en su grupo de trabajo y brindarme todas las herramientas necesarias y financiamiento para la realización de este proyecto. Gracias por compartir sus conocimientos, colaboraciones y por su invaluable guía para cumplir las metas de este trabajo. Agradezco el respaldo, tiempo, paciencia y confianza que me han brindado.

A mis profesores, por sus enseñanzas y formación a lo largo de estos años de estudios y preparación.

Al comité revisor, por su tiempo, experiencia, comentarios y correcciones que favorecieron la mejora de este trabajo: Dr. Manuel Acosta Alejandro, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Dr. Richart Falconi Calderón, Dr. David Salvador García Zaleta, Dr. Srinivas Godavarthi y Dr. José Gilberto Torres Torres.

Al Dr. Umapada Pal, del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), por su contribución en el desarrollo del artículo derivado de la primera parte de este trabajo de investigación.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado, del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV, Chihuahua), por todas las facilidades para la realización de diversas caracterizaciones de los materiales desarrollados en esta tesis.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por ser la institución que me formó profesionalmente. Gracias por toda la asistencia técnica, instalaciones y equipos de sus múltiples divisiones (DACB, DAIA, DAMJ). En especial al Laboratorio de Semiconductores, por permitirme llevar a cabo en sus instalaciones este trabajo de investigación y por ser mi segundo hogar durante estos años

A todos mis amigos y compañeros, a todos los chicos que han pasado por el Laboratorio de Semiconductores, sin excluir a ninguno, gracias a todas aquellas personas que de manera directa o indirecta fueron partícipes de este proceso. ¡Gracias por las alegrías y los infortunios sorteados!

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Doctorado.

*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.*

Resumen

La optimización de los procesos fotocatalíticos para la degradación de diversos contaminantes está en función de múltiples factores, probablemente el principal de ellos sea el desarrollo de fotocatalizadores que presenten una absorción de energía de amplio espectro y que la migración de la carga fotogenerada a la superficie de estos sea eficiente.

En este trabajo se sintetizaron partículas de ZnO y ZnO/ZnSe mediante un rápido proceso de síntesis hidrotermal asistida por microondas, para la de degradación de azul de metileno, rodamina B y 4-nitrofenol. Se analizaron sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y texturales. Los estudios revelaron que las características de los materiales obtenidos fueron principalmente moduladas por las condiciones de síntesis, así como los reactivos utilizados.

Con este estudio se determinó que las heteroestructuras ZnO/ZnSe exhiben mejor desempeño fotocatalítico en comparación con las partículas de ZnO bajo radiación solar simulada, ya que las partículas de ZnSe promovieron la separación de cargas en la interfaz del material.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| Introducción..... | 15 |
| Capítulo I. Antecedentes..... | 18 |
| Capítulo II. Justificación | 25 |
| Hipótesis | 26 |
| Objetivos..... | 26 |
| Objetivo general | 26 |
| Objetivos específicos..... | 26 |
| Capítulo III. Marco Teórico..... | 27 |
| 3.1. Fotocatálisis | 27 |
| 3.2. Fotocatálisis basada en semiconductores..... | 28 |
| 3.2.1. Dopaje metálico..... | 29 |
| 3.2.2. Dopaje no metálico..... | 30 |
| 3.2.3. Heterouniones..... | 30 |
| 3.3. Generalidades del ZnO | 35 |
| 3.4. Generalidades del ZnSe | 36 |
| 3.5. Síntesis asistida por microondas | 37 |
| 3.6. Contaminantes | 38 |
| 3.6.1. Colorantes..... | 38 |
| 3.6.2. Fenoles..... | 39 |
| 3.7. Técnicas de caracterización | 41 |
| 3.7.1. Difracción de Rayos X | 41 |
| 3.7.2. Espectroscopía Raman..... | 42 |
| 3.7.3. Microscopía Electrónica de Transmisión | 43 |
| 3.7.4. Microscopía Electrónica de Barrido | 44 |

| | | |
|--------------|--|----|
| 3.7.5. | Espectroscopía Ultravioleta-Visible | 45 |
| 3.7.6. | Fisorción de Nitrógeno | 47 |
| Capítulo IV. | Partículas de ZnO con morfología dependiente del pH | 49 |
| 4.1. | Experimental | 49 |
| 4.2. | Resultados y Discusión | 52 |
| 4.2.1. | Difracción de Rayos X | 52 |
| 4.2.2. | Microscopia Electrónica de Barrido | 58 |
| 4.2.3. | Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier | 60 |
| 4.2.4. | Espectroscopía Raman | 61 |
| 4.2.5. | Fisorción de Nitrógeno | 62 |
| 4.2.6. | Espectroscopia UV-Vis | 64 |
| 4.2.7. | Evaluación fotocatalítica: azul de metileno, rodamina B y 4-Nitrofenol | 65 |
| 4.3. | Conclusión | 73 |
| Capítulo V. | Partículas de ZnO sintetizadas en un medio de reacción ácido | 74 |
| 5.1. | Experimental | 74 |
| 5.2. | Resultados y Discusión | 76 |
| 5.2.1. | Difracción de Rayos X | 76 |
| 5.2.2. | Microscopia Electrónica de Barrido | 78 |
| 5.2.3. | Análisis Termogravimétrico | 81 |
| 5.2.4. | Fisorción de Nitrógeno | 82 |
| 5.2.5. | Espectroscopia Raman | 82 |
| 5.2.6. | Espectroscopia UV-Vis | 84 |
| 5.2.7. | Evaluación fotocatalítica: azul de metileno, rodamina B y 4-Nitrofenol | 85 |
| 5.3. | Conclusión | 87 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo VI. Heteroestructuras de ZnO/ZnSe sintetizadas por la técnica asistida por microondas | 88 |
| 6.1. Experimental | 88 |
| 6.1.1. Materiales | 88 |
| 6.1.2. Preparación de partículas de ZnO | 88 |
| 6.1.3. Síntesis de ZnO/ZnSe | 89 |
| 6.2. Resultados y Discusión | 89 |
| 6.2.1. Difracción de rayos X | 89 |
| 6.2.2. Microscopía electrónica de Barrido | 93 |
| 6.2.3. Espectroscopia Raman | 95 |
| 6.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier | 96 |
| 6.2.5. Espectroscopia de fotoelectrones fotoemitidos por rayos x | 98 |
| 6.2.6. Fisisorción de Nitrógeno | 99 |
| 6.2.7. Espectroscopía UV-Vis | 100 |
| 6.2.8. Evaluación fotocatalítica: azul de metileno, rodamina B y 4-Nitrofenol | 102 |
| 6.3. Conclusión | 109 |
| Conclusiones Generales | 110 |
| Perspectivas | 112 |
| Anexos | 113 |
| Referencias | 116 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Fig. 1. Brechas de energía y posiciones de borde de banda con respecto al nivel de vacío y del electrodo normal de hidrógeno (NHE) para el ZnO y el ZnSe. Las líneas rojas horizontales representan los bordes de la banda de conducción. Las líneas verdes horizontales representan los bordes de la banda de valencia. Las líneas discontinuas indican los potenciales de reacción redox del agua [12]. | 17 |
| Fig. 2. Representación esquemática de los niveles de energía de ZnO dopados: (a) nivel de aceptor y (b) nivel de donante con dopaje metálico, (c) formación de nuevas bandas de valencia por dopaje no metálico [57]. | 29 |
| Fig. 3. Esquemas de las probables alineaciones de banda para dos semiconductores en una heterounión [66]. | 32 |
| Fig. 4. Representación esquemática de las estructuras de cristal de wurtzita de ZnO: (a) vista lateral y (b) vista superior [86]. | 36 |
| Fig. 5. Representación esquemática de las estructuras de cristal de ZnSe: a) Zinc blenda y b) Wurtzita [92]. | 36 |
| Fig. 6. Estructura química del azul de metileno. | 38 |
| Fig. 7. Estructura química de la rodamina B. | 39 |
| Fig. 8. Estructura química del 4 nitrofenol [85]. | 40 |
| Fig. 9. Dispersión Rayleigh y Raman [119]. | 42 |
| Fig. 10. a) Esquema general del MET: sistema de iluminación, objetivo y magnificación. b) Principales señales debido a la interacción del haz de electrones con la muestra, en color negro se representan los e ⁻ provenientes del cañón y en azul los de la muestra. La onda electromagnética generada por la transición de e ⁻ se señala en color verde [103]. | 44 |
| Fig. 11. Ilustración de las regiones desde las que se detectan las diversas señales cuando los electrones interactúan con la muestra [108]. | 45 |
| Fig. 12. Clasificación de la IUPAC de los a) tipos de isothermas de adsorción y b) ciclos de histéresis. | 47 |
| Fig. 13. Metodología para la obtención de ZnO mediante síntesis asistida por microondas | 50 |
| Fig. 14. Patrones de difracción de rayos X de las partículas de ZnO empleando a) NaOH y b) KOH para modificar el pH del medio de reacción | 52 |

| | |
|--|----|
| Fig. 15. Plano de difracción 101 de las partículas de ZnO sintetizadas con diferentes pH, empleando a) NaOH y b) KOH. Se observan cambios en la intensidad y el ancho del pico asociados con variaciones en el tamaño del cristalito y la tensión..... | 53 |
| Fig. 16. Análisis W-H de las partículas de ZnO utilizando el modelo UDM. Ajuste lineal de los datos, la tensión se extrae de la pendiente y el tamaño de cristalito se obtiene empleando la intersección con el eje de las ordenadas, cuando se empleó a) NaOH y b) KOH. | 54 |
| Fig. 17. Parámetros de red y tensión de las partículas de ZnO..... | 55 |
| Fig. 18. Micrografías SEM de las partículas de ZnO sintetizadas con diferentes valores de pH. | 58 |
| Fig. 19. Histogramas de distribución de tamaño y ajustes log-normales de las partículas en las muestras preparadas usando a) NaOH y b) KOH como agentes de control del pH; c) histograma de distribución de tamaño para las nanopartículas de ZnO en la muestra 5Z. d) Variación del tamaño medio de partícula con el pH de la solución para los dos agentes de control del pH. | 59 |
| Fig. 20. Espectros FTIR a temperatura ambiente de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH de reacción, utilizando (a) NaOH y (b) KOH como agente controlador del pH..... | 60 |
| Fig. 21. Espectros Raman a temperatura ambiente de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas usando (a) NaOH y (b) KOH como agente controlador de pH. | 61 |
| Fig. 22. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas usando NaOH y KOH como agente de control del pH, registradas a 77K. Recuadros: distribución del tamaño de poro. | 63 |
| Fig. 23. Espectros de absorción óptica UV-Vis de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH utilizando (a) NaOH y (b) KOH. | 65 |
| Fig. 24. Espectros de absorción de la solución de MB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por nanoestructuras de ZnO preparadas usando NaOH y KOH. | 66 |
| Fig. 25. Espectros de absorción de la solución de RhB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por nanoestructuras de ZnO preparadas usando NaOH y KOH. | 67 |

| | |
|--|----|
| Fig. 26. Gráficas de (C/C_0) versus tiempo para nanoestructuras de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH usando NaOH y KOH, para la degradación de a) MB y b) RhB en diferentes intervalos de tiempo..... | 68 |
| Fig. 27. Cinética de degradación para a) MB y b) RhB por las nanoestructuras de ZnO preparadas usando NaOH y KOH como agentes de control del pH..... | 69 |
| Fig. 28. Esquema propuesto para la fragmentación en masa de colorante con la interacción de partículas de ZnO [166]. | 71 |
| Fig. 29. Espectros de absorción UV-Vis de las pruebas a) Fotólisis del 4-NP y b) degradación de 4NP con 240 min de irradiación empleando 5Z como fotocatalizador. | 72 |
| Fig. 30. Metodología para la obtención de ZnO mediante síntesis asistida por microondas. | 75 |
| Fig. 31. a) Patrón de difracción de rayos X de las partículas de ZnO. b) Análisis W-H de utilizando el modelo UDM. Ajuste lineal de los datos, la tensión se extrae de la pendiente y el tamaño de cristalito se obtiene empleando la intersección con el eje de las ordenadas. .. | 77 |
| Fig. 32. Imágenes MEB a diferentes magnificaciones del ZnO preparado vía hidrotermal asistida con microondas con HMTA y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 120°C por 60 min..... | 80 |
| Fig. 33. Análisis termogravimétrico de las partículas de ZnO sintetizadas con irradiación microondas. | 81 |
| Fig. 34. a) Isoterma de adsorción-desorción de N_2 y b) distribución del tamaño de poro de las partículas de ZnO..... | 82 |
| Fig. 35. Espectro Raman a temperatura ambiente de las estructuras de ZnO sintetizadas usando nitrato de zinc y hexametilentetramina como fuente de iones Zn^{2+} y OH^- , respectivamente. | 83 |
| Fig. 36. a) Espectro de absorción UV-Vis y b) brecha de energía determinada por la ecuación de Tauc. | 84 |
| Fig. 37. Espectros de absorción de la solución de a) MB y b) RhB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por nanoestructuras de ZnO preparadas usando nitrato de zinc, hexametilentetramina y ácido ascórbico. | 85 |
| Fig. 38. Gráficas de (C/C_0) versus tiempo para las estructuras de ZnO sintetizadas en un medio ácido para la degradación de a) MB y b) RhB en diferentes intervalos de tiempo. Cinética de degradación para c) MB y d) RhB..... | 86 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 39. Espectros de absorción UV-Vis de las pruebas a) Fotólisis del 4-NP y b) degradación de 4NP con 240 min de irradiación empleando 6Z como fotocatalizador. | 87 |
| Fig. 40. Difractogramas de partículas de ZnO y ZnO/ZnSe sintetizadas con la técnica asistida por microondas utilizando a) acetato de zinc y b) nitrato de zinc como fuente de Zn^{2+} | 90 |
| Fig. 41. a) Análisis W-H de las partículas de ZnO, de cada muestra de estudio, utilizando el modelo UDM. Ajuste lineal de los datos, la tensión se extrae de la pendiente y el tamaño de cristalito se obtiene empleando la intersección con el eje de las ordenadas. b) Desplazamientos hacia la izquierda en los picos de difracción correspondientes a las partículas de ZnO de la heteroestructura 5ZSe y c) Cambios en la intensidad de las señales de las partículas de ZnO en comparación con las que se presentan en la heteroestructura ZnO/ZnSe. | 91 |
| Fig. 42. Micrografías SEM de las partículas de ZnO y de las heteroestructuras ZnO/ZnSe sintetizadas con irradiación microondas. | 93 |
| Fig. 43. Histogramas de distribución de tamaño y ajustes log-normales de las partículas en las muestras sintetizadas utilizando diferentes fuentes de iones Zn^{2+} | 94 |
| Fig. 44. Mapeo EDS de elementos: O, Zn y Se sobre las heteroestructuras ZnO/ZnSe de a) 5ZSe y b) 6ZSe. | 95 |
| Fig. 45. Espectros Raman de partículas de a) ZnO y b) ZnO/ZnSe sintetizados con irradiación microondas utilizando $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fuente de Zn^{2+} | 96 |
| Fig. 46. Espectros FTIR a temperatura ambiente de las heteroestructuras ZnO/ZnSe sintetizadas utilizando diferentes fuentes de iones Zn^{2+} | 97 |
| Fig. 47. a) Espectros generales de XPS y espectros a nivel de núcleo de alta resolución de b) O 1s, c) Zn 2p y d) Se 3d de las partículas de ZnO y las heteroestructuras de ZnO/ZnSe... .. | 98 |
| Fig. 48. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y (recuadros) distribución de tamaño de poros de las partículas de ZnO y ZnO/ZnSe. | 100 |
| Fig. 49. Espectros de absorción UV-Vis y (recuadro) Gráfica de Tauc de las partículas de ZnO y ZnO/ZnSe. | 101 |
| Fig. 50. Espectros de absorción de la solución de a) MB y b) RhB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por heteroestructuras de ZnO/ZnSe bajo radiación visible. | 103 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 51. Gráficas de (C/C_0) versus tiempo para heteroestructuras ZnO/ZnSe para la degradación de a) MB y b) RhB en diferentes intervalos de tiempo y cinética de degradación para c) MB y d) RhB. | 104 |
| Fig. 52. Espectros de absorción UV-Vis de la prueba de fotólisis del 4-NP realizada con el simulador solar Sciencetech. | 105 |
| Fig. 53. Espectros de absorción UV-Vis de las pruebas fotocatalíticas de partículas de ZnO y ZnO/ZnSe frente al 4-NP con 240 min de irradiación empleando un simulador solar. .. | 106 |
| Fig. 54. Ilustraciones de las posiciones de las bandas de energía del ZnO y ZnSe antes y después de la alineación (heterounión tipo II) [206]. | 107 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Antecedentes..... | 19 |
| Tabla 2. Resumen de los reportes de acoplamiento del ZnO con otros semiconductores para aplicaciones fotocatalítica..... | 33 |
| Tabla 3. Parámetros estructurales estimados por XRD de las partículas de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH de reacción utilizando NaOH y KOH. | 57 |
| Tabla 4. Propiedades texturales de las partículas de ZnO sintetizados con diferente pH empleando NaOH y KOH..... | 64 |
| Tabla 5. Resumen del rendimiento fotocatalítico de nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH de la mezcla de reacción. D corresponde al% de degradación y k corresponde a la constante cinética. | 69 |
| Tabla 6. Propiedades estructurales de las partículas de ZnO. | 77 |
| Tabla 7. Parámetros estructurales estimados por DRX de las nanoestructuras de ZnO y heteroestructuras de ZnO/ZnSe | 92 |
| Tabla 8. Resumen del rendimiento fotocatalítico de las partículas de ZnO y ZnO/ZnSe obtenidas con diferente fuente de iones Zn^{2+} . D corresponde al % de degradación y k corresponde a la constante cinética. | 104 |

Introducción

Actualmente la contaminación de los depósitos de agua se ha visto en aumento debido a muchos factores, entre ellos, el crecimiento poblacional, el aumento en la demanda energética y la escasa cultura por la conservación ambiental por parte de la sociedad y de las industrias, ya que se hace un uso desmedido de este recurso tan importante para la vida en general [1]–[3].

Diversos tipos de contaminantes son vertidos en los efluentes, entre los que destacan una gran variedad de colorantes, fármacos e incluso sustancias derivadas de fenoles. Estas sustancias generan daño a la vida silvestre y repercuten de manera nociva a la salud pública [4]–[6]. Es tal la magnitud de esta problemática que la Asamblea General de la ONU declaró el periodo 2021-2030 como la "Década de la Restauración de Ecosistemas" [7] además, de acuerdo con el reporte de Müller [8], se proyecta que para el año 2050 el 70% de las cuencas hidrográficas presentarán problemas relacionados con el agua y más de cuatro mil millones de personas vivirán en ciudades con escasez de agua persistente o estacional.

Dentro de los factores que ponen en riesgo la disponibilidad del agua dulce se encuentra la eliminación de grandes cantidades de aguas residuales (sin un adecuado tratamiento) en los ríos, lagos, acuíferos y aguas costeras [9]. Por lo cual la eliminación de estos contaminantes es un tema de investigación ampliamente desarrollado, sin embargo, aún se trabaja para la mejora de diversos materiales que ayuden a la degradación de diversas sustancias tóxicas.

Actualmente los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP, por sus siglas en inglés) son ampliamente utilizados para eliminar productos tóxicos, presentes en las aguas residuales, debido a que pueden generar altas concentraciones de radicales hidroxilos ($OH\cdot$) y así completar la oxidación de muchos agentes contaminantes en dióxido de carbono, agua, ácido o sales minerales [10]. Dentro de la amplia gama de las AOP's podemos encontrar a los procesos de ozonización, Fenton, sonólisis, radiación, oxidación electroquímica, foto-Fenton y la fotocatalisis [11]. Esta última es uno de los procesos más empleados debido a que es muy amigable con el medio ambiente en comparación con las otras técnicas mencionadas, ya que en algunas de ellas se puede generar subproductos de igual o mayor toxicidad que los originales.

En particular, la fotocatalisis basada en semiconductores ha tomado relevancia en la degradación de diversos compuestos debido a que puede emplear la energía solar como fuente de activación, lo que la convierte en un proceso sostenible y amigable con el ambiente. Lo anterior se puede lograr mediante la formación de heteroestructuras, es decir, el acoplamiento de dos o más semiconductores.

En este tipo de proceso para la eliminación de contaminantes, se espera que los portadores de carga fotogenerados, los pares electrón-hueco (e^-/h^+), migren a la superficie del material e interactúen con las especies adsorbidas en la misma. Cuando esto ocurre es posible que se lleven a cabo procesos de oxidación-reducción, sin embargo, esta actividad está en función de las posiciones de las bandas de valencia y de conducción del fotocatalizador con respecto a los potenciales redox de los radicales hidroxilos y superóxidos.

En la Fig. 1 se presentan las brechas de energía y las posiciones de banda para los semiconductores de interés en este trabajo de investigación, ZnO y ZnSe, con respecto a los potenciales redox del agua [12]. Como se puede observar el ZnO es capaz de generar tanto radicales superóxidos como hidroxilos, mientras que el ZnSe entra en la categoría de semiconductores reductores, ya que por las posiciones de sus bandas solo es capaz de generar radicales superóxidos.

Lo anterior es la motivación principal para la formación o generación de heteroestructuras, ya que en la fotocatalisis idealmente se buscan materiales con la capacidad de generar ambos radicales, superóxidos e hidroxilos. Desafortunadamente los semiconductores con esta capacidad trabajan en la región ultravioleta, por lo tanto, las investigaciones se han centrado en poder activar estos materiales acoplándolos con uno o más semiconductores que puedan absorber energía en la región visible y se pueda aprovechar la energía solar, promover la separación de las cargas debido a la alineación de sus bandas: los electrones fotogenerados en la banda de conducción del ZnSe migrarán a la banda de conducción del ZnO, mientras que los huecos fotogenerados en la banda de valencia del ZnO podrán transferirse a la banda de valencia del ZnSe, retrasando así el efecto de recombinación de cargas, lo que en principio mejora el desempeño fotocatalítico de los semiconductores prístinos [13],

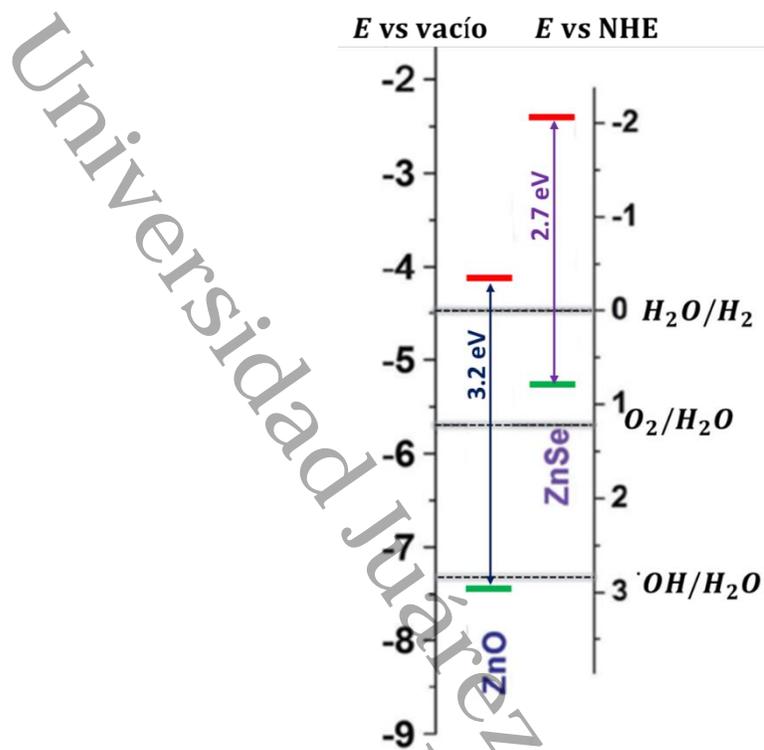


Fig. 1. Brechas de energía y posiciones de borde de banda con respecto al nivel de vacío y del electrodo normal de hidrógeno (NHE) para el ZnO y el ZnSe. Las líneas rojas horizontales representan los bordes de la banda de conducción. Las líneas verdes horizontales representan los bordes de la banda de valencia. Las líneas discontinuas indican los potenciales de reacción redox del agua [12].

Por lo tanto, las heteroestructuras de ZnO/ZnSe, tanto en forma de películas como en sólidos, se han utilizado en la eliminación de contaminantes. Estos materiales se han obtenido por diversos métodos de síntesis, como ablación de laser pulsado, deposición química en fase vapor, procesos hidrotermales, etc. Sin embargo, en casi todos estos métodos se requieren de procedimientos complejos para su obtención, así como de altas temperaturas de trabajo y tiempos prolongados de reacción.

Por todo lo anterior, en este trabajo de investigación se evaluarán las propiedades fotocatalíticas de heteroestructuras de ZnO/ZnSe obtenidas por la técnica asistida por microondas, el cual es un procedimiento que pertenece a la llamada química verde, que posee ventajas sobre el calentamiento convencional, entre las que destacan los rápidos de procesos de nucleación y crecimiento.

En la primera etapa de este trabajo se obtendrán partículas de ZnO, nanométricas y micrométricas, con diferentes morfologías, variando algunos parámetros de reacción como los precursores, tiempo, temperatura y pH de la solución. Estas partículas obtenidas servirán como soporte para la formación de las heteroestructuras de ZnO/ZnSe, también sintetizadas por calentamiento por microondas. Finalmente, los materiales obtenidos serán evaluados para degradación de diversos contaminantes, azul de metileno, rodamina B y 4-nitrofenol, que se pueden encontrar en las aguas residuales.

Capítulo I. Antecedentes

La fotocatalisis basada en semiconductores ha demostrado ser un método estable, eficiente, y rentable para la degradación y mineralización de diversos compuestos tóxicos [14]. En la Tabla 1 se presentan estudios recientes sobre fotocatalizadores basados en ZnO para la degradación de contaminantes orgánicos empleando diversas fuentes de iluminación, la cual revela que este material es uno de los semiconductores más utilizados para aplicaciones fotocatalíticas debido a que es un material con alta fotoestabilidad, además que sus propiedades ópticas y texturales pueden ser moduladas variando las morfologías de las nanopartículas (esferas, rodillos, hojas, flores, etc.) sintetizadas, lo cual está en función al método de obtención empleado, a los reactivos presentes en la mezcla de reacción, así como a los tratamientos térmicos que pueden llevarse a cabo.

Actualmente en la mayoría de los estudios fotocatalíticos se continúan empleando colorantes (rodamina b, azul de metileno, naranja de metilo, etc.) como moléculas modelo, debido al uso extensivo de estos productos en las industrias. Esto ha hecho posible que los mecanismos de ruptura de las moléculas contaminantes se conozcan más fondo y que diversos estudios comparativos puedan llevarse a cabo. Sin embargo, existe una tendencia creciente para la degradación de fármacos e incluso compuestos fenólicos por medio de la fotocatalisis.

Tabla 1. Antecedentes

| Año | Fotocatalizador | Reactivos | Método de síntesis | Contaminante | Concentración Volumen Cantidad de catalizador | Lámpara Tiempo | % de degradación | Resultados | Refs |
|------|--|---|---|-------------------------------|--|---|---|---|------|
| 2020 | ZnO/CuO ZnO:nanohojas ZnO/CuO nanohojas/nanopartículas (0.3 y 0.6 mM) nanohojas/nanohojas (0.9 mM) | NaOH (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O Zn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O CTAB | Proceso hidrotermal (120°C, 3h) Δnanopartículas de CuO (CNPs): 0.3, 0.6 y 0.9 mM | Rodamina 6G (R6G) MO MB | 10μM 5 ml 5mg | Iluminación solar (900 W/cm ²) R6G: 80 min MO: 60 min MB: 40 min | 0.6 mM CNPs: R6G: 79 MO: 90 MB: 93 | Con el contenido optimizado de CuO (0.6 mM las heteroestructuras exhiben el mejor rendimiento fotocatalítico debido al incremento de área superficial y a la presencia mínima de defectos, revelado por los análisis de PL. | [15] |
| 2020 | ZnO Inmovilizado en una placa de carbón (1 x 1 cm) ZnO: Nanotubos (~21 nm) | Zn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O Gelatina comercial KOH | Ruta de proteína de sol-gel Tratamiento térmico 1000°C-2h | MB Ibuprofeno | 20 ppm Relación de catalizador por ml de soluto 1:1 | Lámpara UV (λ=254 nm, 100 W/cm ²) 60 min | MB: 97 Ibuprofeno:60 | El proceso de calcinación de ZnO permite la formación de un material con bajo contenido de impurezas, lo que favorece las transiciones electrónicas en la generación de radicales que degradan el colorante y el fármaco. | [16] |
| 2020 | Nanocompositos de Grafeno@ZnO Grafeno (G): nanohojas ZnO: esferas (80-120 nm), rodillos (diámetro:75 nm) | Escamas de grafito natural Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ PVP BL770 | G: exfoliación ZnO: sol gel. Tratamiento térmico 300,600°C-2h G/ZnO: exfoliación | MB | 10 ppm 10 ml 1 mg | Flujo de luz 800 W/cm ² 90 min | 99 | El uso de acetato y nitrato de zinc como precursor de ZnO influye en la morfología del material, área BET y la brecha de energía. Sin embargo, en este caso la muestra con menor área BET exhibió el mejor desempeño fotocatalítico | [17] |

| Año | Fotocatalizador | Reactivos | Método de síntesis | Contaminante | Concentración Volumen Cantidad de catalizador | Lámpara Tiempo | % de degradación | Resultados | Refs |
|------|--|---|--|--------------------------------|--|--|--|--|------|
| 2020 | ZnO Nanohojas, tetrápodos | Zn (polvos) Zn (hojas) | Métodos de oxidación térmica (T: 857, 907 y 957 °C-90 min) | MB | 1.2 mg/l 50 ml 0.25 mg | Lámpara UV de vapor de Hg a alta presión de 32 W 150 min | 97 | Se alcanzó un alto porcentaje de degradación debido a la incorporación de peróxido de hidrogeno en las pruebas fotocatalíticas. La morfología del catalizador es influenciada por la fuente de zinc. | [18] |
| 2020 | ZnO-Ag-BiVO ₄ (nanocomposito ternario, ZAB) | Zn(NO ₃).6H ₂ O Bi(NO ₃).5H ₂ O NH ₄ VO ₃ AgNO ₃ NaOH | Proceso hidrotermal (150°C-12h) | Cromo hexavalente (Cr (VI)) | 5 ppm 100 ml (dicromato de potasio) 40 mg | Lámpara de tungsteno (λ=400-2500 nm, 150 W/cm ²) 70 min | 97 | El ZnO puro alcanzó una tercera parte del % de degradación alcanzado por el ZAB. La Ag actuó como mediador de la transferencia de e ⁻ del BiVO ₄ al ZnO (formación de esquema Z). | [19] |
| 2020 | MgO/ZnO/Grafeno (nanocomposito ternario, MZG) | Grafeno (MgN ₂ O ₆).6H ₂ O Zn(NO ₃).6H ₂ O | ZnO (Proceso hidrotermal- Tratamiento térmico 600°C-2h) MZG:(Proceso hidrotermal: 120°C-3h) Δ%peso grafeno | Sulfametoξazol (SUX) | 75 ppm 200 ml 0.8 g/l | Luz LED 90W 120 min | 34 | La tasa de eliminación de SUX se analizó con LED de 30, 60 y 90 W. Con la potencia de irradiación de 90 W, se alcanzó el mejor desempeño fotocatalítico debido a que el número de fotones es abundante a irradiaciones de luz de alta intensidad, lo que conduce a una alta tasa de degradación. | [20] |
| 2020 | ZnO/CuO | ZnO (Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | Método de impregnación Δ% peso de CuO (2.5,5 y 7.5) Tratamiento térmico 500°C-3h | MB MO | 20 ppm 450 ml 150 mg | Lámpara Hg UV 400 W MB: 15 min MO: 75 min | MB 5CuZnO:100 ZnO: 75 MO 5CuZnO:100 ZnO: 78 | Todas las muestras con CuO presentaron mejor desempeño fotocatalítico que el ZnO puro. 5CuZnO exhibió la mejor eficiencia de degradación debido a la mayor dispersión de nanopartículas de CuO sobre ZnO y la presencia de mayores concentraciones de grupos OH | [21] |

| Año | Fotocatalizador | Reactivos | Método de síntesis | Contaminante | Concentración Volumen Cantidad de catalizador | Lámpara Tiempo | % de degradación | Resultados | Refs |
|------|---|--|--|---|--|--|--|---|------|
| 2020 | BiOI/ZnO Película | (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) (Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O) KI C ₆ H ₁₂ N ₄ C ₃ H ₈ O ₂ ITO | ZnO (película): Spin coating ZnO (matriz de nanovarillas NR): Hidrotermal BiOI/ZnO: Solvotermal | Bisfenol A (BPA) | 10 ppm 50 ml ~10 mg | Lámpara de Xe 300W 120 min | ZnO: 50 BiOI/ZnO: 95 | El BiOI mejoró la capacidad de la heterounión para absorber la luz visible y mejorar la eficacia fotocatalítica. | [22] |
| 2020 | ZnO/Grafeno | Grafeno Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O NaOH PAMPSA | Agitación ultrasónica (59 kHz, 100 W) | Cromo hexavalente (Cr(VI)) | 50 ppm 100 ml 100 mg | Lámpara UV 300 W (λ=310-400 nm) 120 min Lámpara Xe 300 W (λ=420 nm) 200 min | Lámpara UV: ZnO: 78 ZnO/G:99 Lámpara Vis: ZnO: 4 ZnO/G:92 | Con radiación UV los pares e ⁻ /h ⁺ del ZnO se separan eficazmente a través del componente carbonoso con alta movilidad de carga, entonces más pares e ⁻ /h ⁺ participan directa o indirectamente en la reacción redox, por lo que la eficiencia fotocatalítica del material mejora. En luz visible, el estrechamiento de la banda prohibida de ZnO causado por la hibridación del grafeno, expande la adsorción de luz del compuesto al rango visible, además, inyecta e ⁻ fotogenerados en la banda de conducción del ZnO. | [23] |
| 2020 | Fe ₃ O ₄ /ZnO/ZnSe Heteroestructuras fotocatalíticas magnéticas con formas de erizo de mar | FeCl ₃ ·6H ₂ O Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O KOH (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) HMTA NaBH ₄ Se | Método de intercambio iónico in situ. | Rodamina B (RhB) Emplearon un reactor fotocatalítico de lecho fijo magnéticamente (PMFBR) | 10 ppm 60 ml 60 mg | Lámpara de Xe 300W (λ=200-1100 nm) 80 min | 97.88 | La muestra Fe ₃ O ₄ /ZnO/ZnSe-2, (2 horas en el proceso de síntesis) demostró la mejor eficiencia vs las muestras con 1 y 3 h de síntesis, debido a que presentó mayor área superficial específica y menor brecha de energía. Además, el reactor PMFBR distribuye uniformemente el fotocatalizador, evitando aglomeraciones | [24] |

| Año | Fotocatalizador | Reactivos | Método de síntesis | Contaminante | Concentración Volumen Cantidad de catalizador | Lámpara Tiempo | % de degradación | Resultados | Refs |
|------|--|--|---|--------------------------------------|--|---|---------------------|---|------|
| 2020 | ZnO/ZnSe Películas | ZnSe ZnO | Técnica de ablación por láser pulsado de sólidos en líquidos (PLASL) $\Delta\%$ peso de Se | RhB | 10 ppm 20 ml | Lámpara de Xe 100W (100 mW/cm ²) 30 min | 95 | Se observó que la eficiencia de la fotodegradación aumentó en respuesta a la cantidad de ZnSe, pero solo hasta ZnO/ZnSe-4, sin embargo, en ZnO/ZnSe-5, ya que exceder la carga óptima de ZnSe puede disminuir el número de fotones que llegan a los sitios activos de ZnO. En este trabajo una relación en peso de 5:3 del ZnO:ZnSe fomentó la recombinación de pares de electrones y huecos, un fenómeno que impactó negativamente en la eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores compuestos | [25] |
| 2020 | MoSe ₂ /ZnO/ZnSe Híbridos ZM | Na ₂ SeSO ₃ Na ₂ MoO ₄ NaBH ₄ | Proceso hidrotermal | Cr (VI) | | Luz visible 180 min | ZnO: 7 ZM:100 | La introducción de MoSe ₂ y ZnSe a la matriz de ZnO aumenta el área de superficial específica y la absorción de luz e inhibe la recombinación del portador de carga debido a los niveles de energía coincidentes y al buen contacto interfacial entre ellos, mejorando la reacción fotocatalítica. | [26] |
| 2020 | ZnO/CdO Películas | Zn Cd | Deposición con láser pulsado | 4-Nitrofenol (4NP) | 4mM (100µl NaBH ₄ 0.1M) | 60 min | 75 | | [27] |
| 2020 | ZnO/g-CN | C ₃ H ₆ N ₆ (NH ₄) ₂ SO ₄ C ₂ H ₂ O ₄ Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ | Proceso hidrotermal- Tratamiento térmico 500°C-2h | 4NP (Reducción electroquímica) | | | | | [28] |

| Año | Fotocatalizador | Reactivos | Método de síntesis | Contaminante | Concentración Volumen Cantidad de catalizador | Lámpara Tiempo | % de degradación | Resultados | Refs |
|------|--|---|---|----------------------|--|---|--|--|------|
| 2020 | g-C ₃ N ₄ /Fe-ZnO/RGO (gFZR) | Hojas de grafito ZnO K ₂ Cr ₂ O ₇ Fe(NO ₃) ₃ C ₂ H ₆ O ₂ | Método solvotermal | MB Cr (VI) 4NP | MB: 10 ppm 180 ml 180 mg Cr (VI): 20 ppm 4NP: 20 ppm NaBH ₄ (100 mg) 100 µl de catalizador | MB,Cr(VI): Luz visible 120 min | MB ZnO:28 gFZR: 85 Cr (VI) ZnO:3 gFZR: 82 4NP:98, 30 s | Se logró una conversión exitosa de 4NP en 4AP. El 4NP se reduce completamente en presencia de gFZR lo que se atribuyó al soporte RGO. El NaBH ₄ se disoció en Na ⁺ y BH ₄ ⁻ después de la adición en una solución acuosa de 4NP y se absorbió en los sitios del borde del gFZR y aumentó el pH de la solución resultando en la desprotonación de 4NP a iones de nitrofenolato | [29] |
| 2015 | ZnO/ZnSe (ZS) Esferas porosas de ZnO Partículas de ZnSe | Zn(Ac) ₂ TEA Na ₂ SeO ₃ N ₂ H ₄ H ₂ O | Método hidrotermal asistido por ultrasonido (agitación ultrasónica 90 min, 200W, 20MHz →90°C-3h) Δ% N ₂ H ₄ H ₂ O | MB 4NP | MB 1x10 ⁻⁵ M 4NP 10 ppm 25 ml 3 mg | Lámpara de Xe 150W (λ=420 nm) 360 min | MB ZnO:70 ZS-3:100 4NP ZnO:18 ZS-3:93 | La mejor actividad fotocatalítica de (ZS-3: 20 ml N ₂ H ₄ H ₂ O) se atribuye a la mayor superficial específica, además, ZS-3 favorece la separación de pares de agujeros de electrones fotoinducidos en las heteroestructuras de ZnO/ZnSe. Debido a la morfología esférica, el área superficial de las microesferas de heteroestructura de ZnO/ZnSe es mayor, y la densidad de porosidad aumenta con el aumento de nanopartículas de ZnSe, lo que es muy ventajoso para la actividad fotocatalítica | [30] |
| 2020 | MoS ₂ /TiO ₂ recubiertos con nanohojas de g-C ₃ N ₄ | C ₃ H ₆ N ₆ C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O IPA CH ₄ N ₂ S | Método hidrotermal (180°C-2h, tratamiento térmico 400°C-4h) | MO 4NP | 1x10 ⁻⁵ M 50 ml 50 mg | Lámpara halógena de W (λ:400- 700nm) 60 min | MO:98 4NP:87 | La eficiente actividad fotocatalítica de este material se debe a la alta energía de utilización del fotón y la menor tasa de recombinación de pares e-/h + | [31] |

| Año | Fotocatalizador | Reactivos | Método de síntesis | Contaminante | Concentración Volumen Cantidad de catalizador | Lámpara Tiempo | % de degradación | Resultados | Refs |
|------|--|---|---|-------------------------------------|--|---|-------------------------------------|---|------|
| 2020 | γ -Bi ₂ M ₂ O ₆ | (Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O) HNO ₃ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂ ·4H ₂ O | Método de coprecipitación Tratamiento térmico 475°C-5h | MB 4NP (reducción catalítica) | MB 5 ppm 50 ml 0.05 g 4NP 40 ml NaBH ₄ (8x10 ⁻⁴ M) 10 ml 4NP (5ppm) 5mg | Lámpara Hg 400 W H ₂ O ₂ 120 min | MB:99 | El papel catalítico de las NP de γ -Bi ₂ M ₂ O ₆ se observó mediante la rápida reducción de 4NP a 4AP con la adición de NaBH ₄ | [32] |
| 2018 | ZnO/ZnSe ZnO: nanorodillos ZnSe: esferas ZnO/ZnSe:no definida | Se N ₂ H ₄ KOH Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O | Método hidrotermal (200°C-3h) | Rojo congo (CR) | 75 ppm 250 ml 100 mg | Lámpara Xe 300W 40 min | ZnO: 24 ZnSe: 60 ZnO/ZnSe: 91 | En estos materiales el área de superficie BET fue el factor dominante en la actividad fotocatalítica, debido a la transferencia de carga superficial entre los dos materiales semiconductores. | [33] |
| 2018 | ZnO/ZnSe Películas | Zn Se | Deposición química de vapor | RhB | 1x10 ⁻⁵ M 3 ml Película: (0.5 x 1.0)cm ² | Iluminación solar AM1.5 (100mW/cm ²) 8 h | 91 | Las nanoestructuras de ZnO/ZnSe presentaron una morfología de cables coaxiales de doble diámetro, lo que contribuyó a una mayor absorción de luz y mejoró la eficiencia de separación de portadores | [34] |

Con base a lo anterior, es posible considerar que el proceso de fotocatalisis es una alternativa prometedora para la eliminación/descomposición de diversos contaminantes, sin embargo, todavía existen dificultades en la degradación de contaminantes con altos niveles de concentración en cortos periodos de irradiación.

La eficiencia en este tipo de procesos depende tanto de los semiconductores empleados, así como de las moléculas contaminantes evaluadas. Por otro lado, es importante mencionar que uno de los grandes retos de la fotocatalisis basada en semiconductores radica en los costos de producción para su posible aplicación a nivel industrial.

Capítulo II. Justificación

El paradigma actual de la investigación es la utilización de fuentes renovables para la producción de energía verde y evitar daños al medio ambiente. La fotocatalisis de semiconductores forma parte de las tecnologías emergentes que aborda los problemas energéticos y ambientales de una manera sostenible. Dentro de la gama de los fotocatalizadores basados en semiconductores, el óxido de zinc (ZnO) es uno de los fotocatalizadores con más potencial por su estabilidad química, mínima toxicidad y a su bajo costo [35], [36].

El ZnO posee una brecha de energía directa de ~ 3.2 eV, área superficial baja, poca absorción de fotones y alta recombinación de portadores de carga, lo cual limita su rendimiento fotocatalítico [37], [38]. Por lo tanto, el acoplamiento con semiconductores de banda estrecha, como el ZnSe, es un campo de investigación relevante, ya que recientemente las investigaciones se han centrado en el desarrollo de heteroestructuras para aplicaciones fotocatalíticas [39], [40]. Cabe mencionar que este semiconductor por sí solo tiene la capacidad de absorber energía en la región visible, sin embargo, su poder redox es limitado debido a las posiciones de sus bandas.

Por lo tanto, el propósito de este trabajo es llevar a cabo un estudio comparativo de diferentes nanoestructuras de ZnO y ZnO/ZnSe que serán sintetizadas a diferentes valores de pH's en la solución de reacción, con la finalidad de modificar la morfología superficial y por ende el área superficial específica de los fotocatalizadores. La obtención de los fotocatalizadores se llevará a cabo mediante la síntesis asistida por microondas, ya que es un método de síntesis

que ha demostrado alta eficiencia de reacción debido al calentamiento volumétrico en la solución de reacción lo cual se traduce en tiempos de reacción muy cortos en comparación con los métodos que emplean el calentamiento convencional.

Hipótesis

Las heteroestructuras de ZnO/ZnSe obtenidas mediante la síntesis asistida por microondas con tiempos cortos de reacción, son materiales que degradan contaminantes orgánicos utilizando luz visible como fuente de activación. Lo anterior debido a que los defectos del ZnO actúan como sitios activos en el proceso de fotocatalisis y el ZnSe además de incrementar la absorción de energía en la heteroestructura, promueve la separación de las cargas.

Objetivos

Con base a lo anterior, en este trabajo de investigación se proponen los siguientes objetivos:

Objetivo general

Evaluar la actividad fotocatalítica de la heteroestructura ZnO/ZnSe en luz visible para la degradación de Rodamina B (RhB), Azul de Metileno (MB) y 4-Nitrofenol (4NP).

Objetivos específicos

- Sintetizar ZnO y obtener el compuesto ZnO/ZnSe con la técnica asistida por microondas
- Caracterizar la heteroestructura ZnO/ZnSe morfológica, estructural y ópticamente empleando las siguientes técnicas: DRX, Raman, MEB, UV-Vis, MET y Fisisorción de nitrógeno.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de la heteroestructura ZnO/ZnSe en sistemas acuosos: Rodamina B (Rh B), Azul de Metileno (MB), 4-Nitrofenol (4-NP).

Capítulo III. Marco Teórico

3.1. Fotocatálisis

En términos generales, la fotocatálisis se define como “un proceso redox en el cual está presente un catalizador, que activa la reacción mediante la absorción de luz apropiada” [41]. En los procesos fotocatalíticos, el fotocatalizador suele ser un material sólido, que no sufre cambios químicos ni en su estructura cristalina, durante el periodo de irradiación [42].

El proceso de fotocatálisis se puede dividir en dos grandes ramas, dependiendo del estado físico de los reactivos [43]:

Fotocatálisis homogénea: son aquellas reacciones en las que el catalizador y el reactivo comparten la misma fase, ya sea, líquida, sólida o gaseosa. Los procesos de ozono y foto-Fenton son ejemplos de este tipo de reacciones [44].

Fotocatálisis heterogénea: el catalizador y el reactivo están presentes en diferentes fases, por lo general el catalizador es un sólido que interactúa con reactivos en un medio acuoso. Este tipo de fotocatálisis presenta múltiples ventajas sobre la fotocatálisis homogénea, por ejemplo, mayor estabilidad química, baja toxicidad, no presenta selectividad en la actividad catalítica, fácil separación y recuperación (reutilización) del fotocatalizador, así como bajo costo [44].

El proceso de fotocatálisis heterogénea puede explicarse mediante el siguiente proceso [45], [46]:

Los contaminantes orgánicos presentes en la solución se adsorben en la superficie del semiconductor. Cuando el semiconductor es foto inducido, con una radiación igual o mayor a su brecha de energía, los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) migran hacia la banda de conducción (BC), dejando huecos (h^+) en la BV. Este proceso se conoce como la generación de pares electrón/hueco (e^-/h^+) (Ec.1).

Los portadores de carga (e^-/h^+), que llegan a la superficie del catalizador, son los responsables de las reacciones redox que degradan los contaminantes.

Durante el proceso, los huecos oxidan a las moléculas de agua y a los iones hidroxilos presentes en la superficie, generando radicales hidroxilos y aniones radicales superóxidos de

oxígeno (Ec. 2-3). Por su parte, los electrones y el oxígeno reaccionan para producir aniones radicales superóxidos (Ec. 4).

Estas especies producidas, altamente reactivas, son las responsables de degradar los contaminantes (compuestos intermediarios) (Ec. 5-7), los que finalmente son liberados en forma de ácidos minerales, agua y dióxido de carbono (Ec. 8).

Este posible mecanismo descrito se resume en las siguientes ecuaciones [47]:



3.2. Fotocatálisis basada en semiconductores

La fotocatálisis basada en semiconductores como el dióxido de titanio (TiO₂), ZnO, dióxido de estaño (SnO₂), dióxido de cerio (CeO₂), etc., ha resultado muy atractiva debido a su bajo costo de producción, eficiencia, estabilidad y mínima toxicidad [48]. El TiO₂, de acuerdo a los reportes, es el material más utilizado en el tratamiento de aguas residuales por sus excelentes propiedades [49]. Sin embargo, el ZnO posee propiedades similares a las del TiO₂, aunado a una amplia actividad antimicrobiana y menor costo [50].

En años recientes el ZnO ha atraído la atención de la comunidad científica, ya que es un material prometedor en el campo de la fotocatálisis, a pesar de exhibir algunos inconvenientes, como el efecto de recombinación de los electrones fotogenerados y, al poseer una amplia energía de banda (~3.37 eV), sólo absorbe en la región UV del espectro electromagnético [51]. Con la finalidad de eliminar o disminuir, en la medida de lo posible,

estas desventajas, se han implementado diversas mejoras al ZnO, como la sensibilización con tintes orgánicos e inorgánicos, el dopaje, impurificación, el acoplamiento o formación de diversas estructuras con diferentes materiales, incluyendo semiconductores, metales, no metales e incluso tierras raras [46], [51]–[54].

3.2.1. Dopaje metálico

La incorporación de sales metálicas a la red del ZnO generan aumento en la eficiencia fotocatalítica del material. Lo anterior se debe al incremento de los sitios de captura de los portadores de cargas fotoinducidos, lo cual provoca que exista una mayor separación de carga [55], [46].

Los agentes dopantes dispersos en el ZnO son capaces de crear o introducir un nuevo nivel de energía superficial en la banda prohibida de este, debido a la interacción de los estados catiónicos con la banda de valencia o de conducción del catalizador, lo cual activa al material en la región visible del espectro de energía. Sin embargo, estos estados intrabanda, a pesar de promover una disminución de la brecha de energía, pueden actuar como centros de recombinación y así disminuir la eficiencia fotocatalítica [56], [47].

Esto último, está fuertemente ligado a la concentración, electronegatividad y al radio iónico de los átomos dopantes, ya que pueden ocupar sitios de sustitución o intersticiales en la red del ZnO o se segregarse a los límites de grano [57].

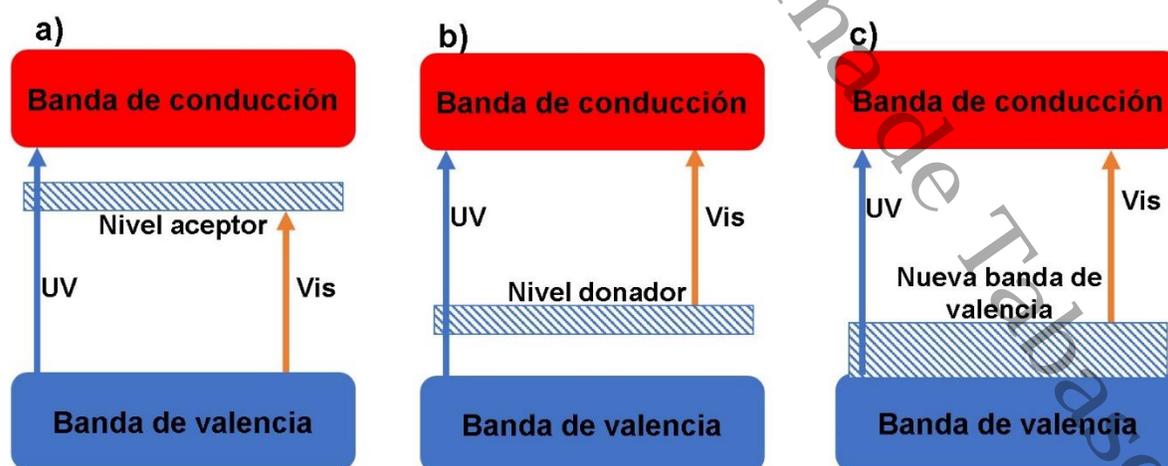


Fig. 2. Representación esquemática de los niveles de energía de ZnO dopados: (a) nivel de aceptor y (b) nivel de donante con dopaje metálico, (c) formación de nuevas bandas de valencia por dopaje no metálico [57].

En la Fig. 2 se muestran las diferentes adecuaciones en la brecha prohibida del ZnO dopado con elementos metálicos y no metálicos [52], [57].

El mecanismo de impurificación o dopaje de un catalizador se puede realizar mediante diferentes técnicas, por ejemplo, deposición química de vapor, sol gel, implantación de iones metálicos, hidrotermal, etc. Sin embargo, este procedimiento se debe llevar con extremo cuidado, ya que excesos del material dopante podría resultar contraproducente, porque actuaría como centro de recombinación de los pares e^-/h^+ y la separación de carga, así como la fotoactividad, se verían disminuidas [58].

3.2.2. Dopaje no metálico

Con la finalidad de inducir desplazamientos en la brecha prohibida del ZnO, propiciar defectos o introducir impurezas en el material, y así incrementar la movilidad de los portadores de carga, se emplean elementos no metálicos como agentes dopantes, los cual representa una alternativa prometedora en el campo de la fotocatalisis en luz visible [59]. Estos, al alojarse en la estructura del catalizador, aumentan las vacancias de O en la superficie del catalizador [46],[60].

Los elementos más empleados para este fin son el N, F y el C, ya que cuentan con radios pequeños (similares al del O) y pueden situarse en los intersticios de la estructura y así anclarse a los átomos de ella a través de procesos de oxidación[59], [61]. Otra condición necesaria para efectuar un dopaje efectivo, además de la del tamaño del radio, es que los elementos dopantes deben demandar una electronegatividad menor que la del O [51], [52].

Además de las adecuaciones que se logran en la brecha de energía, creando niveles de energía intermedios, extendiendo así la banda de valencia (Fig. 1), los defectos o impurificaciones logrados en el catalizador, actúan como sitios de captura o trampas de electrones, disminuyendo los efectos de recombinación de los pares e^-/h^+ , promoviendo la creación de $OH \cdot$ y así incrementan la eficiencia de degradación [47].

3.2.3. Heterouniones

Una de las grandes mejoras que ha presentado la fotocatalisis heterogénea basada en ZnO, es el uso de fotocatalizadores elaborados mediante el acoplamiento de dos o más semiconductores. El desarrollo de este tipo de catalizadores ha despertado el interés de la

comunidad científica, debido a que presenta excelentes propiedades, que lo convierten en un material prometedor, por ejemplo, eficiente tasa de degradación de contaminantes orgánicos, buena foto estabilidad y síntesis relativamente sencilla [46], [47].

Una heterounión es la interfaz entre materiales, binarios o ternarios, cuyo valor de brecha de energía es diferente para cada uno de ellos, donde, además, es necesario que uno de ellos posea una brecha de energía pequeña, con la finalidad de absorber energía más allá de la región ultravioleta [62].

La formación de las heterouniones, también conocidas como heteroestructuras o composites, son de gran utilidad en el campo de la fotocatalisis, ya que además de aumentar el rango de absorción de luz, en el rango UV y el visible, se evita o disminuyen los efectos de recombinación del par e^-/h^+ fotogenerado, aumentando así la separación de carga [47], [63].

Las heterouniones pueden ser clasificadas de diversas maneras. Dependiendo del tipo de semiconductores acoplados podemos obtener uniones p-p, las cuales están constituidas por materiales en los que los portadores de cargas, en su mayoría, son los huecos. Mientras, que en las uniones n-n son los electrones los portadores de cargas más abundantes en los materiales acoplados. También existen heterouniones tipo p-n, las cuales mezclan semiconductores tipo p y tipo n.

Por otro lado, existen tres tipos de heterouniones, de acuerdo con la alineación de sus bandas de energía, las cuales se ilustran en la Fig. 3 [64]–[66]:

Tipo I o “tipo anidado”: En este tipo de materiales la banda de conducción del semiconductor 1 (SC1) es más negativa que la del semiconductor 2 (SC2) y la banda de valencia del SC1 es más positiva que la del SC2. Es el tipo de arreglo más común que existe, además, tanto ΔE_C y ΔE_V son positivos, y los electrones y huecos fotogenerados pueden quedar confinados en el material que posee menor brecha de energía.

Tipo II o “uniones escalonadas”: en ellas la banda de conducción del SC1 es más negativa que la del SC2, mientras que banda de valencia del SC1 es menos positiva que la del SC2. Además, ΔE_C y ΔE_V tienen signos opuestos, lo que provoca que tanto los electrones como

los huecos puedan quedar atrapados en capas diferentes, disminuyendo así su potencial redox.

Tipo III o “caso desalineado”: es el caso más raro que existe, tanto la banda de valencia y de conducción del SC2 están por debajo de las del SC1. Aquí los electrones se desplazan desde la CB menos negativa hacia la VB menos positiva, recombinándose con los huecos de dicha banda. Al llevarse a cabo este proceso, van dejando un rastro de electrones y huecos con elevados potenciales redox, lo cual provoca que este tipo de acoplamiento sea mejor que los anteriores [66].

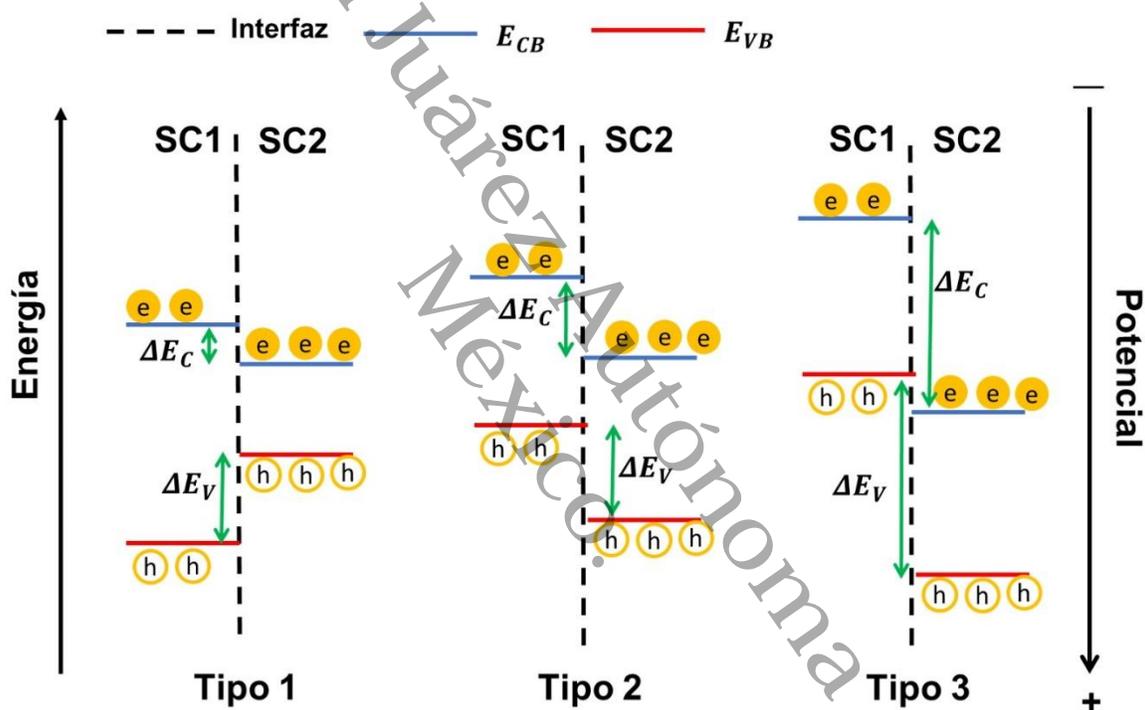


Fig. 3. Esquemas de las probables alineaciones de banda para dos semiconductores en una heterounión [66].

Por otro lado, la formación de heterouniones no se limita solo a dos materiales o semiconductores, para incrementar la eficiencia de degradación en los procesos fotocatalíticos se han reportado compuestos ternarios y cuaternarios. Sin embargo, esto podría añadir costos en la producción de los fotocatalizadores. En la tabla 2 se muestra la influencia de diversos materiales que se han acoplado al ZnO con la finalidad de aumentar su eficiencia fotocatalítica.

Tabla 2. Resumen de los reportes de acoplamiento del ZnO con otros semiconductores para aplicaciones fotocatalítica

| Semiconductor | Método de Síntesis | Tamaño de Partícula | Morfología | Fuente de luz | Condiciones Experimentales | Eficiencia de degradación | Ref |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------------|---|---|--------------------------------------|------|
| SnO ₂ | Coprecipitación | 100 nm | Cuasi esférica | Lámpara de Hg 250W | MB:200mg/l-250ml Catalizador: 0.2 g/l | 97%-60 min | [67] |
| CuO | Coprecipitación | 12.5 nm | Octaédricas | Ocho lámparas fluorescentes negras 15 W ($\lambda=320-440$ nm) | MB: MO: Catalizador:0.2 g | MB: 96%-100 min MO: 96%-100 min | [68] |
| ZnSe | Hidrotermal | 39 nm | Irregular | Lámpara de Xe 300W | CR: 75 ppm-250 ml Catalizador: 100 mg | 91%-40 min | [33] |
| ZnSe | Solvotermal | 1-10 μ m | Nanohojas | Lámpara de Hg 250W | Rh B: 10 mg/l-50 ml Catalizador:0.05 g | 100%-30 min | [69] |
| ZnSe | Irradiación ultrasónica | 20-30 nm | Microesferas | Lámpara de Xe 150W | MB:1X10 ⁻⁵ mol/l-25ml 4-NP: 10mg/l Catalizador: 3 mg | MB:100%-360 min 4-NP: 93%-360 min | [30] |
| ZnSe | Hidrotermal asistido por microondas | 600 nm | Esferas porosas | Lámpara de Hg (1 W/cm ²) | O II:5X10 ⁻⁵ mol/l-100 ml Catalizador: 50 mg | 100%-80 min | [70] |
| CuWO ₄ | Hidrotermal | | Irregulares | Lámpara de Hg | MO: 1X10 ⁻⁵ mol/l-100 ml Catalizador: 50 mg | 95%-60 min | [71] |
| TiO ₂ | Sol gel | 36 nm | Esféricas | Cuatro lámparas de Hg 8 W | | 80%- 60 min | [72] |
| TiO ₂ | Precipitación | 40 nm | Nanopartículas hexagonales | Lámpara de baja presión 40W | MO: 1X10 ⁻⁵ M-50 ml Catalizador: 0.5g/l | 95%-200 min | [73] |

MB: Azul de metileno, MO: Naranja de metilo, CR: Rojo congo, Rh B: Rodamina B, 4-NP:4-Nitrofenol, O II: Naranja II, TC: Tetraciclina

Continuación Tabla 2. Resumen de los reportes de acoplamiento del ZnO con otros semiconductores para aplicaciones fotocatalítica

| Semiconductor | Método de Síntesis | Tamaño de Partícula | Morfología | Fuente de luz | Condiciones Experimentales | Eficiencia de degradación | Ref |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---|--|---|------|
| TiO ₂ | Sol gel | 23 nm | Esférica | Lámpara de baja presión 11W | Anilina: 50 mg/l-100 ml Catalizador: 0.05 g | 75%-180 min | [74] |
| TiO ₂ | Proceso de calcinación | 20-30 nm | Estructura macroporosa | Luz UV | Rh B: 1X10 ⁻⁵ M-30 ml Catalizador: 40 mg | 95%-120 min | [75] |
| TiO ₂ | Método de estado sólido mecanoquímico | 75 nm | Estructura globular | MB: Luz UV 6W Naproxeno: Lámpara de HG de alta presión | MB: 10 mg/l-200 ml Catalizador: 40 mg Naproxeno: 4.5 mg/l-50 ml Catalizador: 30 mg | MB: 80%-60 min Naproxeno: 90%-40 min | [76] |
| TiO ₂ | Sol gel | 37 nm | Irregular | Lámpara UV 15W | MB: 5 ppm- 1000ml Catalizador: 1g | 100%-120 min | [77] |
| ZnS | Sol gel | 84 nm | Hojas | Lámpara de Xe 500W | MO: 50X10 ⁻⁶ (fracción de masa)-100 ml Catalizador: 200 mg | 85%- 35 min | [78] |
| ZnS | Sol gel | 12 nm | Nanoflores y estructuras hexagonales | Lámpara de Hg ($\lambda=254$ nm) | MB: 2X10 ⁻² mol/l -200 ml Eosina: 2X10 ⁻² mol/l -200 ml Catalizador: 0.1 g | MB: 88%-120 min Eosina: 95%-120 min | [79] |
| ZnS | Hidrotermal | 3-5 μ m | Similar a eritrocitos | Luz visible | TC | 77%-150 min | [80] |
| CO ₃ O ₄ | Proceso de calcinación | | Estructuras huecas | Lámpara de Xe 300W | MB: 10 mg/l-100 ml Catalizador: 50 mg | 95%-180 min | [81] |
| CO ₃ O ₄ | Microondas | 30 nm | Esferas porosas | Luz UV | MB: 10 ppm RH B: 10 ppm Catalizador: 0.01g | MB: 86%-90 min Rh B: 91%- 90 min | [82] |

MB: Azul de metileno, MO: Naranja de metilo, CR: Rojo congo, Rh B: Rodamina B, 4-NP: 4-Nitrofenol, O II: Naranja II, TC: Tetraciclina

3.3. Generalidades del ZnO

El ZnO, en su estructura wurtzita, es un material económico, no tóxico, perteneciente a la familia de semiconductores del grupo II-VI, cuya covalencia está en el límite entre semiconductores iónicos y covalentes. Este semiconductor, a temperatura ambiente, tiene un brecha de energía de 3.37 eV [83]. Al poseer alta fotoestabilidad y coeficientes de acoplamiento electroquímicos grandes, lo convierten en un buen candidato a elegir para dispositivos optoelectrónicos y aplicaciones medioambientales [84].

El ZnO posee tres estructuras cristalinas: wurtzita, sal de roca y zinc blenda, siendo la más estable la estructura de wurtzita, con ionicidad en el límite entre semiconductores covalentes e iónicos. La estructura hexagonal de cristal de wurtzita pertenece a la clase P6 de 3 mc en la notación Hermann-Mauguin o a la clase C 6v 4 en la notación de Schoenflies [85]. En la celda primitiva de ZnO cada ion de zinc está rodeado por cuatro iones de oxígeno en una coordinación tetraédrica y viceversa (Fig. 4). La polaridad cristalográfica es un factor clave en el crecimiento del cristal y la generación de defectos. Los parámetros reticulares, medidos por difracción de rayos X a temperatura ambiente, son $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.20 \text{ \AA}$ con la relación $c/a = 1.6$ en una estructura de wurtzita ideal [86].

El ZnO es un material relativamente blando con una dureza aproximada de 4.5 en la escala de Mohs. Sus constantes elásticas son más pequeñas que las de semiconductores III-V, tales como GaN. La alta capacidad y conductividad calorífica, baja expansión térmica y alta temperatura de fusión son ideales para la cerámica [87].

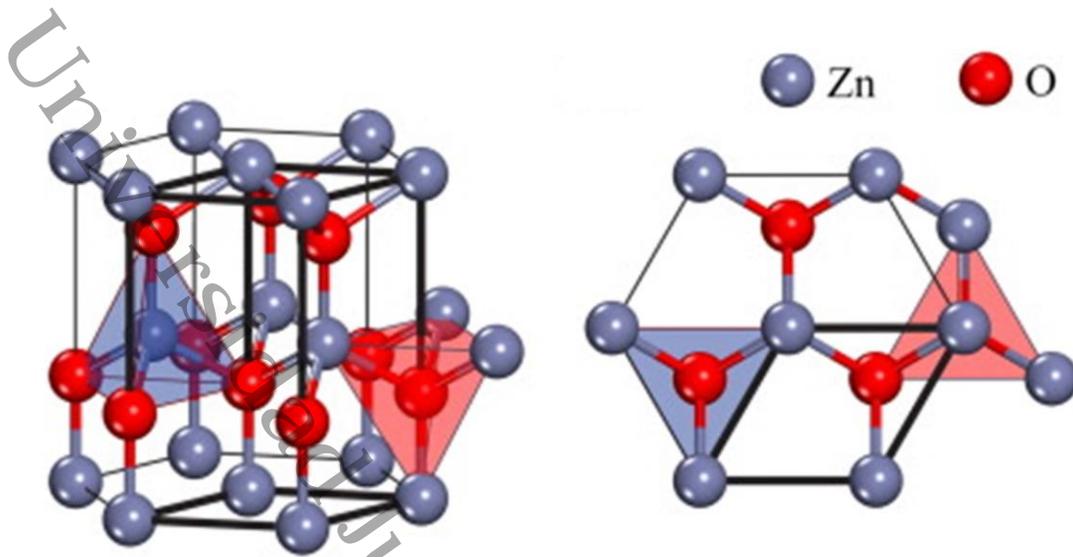


Fig. 4. Representación esquemática de las estructuras de cristal de wurtzita de ZnO: (a) vista lateral y (b) vista superior [86].

3.4. Generalidades del ZnSe

El seleniuro de zinc (ZnSe) es un semiconductor del grupo II-VI con una banda prohibida de 2.7 eV, posee un índice de refracción relativamente alto de 2.4 (a temperatura ambiente), se ha utilizado ampliamente en los láseres de diodo azul y las celdas solares fotovoltaicas, debido a que sus bandas de conducción y de valencia poseen un adecuado posicionamiento que lo convierte en un buen candidato para la absorción de energía solar en la región visible [88], [89].

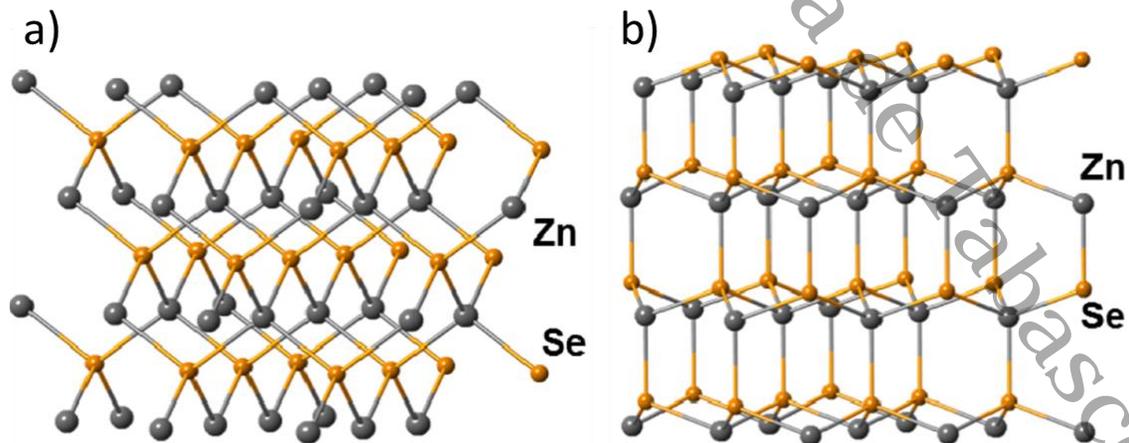


Fig. 5. Representación esquemática de las estructuras de cristal de ZnSe: a) Zinc blenda y b) Wurtzita [92].

El ZnSe tiene dos fases cristalinas: wurtzita (WZ) y zinc blenda (ZB), con estructura hexagonal y cúbica, respectivamente, siendo la estructura de zinc blenda (esfalerita) la forma estable a temperatura ambiente y a presión atmosférica [90]. Se ha reportado que los cristales del ZnSe pasan a través de una transición de fase sólido-sólido desde la wurtzita a la estructura de zinc blenda durante el enfriamiento [91].

Las estructuras cristalinas del seleniuro de zinc se muestran en la Fig. 5, la ZB se considera como dos redes cúbicas centradas en las caras (fcc) desplazadas entre sí por un vector $\frac{1}{4}(a\hat{i} + a\hat{j} + a\hat{k})$ donde a es la constante de red. Esta estructura tiene ocho átomos por celda unitaria, mientras que la WZ tiene cuatro. La estructura wurtzita se puede generar haciendo girar tetraedros adyacentes alrededor de su eje de unión común en un ángulo de 60° entre sí [92].

3.5. Síntesis asistida por microondas

La síntesis asistida por microondas ha sido utilizada para la obtención de diversos materiales nanoestructurados. El control preciso del proceso de calentamiento y el calentamiento uniforme son dos atributos importantes de este método de síntesis [93].

Las microondas son una forma de radiación electromagnética con longitudes de onda que van desde un metro hasta un milímetro; y las frecuencias oscilan entre 300 MHz (100 cm) y 300 GHz (0.1 cm), dichas radiaciones comprenden campos eléctricos y magnéticos que oscilan en la dirección de propagación de una onda [94].

La conducción iónica y la polarización son los mecanismos básicos del calentamiento por microondas. La síntesis asistida por microondas resulta ser más efectivo que el calentamiento convencional, debido a que es un proceso de conversión de energía lo cual va más allá que una transferencia de calor, por lo que las ventajas son a nivel volumétrico minimizando el tiempo de procesamiento [95].

El calentamiento por microondas es un proceso selectivo, ya que el calentamiento está en función de las propiedades dieléctricas de los materiales involucrados en el proceso, es decir, reduce el consumo de energía y mejora la tasa de difusión. Esto coloca a este método de síntesis como una tecnología potencial con ventajas comerciales y científicas únicas para conservar la sostenibilidad medioambiental y garantizar la eficiencia energética [94], [95].

3.6. Contaminantes

3.6.1. Colorantes

Los colorantes son sustancias ampliamente utilizadas en diversas industrias, como la de alimentos, textil y pinturas. Sin embargo, el mal manejo de los residuos trae consigo enormes problemas medioambientales, por lo que la eliminación de estos contaminantes sigue siendo un reto. Hasta ahora los métodos convencionales para el tratamiento de las aguas residuales no han mostrado la eficacia deseada, ya que en la mayoría de los casos los tintes tratados generan subproductos peligrosos, como las aminas aromáticas [96].

3.6.1.1. Azul de Metileno

El azul de metileno (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$), también conocido como metilbromuro, pertenece a la familia de colorantes catiónicos y es utilizado para diversas aplicaciones tanto en la industria textil como en la farmacéutica [97], su estructura química se presenta en el Fig. 6.

La presencia de este colorante en los cuerpos de agua trae consigo diversas afectaciones no solo a la flora y fauna del entorno, sino también a la salud humana, debido a que podría causar problemas tanto en las vías respiratorias, así como la piel; por lo que la remoción y eliminación es de gran interés [98].

El azul de metileno exhibe dos bandas de absorción principales a 293 nm y 664 nm en soluciones acuosas diluidas, esta última tiene un hombro en 610 nm correspondiente a la transición vibrónica 0-1 [99].

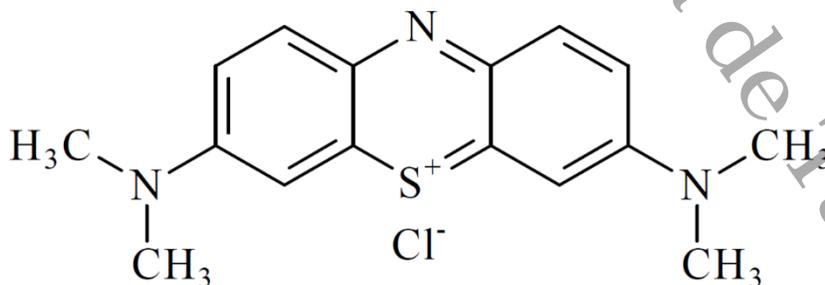


Fig. 6. Estructura química del azul de metileno.

3.6.1.2. Rodamina B

Las rodaminas son una clase de colorantes empleadas en diversas aplicaciones de la industria del papel, textil, cosmética y en la farmacéutica. Por ejemplo, estas moléculas son utilizadas como biomarcadores, fotosensibilizadores, citometría de flujo, en las pruebas ELISA, etc., debido a las propiedades ópticas que poseen [100].

La rodamina B (Rh B), también conocida como cloruro de dietilamonio, pertenece a la familia de compuestos orgánicos heterocíclicos fluorescentes, posee una banda de absorción característica en 554 nm y su estructura química se muestra en la Fig. 7 [101].

Este contaminante genera irritación en la piel, los ojos, el tracto digestivo y el sistema respiratorio, además, los subproductos generados de una degradación parcial debido a un inadecuado tratamiento en los residuos de este contaminante pueden llegar a ser mutagénicos y cancerígenos [102]. Por lo que su eliminación representa un reto para los nanomateriales utilizados en el tratamiento de aguas residuales

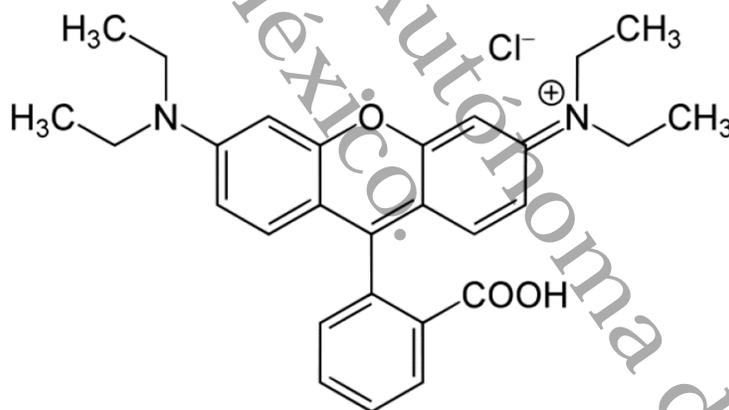


Fig. 7. Estructura química de la rodamina B.

3.6.2. Fenoles

Los fenoles son compuestos orgánicos aromáticos que tienen a los hidroxilos como grupo funcional. Estos compuestos y sus derivados se propagan ampliamente debido a los desechos de la industria petroquímica, del plástico, acero, farmacia y de los alimentos. Aunque este tipo de contaminantes se encuentre en muy bajas concentraciones son altamente tóxicos para la vida en general [103].

El fenol ocupa el lugar 11 dentro de los 126 productos químicos indeseables, según el Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes (NPRI, por sus siglas en inglés) ya que causa problemas pulmonares, daño al sistema inmunológico y cáncer [104].

Los compuestos fenólicos representan una gran amenaza al ambiente, ya que están presentes en el aire, el agua y el suelo, además, tienen la capacidad de bioacumulación por lo que su presencia en el medio es prolongada. Esto pone en evidencia la importancia de la investigación y optimización de los métodos de tratamiento para eliminación y/o degradación de los fenoles [105].

3.6.2.1. 4-Nitrofenol

El 4-Nitrofenol (4-NP), también conocido como p-nitrofenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos. Su estructura química consta de anillos de benceno y grupos nitro ($-NO_2$) (Fig. 8) y su fórmula molecular es $C_6H_5NO_3$ [106]. En general, los nitrofenoles (NP) son empleados para la obtención de pesticidas, colorantes, pinturas, herbicidas, explosivos y fármacos. Por otro lado, los derivados de los NP son altamente tóxicos y carcinogénicos [107], [108]. De acuerdo con el reporte de Xiong en 2019, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) ha incluido algunos NP como contaminantes prioritarios [109], por lo cual eliminar este tipo de compuestos de las aguas residuales es de vital importancia para la salud pública.

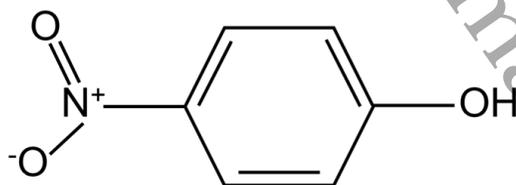


Fig. 8. Estructura química del 4 nitrofenol [85].

Este compuesto tiene una banda principal de absorción localizada en 317 nm, su identificación se puede realizar mediante un espectrofotómetro [110], mientras que el 4-aminofenol (4-AP) ,un producto que resulta de la reducción del 4-NP, tiene una banda característica de absorbancia alrededor de los 300 nm. El 4-AP es ampliamente utilizado en la síntesis de paracetamol [111].

3.7. Técnicas de caracterización

El conocimiento a detalle de las propiedades fisicoquímicas de los materiales, como su estructura, morfología, composición, etc., es fundamental para optimizar su proceso de síntesis, así como su aplicación [112]. Además, las técnicas empleadas para el análisis de los materiales están en continuo desarrollo, puesto que la obtención de información, tanto cualitativa como cuantitativa, es uno de los principales objetivos de las distintas áreas de la ciencia y la tecnología [113].

En la siguiente sección se describirán las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de investigación.

3.7.1. Difracción de Rayos X

Actualmente la difracción de rayos X se emplea para investigar diversos materiales, moléculas muy complejas e incluso ciertos virus [114].

En ciencias de los materiales es una técnica muy utilizada para obtener información sobre la estructura atómica, los parámetros y tensiones en la red, así como un análisis cualitativo, todo esto mediante la posición de los picos difractados. También es posible realizar un análisis de textura y fase cuantitativa por medio de la intensidad máxima de los mismos [115], por lo que es una de las técnicas de laboratorio clave para la identificación de muestras.

Esta técnica se basa en la interferencia de ondas de rayos X dispersadas elásticamente por una serie de átomos orientados a lo largo de una dirección particular en un cristal.

Existen muchos métodos para estimar el tamaño promedio de cristal, entre ellos se encuentra el Modelo de Deformación Uniforme (UDM, por sus siglas en inglés) de Williamson-Hall [116] (Ec. 9), refinamiento Rietveld y la ecuación de Debye-Scherrer [117] (Ec. 10), entre otros.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (9)$$

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Donde τ es el tamaño promedio del cristal, k es el factor de forma adimensional, tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda_{Cu} = 1.544\text{\AA}$), θ es la posición del pico de difracción y β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y ε es la deformación inducida en el material debido a la imperfección y distorsión del cristal.

3.7.2. Espectroscopía Raman

La dispersión Raman es una dispersión inelástica de la luz. Cuando una radiación electromagnética monocromática de energía, $h\nu_0$, incide sobre una muestra, puede reflejarse, absorberse o dispersarse en todas las direcciones. Esta técnica de análisis brinda información cualitativa y cuantitativa. Lo primero se logra midiendo la frecuencia de las radiaciones dispersas, mientras que al medir la intensidad de esas radiaciones se obtiene información cuantitativa [118].

La radiación dispersada es inelástica (aproximadamente 1×10^{-7} de la luz se dispersa) y tiene una frecuencia ($h\nu_0 + h\nu$ o $h\nu_0 - h\nu$) diferente de la frecuencia de la radiación incidente ($h\nu$ es la diferencia de energía entre estados vibratorios). Cuando la frecuencia de la radiación dispersada es más baja que la original ($h\nu_0 - h\nu$) recibe el nombre de líneas Stokes, pero cuando es más alta ($h\nu_0 + h\nu$) se nombran líneas anti-Stokes (Fig. 9). Este cambio en la longitud de onda de los fotones dispersos debido a cambios en la polarizabilidad de las moléculas es el responsable de proporcionar la información estructural de la muestra [119].

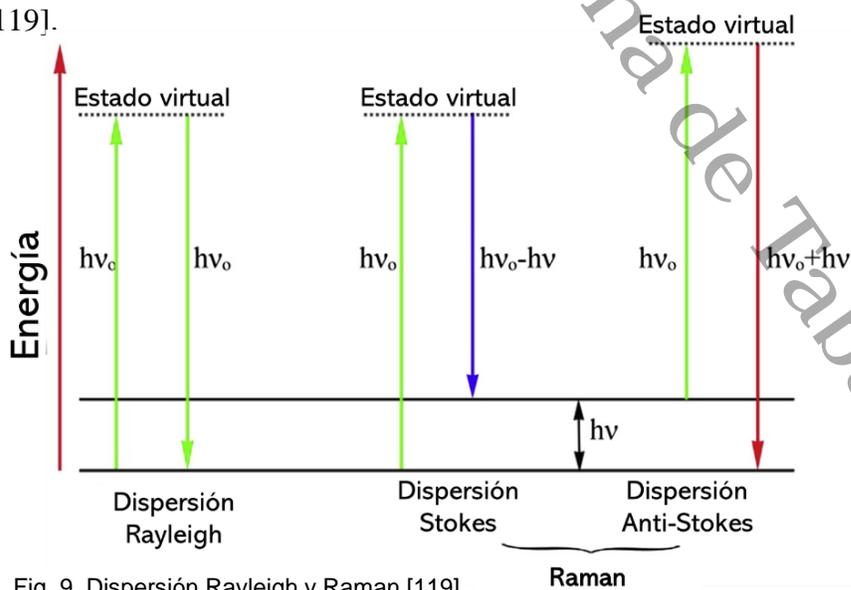


Fig. 9. Dispersión Rayleigh y Raman [119].

Es decir, en un cambio de Stokes la molécula de analito absorbe energía y la radiación emitida tiene menor energía que la radiación incidente. Mientras que en un cambio anti-Stokes la molécula de analito pierde energía y la radiación emitida tiene mayor energía que la radiación incidente. La pérdida o ganancia de energía de la radiación incidente es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles de energía vibratoria. La diferencia de energía depende de la masa de los núcleos y la fuerza del enlace entre los átomos involucrados en el movimiento vibratorio. La emisión de Stokes es mucho más favorecida que la anti-Stokes y, por tanto, el cambio de Stokes es más intenso [120].

3.7.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) proporciona información sobre la forma y tamaño de las partículas en la muestra de estudio, así como composición química, estados de oxidación y cristalinidad, desde niveles de micras hasta sub-Angstrom. Esta técnica emplea electrones con una energía de 100-400 keV [121]. Para su análisis las muestras solidas se dispersan en una solución con agua y n-propanol, las gotas del líquido sobrenadante se depositan en una rejilla holey de cobre con carbono (malla 300).

Los componentes principales de un microscopio son el sistema óptico, alto voltaje, fuente de electrones, vacío en la columna, refrigeración, sistema electrónico y detectores. La Fig. 10-a muestra el esquema de las lentes electromagnéticas: sistema de iluminación, formación de imagen (lente objetiva) y sistema de magnificación [122].

Cuando incide el haz sobre la muestra produce una serie de fenómenos electromagnéticos (señales como: fotones, rayos X característicos, electrones con pérdida de energía, etc.) que proporcionan toda una gama de parámetros físicos y fisicoquímicos acerca el material bajo análisis [123], las principales interacciones del haz de electrones incidentes con la muestra se describen en la Fig. 10-b. Una parte de los electrones incidentes ioniza los átomos de la muestra y otra se dispersa. Estos electrones son recogidos por los diversos detectores del MET y las imágenes son generadas.

Es importante tener siempre presente que los resultados obtenidos mediante este tipo de análisis corresponden a la zona de interacción y sus vecindades cercanas, ya que los que interactúan con la muestra lo hacen a nivel atómico [122].

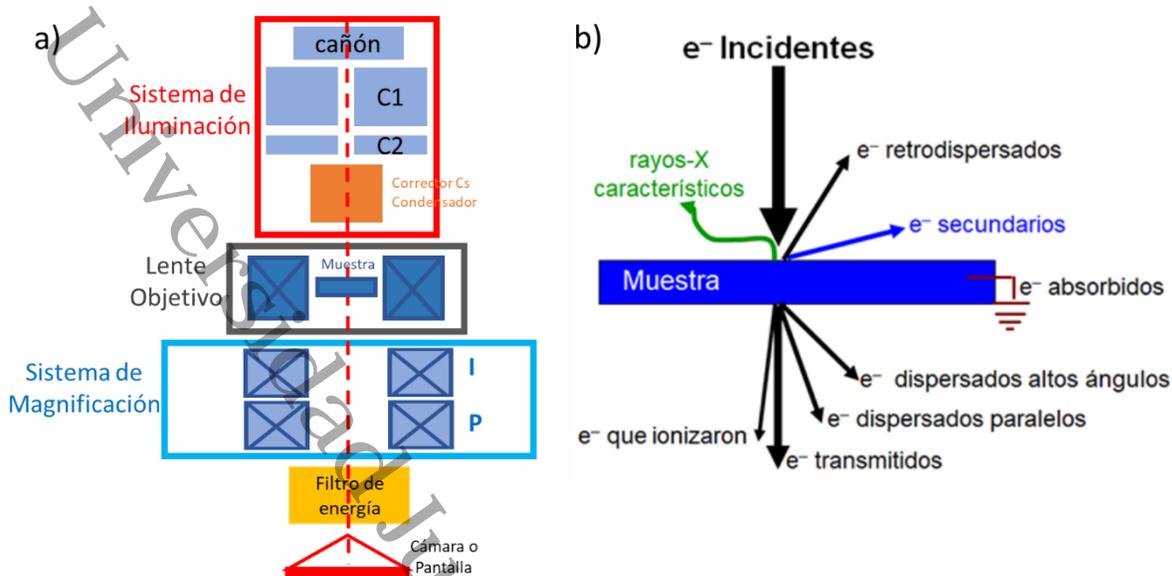


Fig. 10. a) Esquema general del MET: sistema de iluminación, objetivo y magnificación. b) Principales señales debido a la interacción del haz de electrones con la muestra, en color negro se representan los e^- provenientes del cañón y en azul los de la muestra. La onda electromagnética generada por la transición de e^- se señala en color verde [103].

3.7.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica que nos permite la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Con esta técnica se interactúa con la muestra a una profundidad de $1 \mu\text{m}$, haciendo incidir sobre un material sólido un haz fino de electrones, con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV [124].

Un microscopio electrónico de barrido funciona a partir de un haz de electrones producidos por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de haxaboruro de lantano o un cañón de emisión de campo FEG (Field Emission Gun), por sus siglas en inglés [125], al igual que el MET.

Para enfocar el haz de electrones incidente sobre la muestra, las bobinas se ajustan mediante cambios en el voltaje, provocando fluctuaciones en la velocidad con la que los electrones entran en contacto con la superficie de la muestra. Los electrones acelerados en un microscopio electrónico de barrido transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por interacciones electrón-

muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra sólida. El análisis mediante SEM se considera “no destructivo” [126].

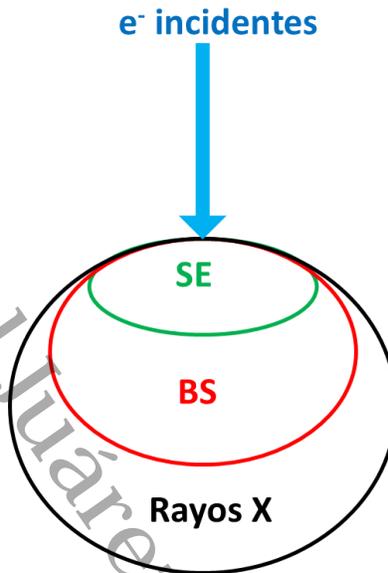


Fig. 11. Ilustración de las regiones desde las que se detectan las diversas señales cuando los electrones interactúan con la muestra [108].

En la Fig. 11 se muestran las regiones a las cuales pertenecen las señales recogidas por detectores en un MEB. Los electrones secundarios (SE) son electrones de superficie, provenientes de dispersiones inelásticas y de baja energía por lo que son muy poco profundos, pero muy útiles para obtener características de la superf

ficie de la muestra, por eso son los utilizados en este tipo de caracterización. Por otro lado, los electrones retrodispersados no se forma en la superficie de la muestra, alguno rebotará directamente en la superficie, algunos serán absorbidos (BS) por lo que no vuelven a salir, entonces emiten rayos [127].

3.7.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (UV-Vis) es la medida de la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra o después de la reflexión de una superficie de muestra. Las mediciones de absorción pueden ser a una sola longitud de onda o sobre un intervalo espectral extendido [128]. Esta técnica se conoce usualmente como una

técnica única (UV-vis), ya que la absorción de luz UV y / o luz visible está asociada con los mismos procesos físicos y químicos.

La absorbancia UV-vis implica transiciones electrónicas, y como muchos compuestos absorben la luz UV o visible, es ampliamente aplicable en el análisis químico. Las muestras de fase líquida y sólida exhiben picos de absorbancia amplios, sin características, y, por lo tanto, la absorbancia UV-vis no es generalmente muy útil para fines de identificación; sin embargo, es muy utilizado para mediciones cuantitativas [129].

La espectroscopia UV-vis se utiliza para la detección de grupos funcionales, detección de impurezas, análisis cualitativo, análisis cuantitativo, ayuda a mostrar la relación entre diferentes grupos, es útil para detectar la conjugación de los compuestos. El rango de longitud de onda de la radiación ultravioleta comienza en el extremo azul de la luz visible (4000 Å) y termina en 2000 Å. Los espectros de absorción ultravioleta surgen de la transición de electrones en una molécula de un nivel inferior a un nivel superior [130].

La ley de Lambert-Beer, nos ofrece información cuantitativa de cómo la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa en un medio que contiene un analito absorbente, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en el medio que contiene el analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor [127].

La relación entre las intensidades medidas y la concentración se expresa en la ley de Lambert Beer:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cl \quad (11)$$

3.7.6. Fisisorción de Nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica utilizada para conocer la textura de los sólidos, mediante la cuantificación del área superficial, volumen total de poros y distribución de tamaño de poro. El análisis es realizado a una temperatura de 77 K, mediante el incremento de la presión relativa, la cantidad de moléculas de N₂ adsorbidas en el sólido incrementa.

Las fuerzas de atracción o repulsión que existen entre el sólido y las moléculas de N₂ son las responsables de la adsorción del gas en el material. En el fenómeno de fisisorción, tales fuerzas están por debajo de 15 kJ/mol, es decir, son fuerzas débiles entonces las moléculas pueden ser fácilmente removidas mediante la disminución de presión en el sistema o aumentando la temperatura.

Con base a la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por siglas en inglés) las isothermas y los ciclos de histéresis se clasifican de la siguiente manera como se muestra en la Fig. 12 [131], [132].

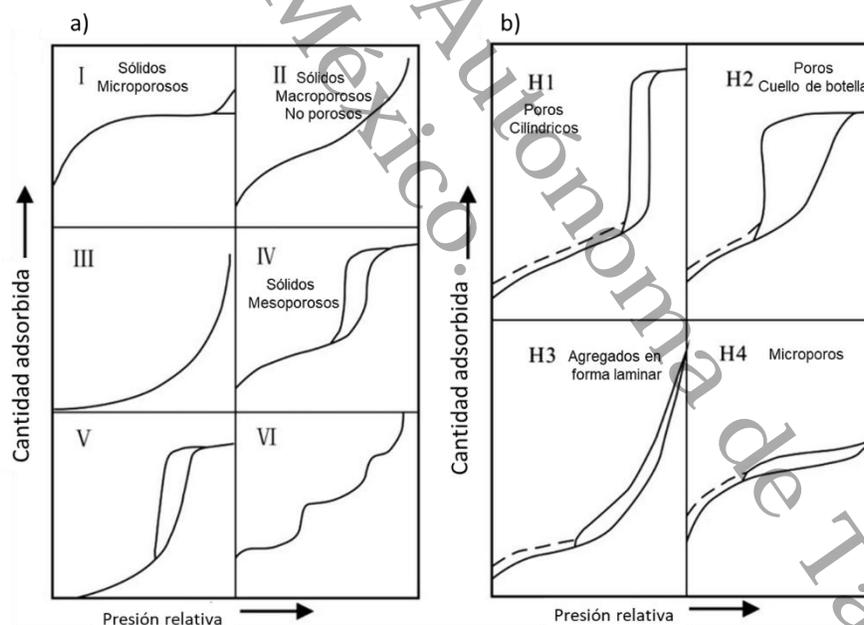


Fig. 12. Clasificación de la IUPAC de los a) tipos de isothermas de adsorción y b) ciclos de histéresis.

Diversos modelos se han establecido para estimar el área superficial específica de diferentes tipos de sólidos, sin embargo, el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento

más utilizado, probablemente por las simplificaciones excesivas del modelo. La ecuación del modelo BET en su lineal está dada por [131]:

$$\frac{P}{q_a(P_0 - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} P/P_0 \quad (12)$$

Donde q_a es la cantidad de gas adsorbido a una presión, P , específica, q_m es la cantidad de gas requerido para producir una monocapa, P_0 es la presión de saturación y C es la constante asociada con la energía de adsorción.

$$\text{pendiente} = \frac{C - 1}{q_m C} \quad (13)$$

$$\text{intercepción} = \frac{1}{q_m C} \quad (14)$$

Capítulo IV. Partículas de ZnO con morfología dependiente del pH

En este capítulo se detalla el procedimiento de obtención del ZnO nanoestructurado mediante síntesis asistida por microondas, empleando acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), hidróxido de sodio ($NaOH$) e hidróxido de potasio (KOH), los cuales fungieron como agentes estabilizadores del pH de la solución de reacción.

Se analizaron las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las nanopartículas de ZnO, así como el desempeño fotocatalítico de las nanoestructuras frente al MB, RhB y 4-NP, los resultados se presentan a continuación.

4.1. Experimental

Las partículas de ZnO se obtuvieron mediante síntesis asistida por microondas, empleando un equipo Multiwave PRO de Anton Paar basándonos en las metodologías reportadas [70], [133], [134] variando parámetros de potencia, tiempo reacción y temperatura.

Los reactivos empleados se utilizaron sin ninguna purificación adicional. Los precursores empleados en este trabajo fueron acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma Aldrich), hidróxido de sodio ($NaOH$, Merck), e hidróxido de potasio (KOH CIVEQ), etanol absoluto (C_2H_5OH , JT Baker) y agua desionizada. Todos los reactivos empleados en los experimentos realizados son de grado analítico y se usaron sin ninguna purificación adicional.

En la Fig. 13 se muestra un esquema de la metodología de síntesis. En un proceso típico de síntesis, se preparó una solución de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ con una concentración de 0.4M en un volumen de 50 ml de C_2H_5OH y cierta cantidad de H_2O , la cual se mantuvo en agitación ultrasónica por 10 minutos, el pH del medio de reacción fue 5, esta muestra fue etiquetada como 5Z. Posteriormente, la solución fue colocada en el reactor Multiwave PRO de Anton Paar a 400 W por 10 minutos.

Cuando el proceso finalizó, se procedió a eliminar el sobrenadante y el producto obtenido se lavó con agua y acetona. Finalmente, la muestra se secó a 80°C por 12 horas.

Se realizaron dos series de experimentos para la variación del pH de la solución precursora, en la primera se empleó $NaOH$ y en la segunda KOH , ambos con una concentración 4 M.

Para obtener las muestras con pH de 7, 8, 10 y 12, se adicionaron *NaOH* y *KOH* durante la síntesis, hasta alcanzar los valores de pH deseados. Las muestras con *NaOH* fueron etiquetadas como 7Na, 8Na, 10Na y 12Na, y aquellas con *KOH* se etiquetaron como 7K, 8K, 10K y 12K para valores de pH 7, 8, 10 y 12, respectivamente.

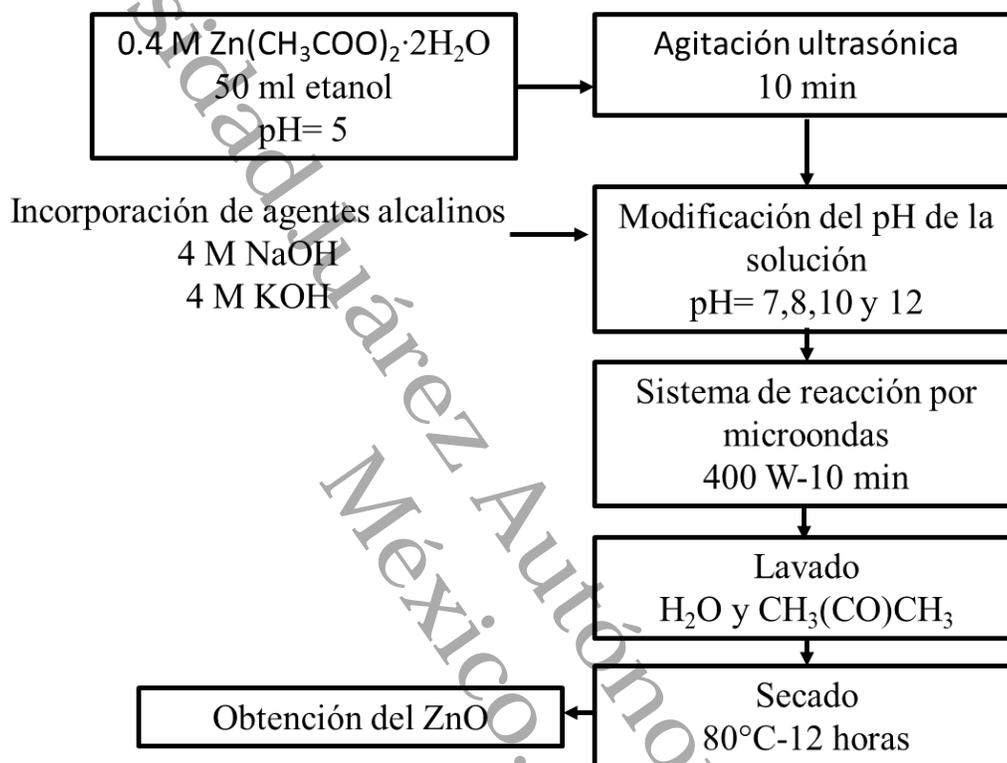


Fig. 13. Metodología para la obtención de ZnO mediante síntesis asistida por microondas

Las fuentes de Zn^{2+} como las de OH^- tienen un papel importante en las propiedades finales (ópticas, morfológicas y estructurales) de los fotocatalizadores, debido a su naturaleza y procesos de producción, sin embargo, queda mucho por aclarar [135]–[138].

Las muestras obtenidas se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Rigaku Smartlab ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.544 \text{ \AA}$). Los patrones se registraron con una velocidad de exploración de $4.0^\circ/60.0 \text{ s}$. El análisis morfológico de las nanoestructuras se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, JEOL InTouch Scope). Los espectros Raman de las muestras se adquirieron a temperatura ambiente en un espectrómetro micro-Raman HORIBA Scientific (Xplora

PLUS). Se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU Fourier (FTIR IRAffinity-1S) para obtener los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras en el rango de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Para las mediciones de FTIR, las muestras de polvo se granularon con KBr seco (grado FT IR, Sigma Aldrich). El análisis del área de superficie de las muestras se realizó en un analizador BELL Mini-II a temperatura de nitrógeno líquido. Antes de registrar las isotermas de adsorción-desorción, las muestras se desgasificaron a 200°C durante 3 horas al vacío. Los espectros de absorción óptica de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV 2600.

Se utilizaron soluciones acuosas de azul de metileno (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$, 98.5%, CIVEQ), rodamina B (RhB, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) y 4-nitrofenol (4-NP, $O_2NC_6H_4OH$, 99%, Sigma Aldrich) (10 ppm) para evaluar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO. Para la evaluación fotocatalítica, se añadieron 24 mg del catalizador a 80 ml de solución de para los colorantes, para el 4-NP se utilizó 32 mg de catalizador y 100 ml de solución contaminante. Antes de la irradiación, la solución se mantuvo bajo agitación ultrasónica durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y las moléculas contaminantes. La lámpara utilizada en los experimentos es una bombilla de luz UVA, también conocida como luz negra, que emite una longitud de onda entre 400-320 nm, con un promedio aproximado de 365 nm. Cabe señalar que la lámpara utilizada es de 30 W de potencia, la cual fue colocada en la parte superior del reactor de vidrio a 10 cm por encima del nivel del líquido. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo durante 240 min. Para medir los cambios en la concentración de la solución, se tomaron alícuotas ($\sim 5\text{ ml}$) de la mezcla de reacción cada 30 min y se centrifugaron (2500 rpm, 20 min) para separar el fotocatalizador de la suspensión. Se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV 2600 para monitorear los cambios de absorbancia en las bandas principales de MB, RhB y 4-NP, ubicadas en 664, 554 y 319 nm, respectivamente.

4.2. Resultados y Discusión

4.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se empleó con la finalidad de conocer la estructura cristalina de las muestras de ZnO sintetizadas a diferentes pH's. En la Fig. 14 se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas empleando a) NaOH y b) KOH como reguladores del pH, los datos fueron comparados con la tarjeta JCPDS 36-1451, todas las muestras se pueden indexar a la estructura wurtzita hexagonal, la cual se caracteriza por presentar 3 picos localizados en el intervalo $2\theta=32-37^\circ$ [139].

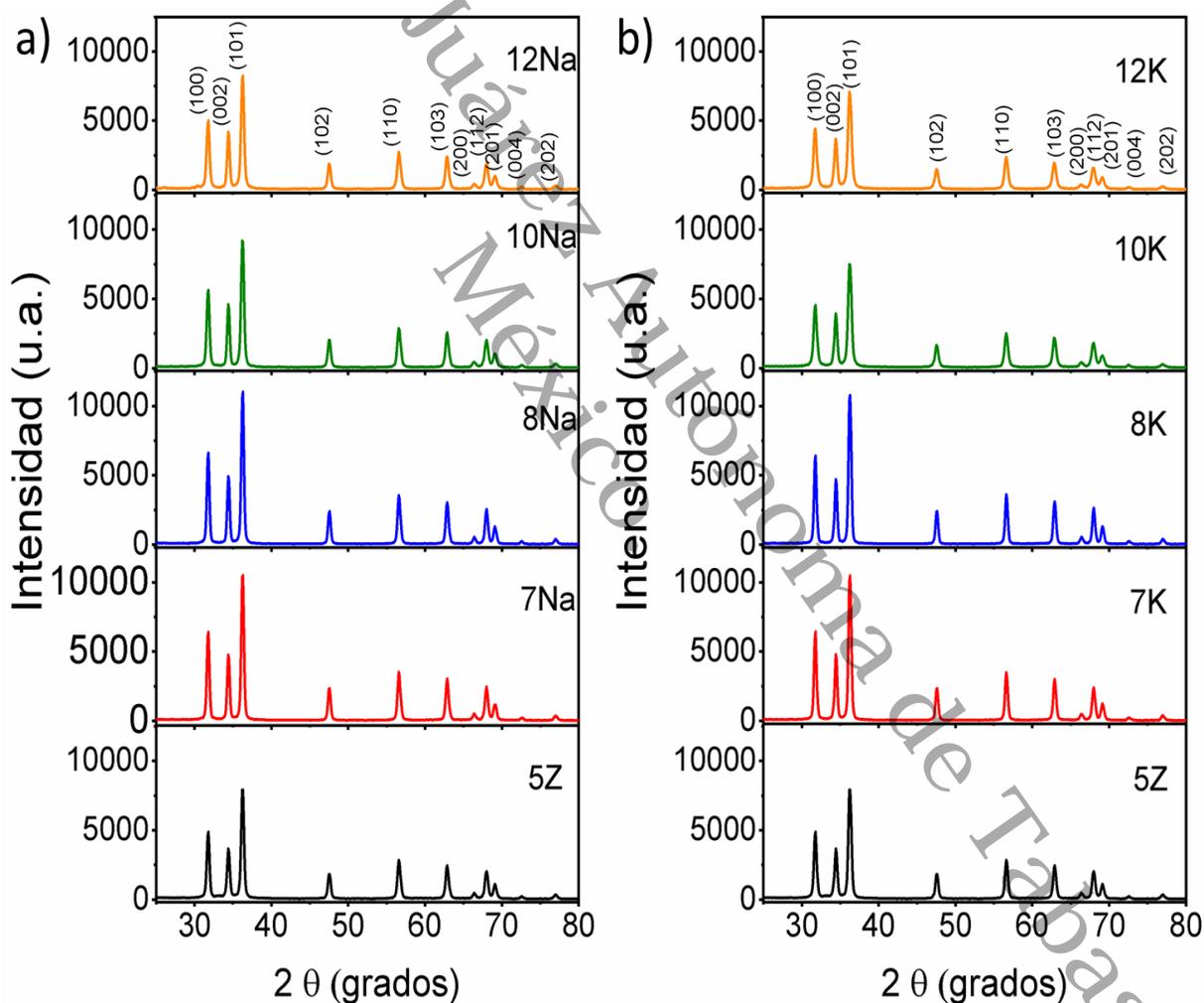


Fig. 14. Patrones de difracción de rayos X de las partículas de ZnO empleando a) NaOH y b) KOH para modificar el pH del medio de reacción

No se observan señales adicionales a los planos identificados lo cual indica una alta pureza para todas las muestras sintetizadas. Sin embargo, es posible observar cambios en las intensidades de los picos, así como en el ancho de cada uno de ellos (Fig. 15).

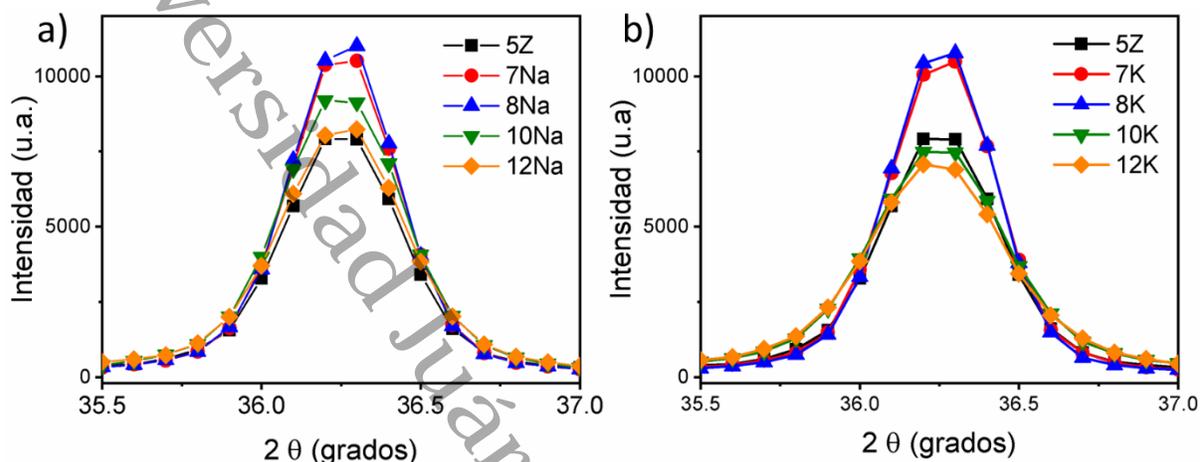


Fig. 15. Plano de difracción 101 de las partículas de ZnO sintetizadas con diferentes pH, empleando a) NaOH y b) KOH. Se observan cambios en la intensidad y el ancho del pico asociados con variaciones en el tamaño del cristalito y la tensión

Las variaciones en la intensidad y en el ancho de los picos de difracción se pueden asociar a cambios en el tamaño de cristalito y en la tensión [140]. En particular, las variaciones en el ancho del pico de difracción indican cambios en la tensión de la estructura [141]. Se utilizó el modelo de deformación uniforme (UDM) del análisis Williamson-Hall, para estimar la deformación en la red causada por la variación del pH en la solución precursora. El modelo UDM considera [142]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (15)$$

Donde K es un factor de forma (0.9) y ϵ es el microestres. A través de un ajuste lineal de la gráfica de $\beta \cos \theta$ vs $4 \sin \theta$ de los picos de difracción podemos conocer la pendiente y la intersección en el eje de las ordenadas que representan la deformación y el tamaño de cristalito, respectivamente (Fig. 16) [143], en la Tabla 3 se resumen los datos obtenidos.

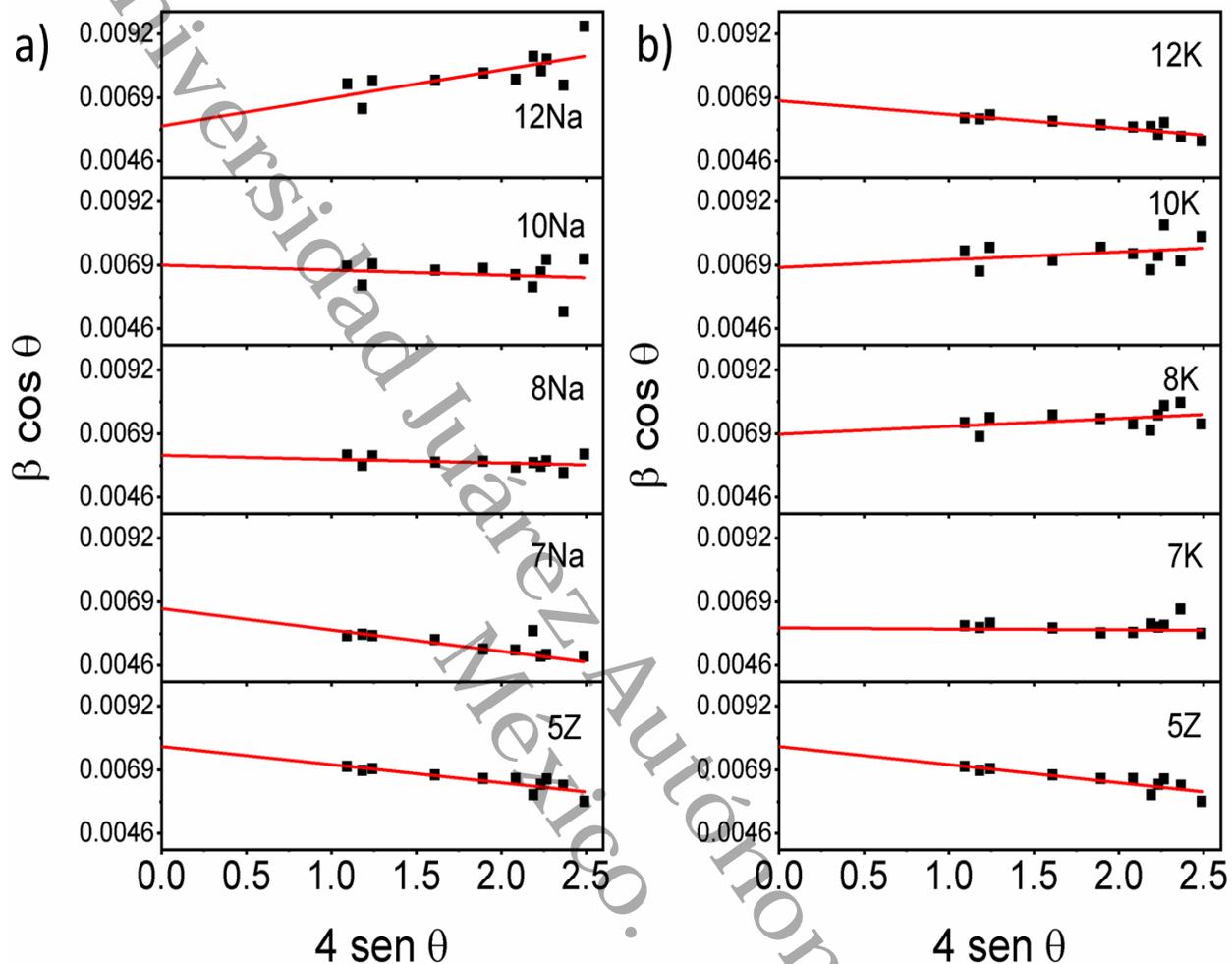


Fig. 16. Análisis W-H de las partículas de ZnO utilizando el modelo UDM. Ajuste lineal de los datos, la tensión se extrae de la pendiente y el tamaño de cristalito se obtiene empleando la intersección con el eje de las ordenadas, cuando se empleó a) NaOH y b) KOH.

Para analizar la distorsión de la red a medida que la solución precursora pasa de ácida a básica, se calcularon los parámetros de red de acuerdo a las siguientes fórmulas [144]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad (16)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (17)$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X empleada ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.544 \text{ \AA}$), los resultados y ajustes realizados (ajustes polinomiales de tercer orden) se muestran en la Fig. 17. En la sección de anexos se presentan las funciones que se acoplan a cada uno de los ajustes presentados.

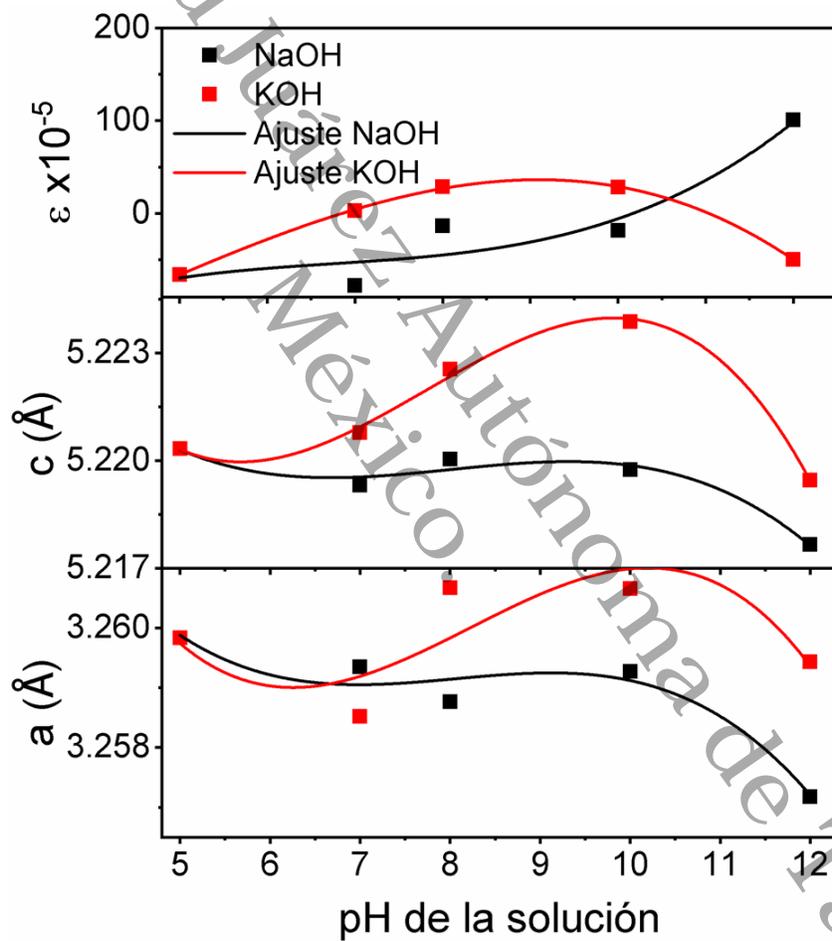


Fig. 17. Parámetros de red y tensión de las partículas de ZnO.

Cuando se utilizó NaOH como controlador de pH, los parámetros de la red a y c varían de manera compleja con una clara contracción de la red en el eje a y una expansión de la red en el eje c cerca de un pH de 8.5, que está cerca del punto isoeléctrico de ZnO [145]. Por otro

lado, para el KOH, después de una contracción inicial de la red tanto a lo largo de a y c , los valores de las constantes de la red aumentaron, alcanzando un pH máximo cercano a 9.5, lo que indica una expansión de la red a lo largo de los ejes a y c .

Los cambios observados en las constantes de la red y la deformación de la red podrían estar asociados con el cambio en el pH de la reacción, así como con la fuente de iones hidroxilo utilizados en el proceso de síntesis, ya que el tipo de base utilizada tiene efectos significativos sobre la cristalinidad y los defectos estructurales de las partículas de ZnO [136], [138], [146].

Como puede verse, los valores más bajos de a y c se obtuvieron usando NaOH como agente controlador de pH, y los más altos con KOH; estas variaciones pueden explicarse por la teoría de Ralph Pearson de ácidos y bases duros. Los iones hidroxilos son una base dura y prefieren la unión de un ácido duro (cuanto más pequeños son los iones, más duros) y la dureza del ácido se reduce $Li > Na > K > Rb > Cs$. Por lo tanto, la hidrólisis de Zn en solución de KOH es más rápida que la de NaOH y su tasa de crecimiento de cristales es mayor [147].

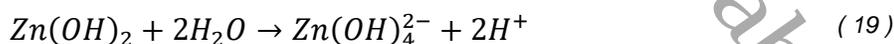
Además, de la Fig. 17 es posible observar que la tensión aumentó en la muestra 12Na y disminuye en 12K, a pesar de que los parámetros de red, a y c , exhiben un comportamiento similar. Este comportamiento está relacionado al cambio de tamaño y microestructura de las partículas, así como a la interacción de los iones Na y K en el aumento en la relación precursor-hidróxido de sodio (o potasio) [148].

Tabla 3. Parámetros estructurales estimados por XRD de las partículas de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH de reacción utilizando NaOH y KOH.

| Muestra | Tamaño promedio de cristalito (nm) | Tensión ($\times 10^{-5}$) | Parámetros de red (Å) | |
|---------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------|----------|
| | | | <i>a</i> | <i>c</i> |
| 5Z | 18 | -65.9305 | 3.25984 | 5.22034 |
| 7Na | 21 | -77.5847 | 3.25935 | 5.21931 |
| 8Na | 23 | -13.428 | 3.25877 | 5.22004 |
| 10Na | 20 | -18.1484 | 3.25927 | 5.21975 |
| 12Na | 24 | 101 | 3.25718 | 5.21765 |
| 7K | 23 | 3.00035 | 3.25852 | 5.22078 |
| 8K | 20 | 28.6203 | 3.26067 | 5.22254 |
| 10K | 20 | 28.3554 | 3.26065 | 5.22387 |
| 12K | 20 | -49.5924 | 3.25944 | 5.21945 |

Resultados similares fueron reportados por Abdelouhab et al. [149] donde indican que la naturaleza del precursor de la fuente de iones de zinc y el hidróxido alcalino utilizado no solo afectan la cristalinidad de la muestra sino también la morfología y el tamaño de las partículas. Uekawa y colaboradores [150] informaron que la interacción entre cationes en hidróxido de metal alcalino, iones $Zn(OH)_4^{2-}$ y moléculas de agua afectan el proceso de crecimiento de los cristales de óxido de zinc. Con el aumento del pH del medio de reacción, el tamaño medio de cristalito de las partículas de ZnO cambia (Tabla 3).

El posible crecimiento de las partículas de ZnO se describe mediante las siguientes reacciones químicas [147], [151]:



En este trabajo, el KOH también se utilizó como fuente de iones hidroxilo, por lo que se llevaría a cabo un proceso similar al anterior.

4.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas por microondas se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Fig. 18 se muestran imágenes típicas de SEM de las muestras. Como puede verse, la muestra 5Z consta de partículas nanométricas de forma semiesférica. Las partículas de ZnO sintetizadas en la solución de reacción $\text{pH} = 7$ con adición de NaOH (muestra 7Na) contenían partículas un poco más grandes de forma semiesférica, con facetas cristalinas prominentes. La forma de las partículas cambió de semiesférica a en forma de varilla para la muestra 8Na. En la muestra 10Na las partículas adquieren formas un poco más pequeñas y no uniformes. Finalmente, para pH de reacción 12, la forma de las partículas obtenidas es similar a un disco.

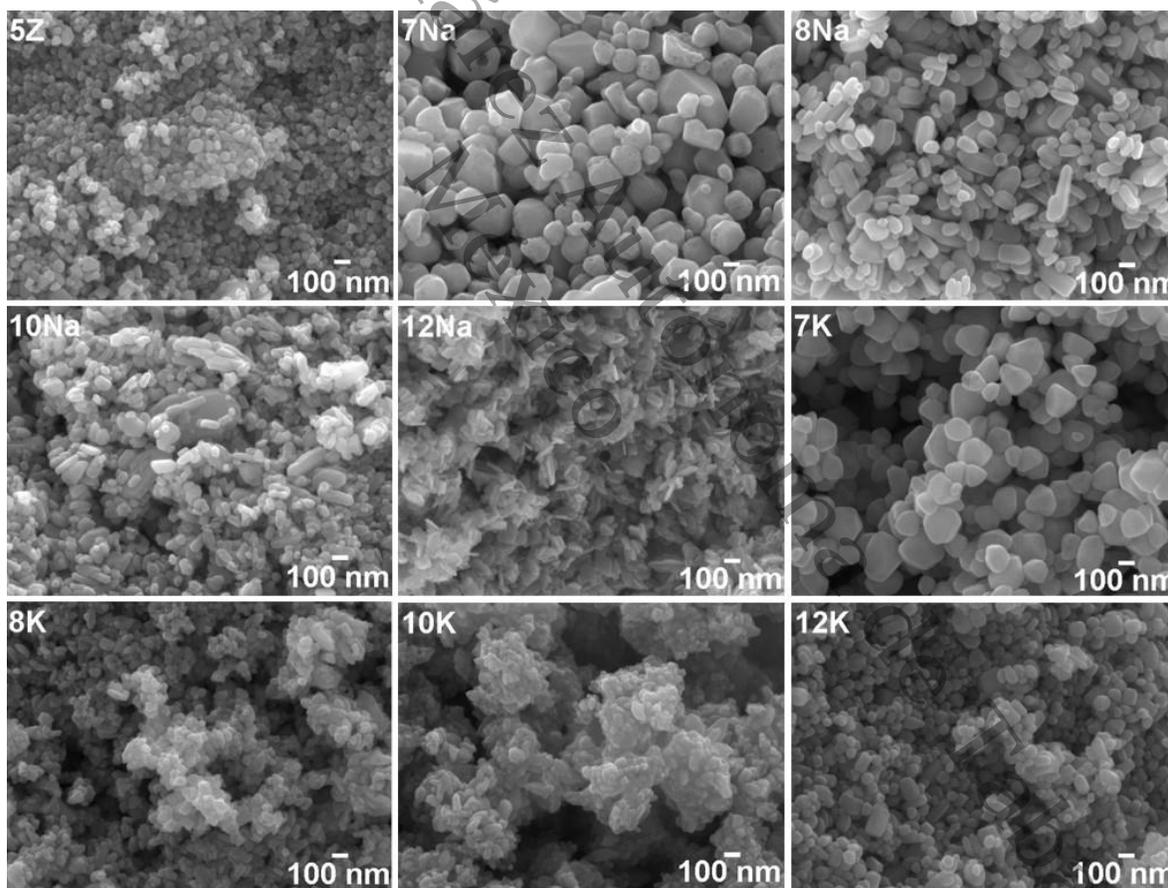


Fig. 18. Micrografías SEM de las partículas de ZnO sintetizadas con diferentes valores de pH .

Por otro lado, para las muestras sintetizadas usando KOH como agente controlador de pH , la muestra preparada a $\text{pH} = 7$ (muestra 7 K) reveló una morfología similar a la de la muestra

7Na con un tamaño medio ligeramente más grande. Sin embargo, para las muestras preparadas con un pH de solución más alto, es decir, muestras de 8 K, 10K y 12 K, el tamaño promedio de las partículas disminuyó gradualmente y la forma se volvió irregular (Fig. 19).

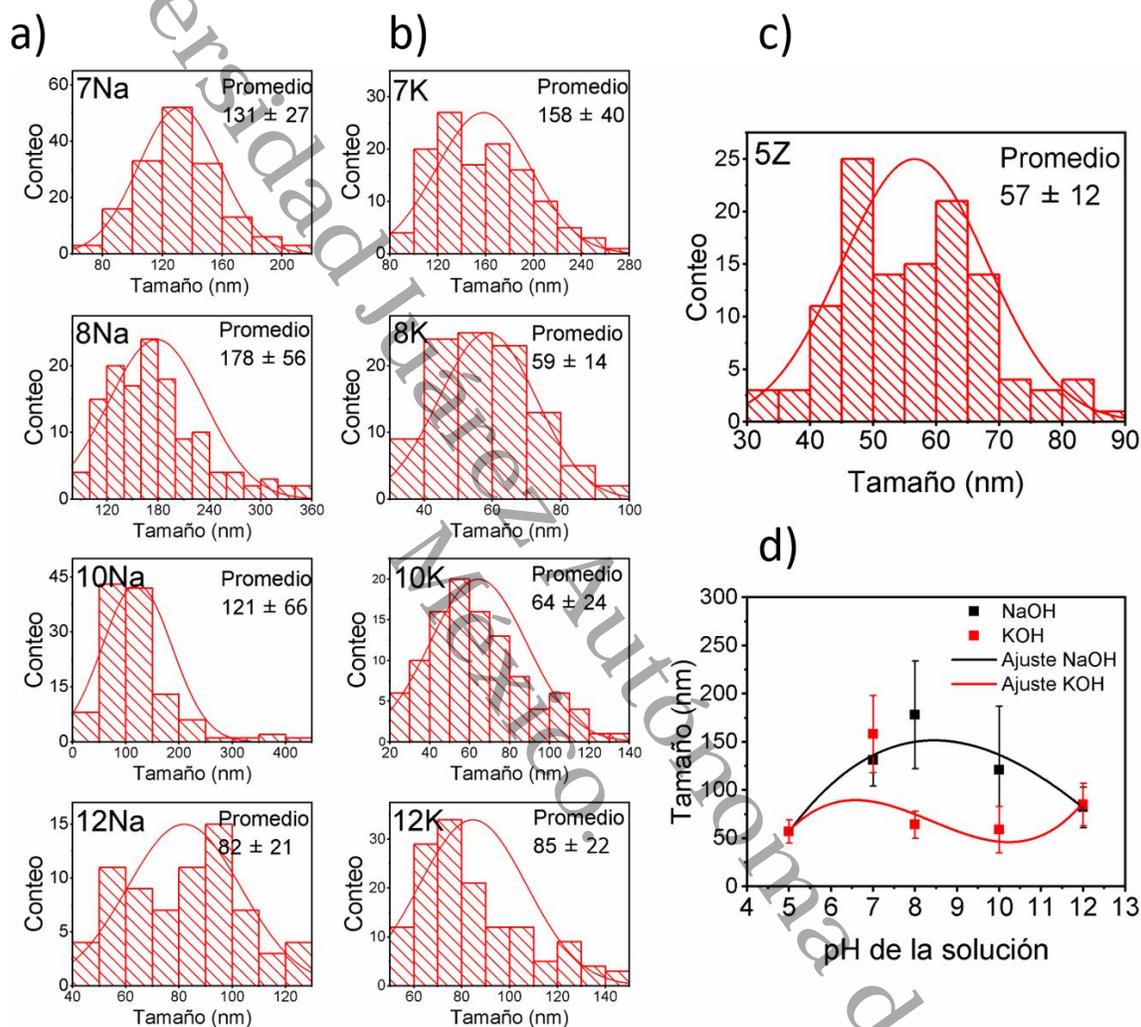


Fig. 19. Histogramas de distribución de tamaño y ajustes log-normales de las partículas en las muestras preparadas usando a) NaOH y b) KOH como agentes de control del pH; c) histograma de distribución de tamaño para las nanopartículas de ZnO en la muestra 5Z. d) Variación del tamaño medio de partícula con el pH de la solución para los dos agentes de control del pH.

Como puede verse en la Fig. 19-d, tanto para NaOH como para KOH, con el aumento del pH de la solución, el tamaño de partícula promedio aumentó hasta un cierto valor de pH y luego disminuyó. Mientras que, para NaOH, el tamaño de partícula promedio máximo fue para pH = 8, el tamaño de partícula máximo para KOH se obtuvo a pH = 7

Los cambios observados en el tamaño de cristalito y la morfología de las partículas de ZnO sintetizadas están relacionados con las variaciones en la relación molar Zn^{2+} y los iones OH^- en la solución de reacción [152], ya que la adición de NaOH y KOH tiene efectos significativos sobre la concentración de $Zn(OH)_2$ y $[ZnO(OH)_4]^{2-}$ presentes en el medio de reacción, que controla la nucleación y tasa de crecimiento de nanoestructuras de ZnO [153]. La variación de $Zn(OH)_2$ y $[ZnO(OH)_4]^{2-}$ en la mezcla de reacción también puede inducir deformación reticular, provocando deformaciones estructurales. Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican el papel del pH de reacción en el tamaño y morfología de las nanoestructuras de ZnO.

4.2.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Con la finalidad de confirmar la existencia de compuestos orgánicos y de especies inorgánicas en las muestras sintetizadas a diferentes valores de pH, todas las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia FTIR en el rango de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 20). La banda en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ está asociada a vibraciones de tensión -OH, que se debe probablemente al agua adsorbida en la superficie de las partículas [154]. Se exhiben dos bandas intensas localizadas alrededor de 1580 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico ($\nu_s\text{-COO}$) y estiramiento asimétrico ($\nu_{as}\text{-COO}$) que son característicos de los grupos acetatos [155]. Asimismo, es posible observar señales alrededor de $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ que están relacionadas con el grupo acetato [156], atribuibles a los precursores o la formación de subproductos de la reacción, ya sea como acetato de sodio o acetato de potasio [147].

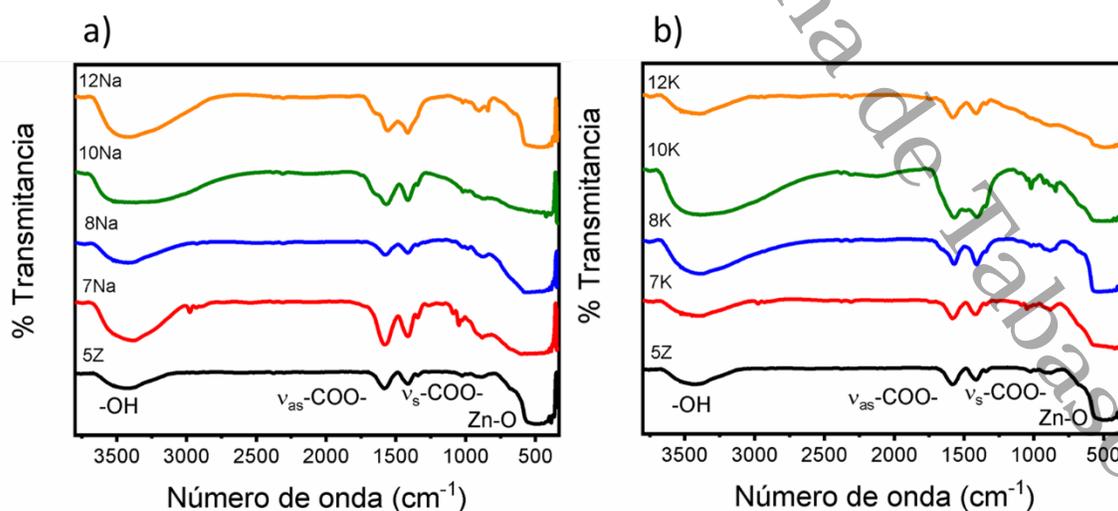


Fig. 20. Espectros FTIR a temperatura ambiente de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH de reacción, utilizando (a) NaOH y (b) KOH como agente controlador del pH

Las señales de estos grupos acetato no se eliminaron porque no se realizó tratamiento térmico en las muestras obtenidas. Estas especies que se encuentran en la superficie de los fotocatalizadores pueden afectar la interacción con el tinte y las moléculas de agua en el proceso de fotocatalisis. Finalmente, se puede observar la banda característica del enlace Zn-O localizada alrededor de $420\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, con lo cual se confirma la formación de partículas de ZnO a través del espectro FTIR [157].

4.2.4. Espectroscopía Raman

De acuerdo con la teoría de grupos la estructura wurtzita del ZnO (grupo espacial C_{6v}^4) posee 3 modos vibracionales activos en Raman, el A_1 , E_1 y el E_2 [158]. En la Fig. 21 se muestran los espectros Raman de las muestras sintetizadas con NaOH y KOH.

El pico más intenso para todas las muestras se localiza en 427 cm^{-1} el cual confirma la estructura cristalina de las partículas de ZnO y se está relacionado con el modo de vibración $2E_2$ (high) de los fonones ópticos no polares del ZnO [159]. Dos bandas menos intensas se observan alrededor de 313 y 380 cm^{-1} , las cuales se asocian a los fonones de limite cero $2E_2$ (low) y al modo transversal óptico de A_1 (TO), respectivamente [160]. El modo E_1 (LO) en 566 cm^{-1} está relacionado con las vacancias de oxígeno superficial del ZnO [161]. Además, todas las muestras presentan una señal $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ que indica la presencia del grupo acetato adsorbido [156], corroborando las observaciones en FTIR.

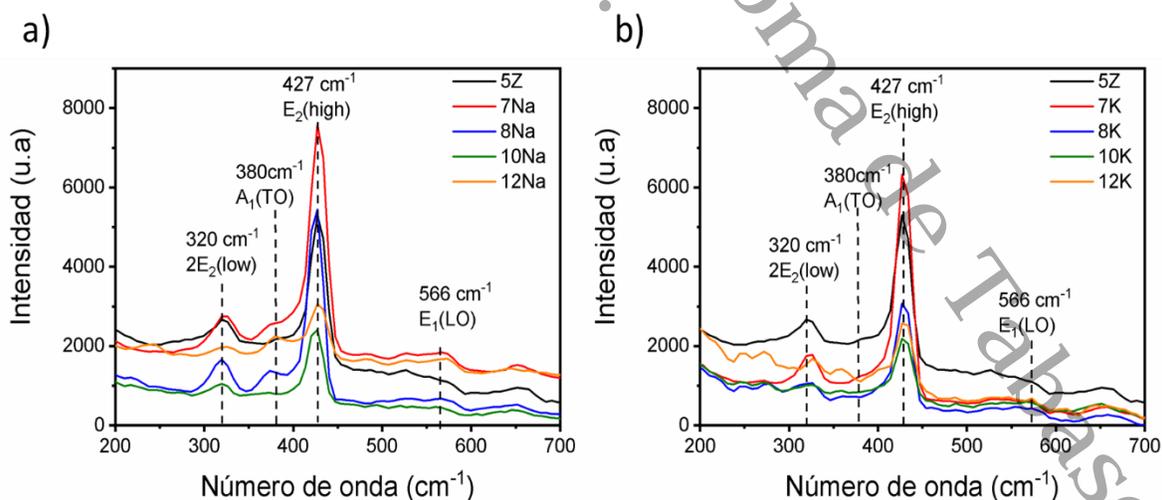


Fig. 21. Espectros Raman a temperatura ambiente de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas usando (a) NaOH y (b) KOH como agente controlador de pH.

La alta intensidad del modo E_2 junto con la débil señal de $E_1(LO)$ confirma que las muestras obtenidas poseen alta cristalinidad como lo indican los resultados de DRX [158].

4.2.5. Fisisorción de Nitrógeno

Para conocer el área superficial específica de las muestras sintetizadas con diferente pH, se empleó el método multipunto BET. La distribución de tamaño de poro se realizó empleando el método BJH (Barret, Joyner, Halenda) de la isoterma de adsorción. En la Fig. 22 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las partículas de ZnO sintetizadas por irradiación microondas. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la todas las muestras presentan isotermas de adsorción tipo IV con laso de histéresis H3, característicos de materiales mesoporosos [162], [163]. En los recuadros se presenta la distribución de tamaño de poro.

En la tabla 4 se detallan los datos específicos calculados para todas las muestras. La distribución de tamaño de poro exhibe un mayor rango de tamaño de poro para la muestra 5Z en comparación con las demás, lo que le permite una mayor área superficial específica. De la tabla 4 se observa que a medida que el pH de la solución precursora se aumentó, el área superficial específica disminuyó (de manera general), lo que se puede corroborar con las observaciones de SEM, donde las muestras con mayor valor de pH presentan aumento gradual de aglomerados [164].

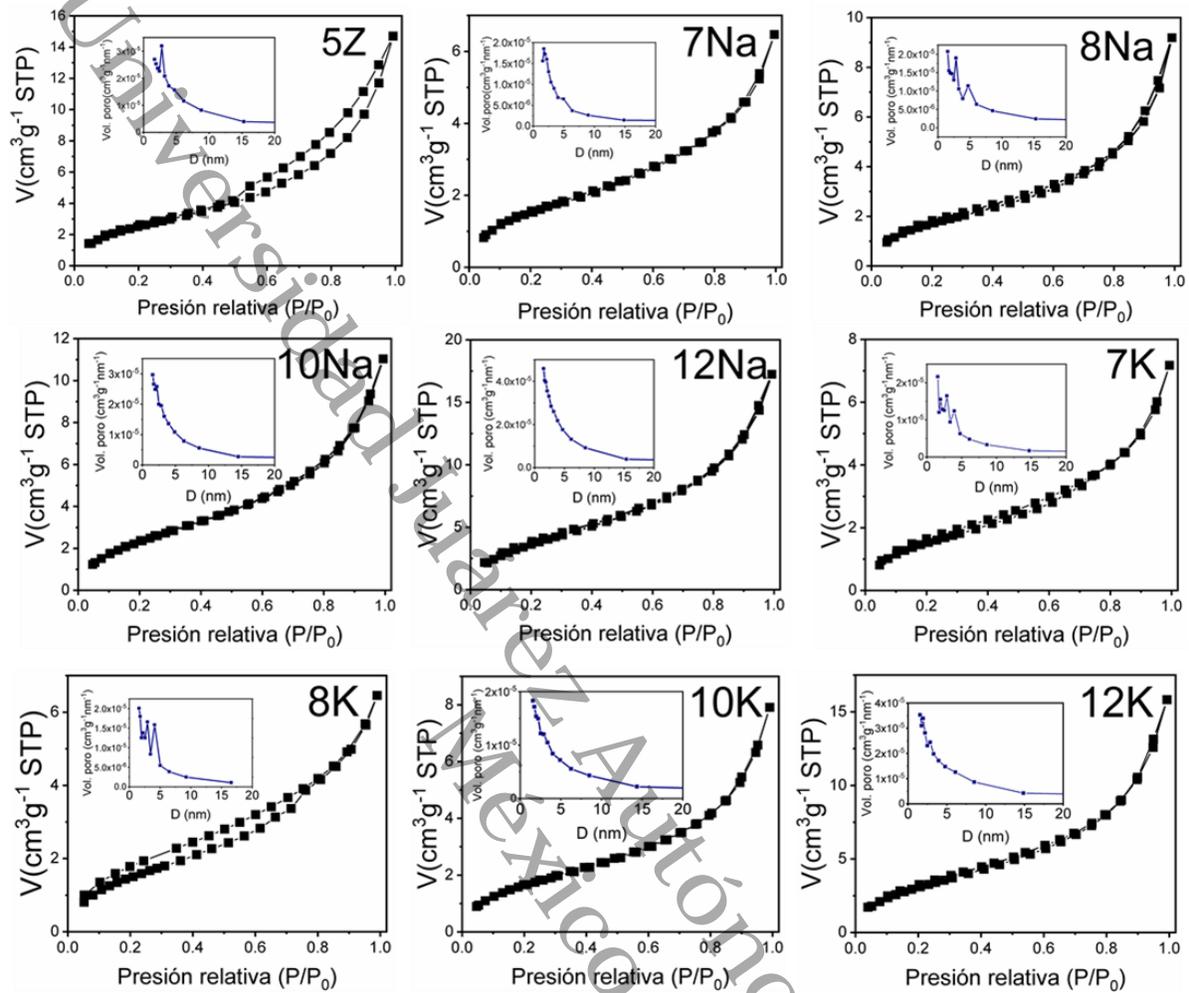


Fig. 22. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas usando NaOH y KOH como agente de control del pH, registradas a 77K. Recuadros: distribución del tamaño de poro.

Tabla 4. Propiedades texturales de las partículas de ZnO sintetizados con diferente pH empleando NaOH y KOH.

| Muestra | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | Tamaño de poro (nm) |
|---------|--|---------------------|
| 5Z | 9.95 | 2.75 |
| 7Na | 5.93 | 1.75 |
| 8Na | 6.72 | 1.55 |
| 10Na | 9.40 | 1.56 |
| 12Na | 14.56 | 1.52 |
| 7K | 5.94 | 1.57 |
| 8K | 5.96 | 1.56 |
| 10K | 6.44 | 1.56 |
| 12K | 12.11 | 1.56 |

4.2.6. Espectroscopia UV-Vis

La Fig. 23 muestra los espectros de absorción óptica de partículas de ZnO sintetizadas a usando NaOH y KOH como agentes de control del pH. Todas las muestras revelaron un borde de absorción nítido en la región UV (200-400 nm). Sin embargo, la muestra 5Z exhibió una absorción ligeramente mayor en la región visible, a diferencia de las otras muestras (recuadro). Los valores de energía de la banda prohibida para las muestras se estimaron extrapolando las porciones lineales de los espectros de absorbancia ($R \geq 0,998$), utilizando la relación [165]:

$$E_g = \frac{1239.84 \times m}{-b} \quad (21)$$

donde m y b corresponden a la pendiente y la intersección en el eje de ordenadas de los ajustes lineales, respectivamente. La muestra 5Z posee un valor de energía de banda prohibida de 3.16 eV, mientras que las muestras de 7Na, 8Na, 10Na y 12Na exhibieron su energía de banda prohibida como 3.19, 3.18, 3.17 y 3.17 eV, respectivamente. Las muestras preparadas con KOH, es decir, 7K, 8K, 10K y 12K revelaron sus valores de energía de banda prohibida 3.19, 3.18, 3.15 y 3.15 eV, respectivamente.

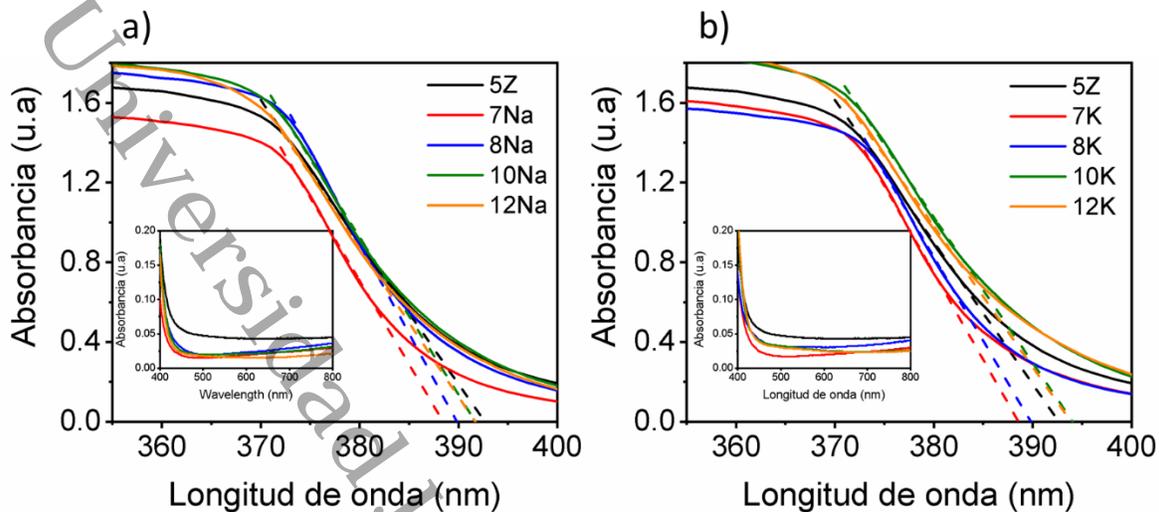


Fig. 23. Espectros de absorción óptica UV-Vis de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH utilizando (a) NaOH y (b) KOH.

4.2.7. Evaluación fotocatalítica: azul de metileno, rodamina B y 4-Nitrofenol

La eficiencia fotocatalítica de las partículas de ZnO fue evaluada empleando Azul de Metileno (MB) (10 ppm) y Rodamina B (RhB) (10 ppm), como moléculas modelo. Se empleó 80 ml de la solución y se añadió 24 mg de catalizador. Previo a la irradiación, la solución fue puesta en baño ultrasónico en oscuridad por 30 min, esto con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción.

La degradación fotocatalítica se llevó a cabo durante un periodo de 240 min, empleando una lámpara UV de 30 W de potencia, colocada 10 cm por encima del reactor. En periodos de 30 min una alícuota (5 ml aproximadamente) fue tomada de la solución y puesta en centrifugación, para separar las partículas de la solución, y así monitorear cambios en la intensidad de la absorbancia de la banda principal del MB y RhB, localizadas en 665 y 554 nm, respectivamente. La eficiencia de degradación se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$ED(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \quad (22)$$

Donde C_0 , A_0 corresponden a la concentración y absorbancia inicial del colorante, respectivamente. C_t , A_t son la concentración y la absorbancia del colorante al tiempo t , respectivamente [166], [167].

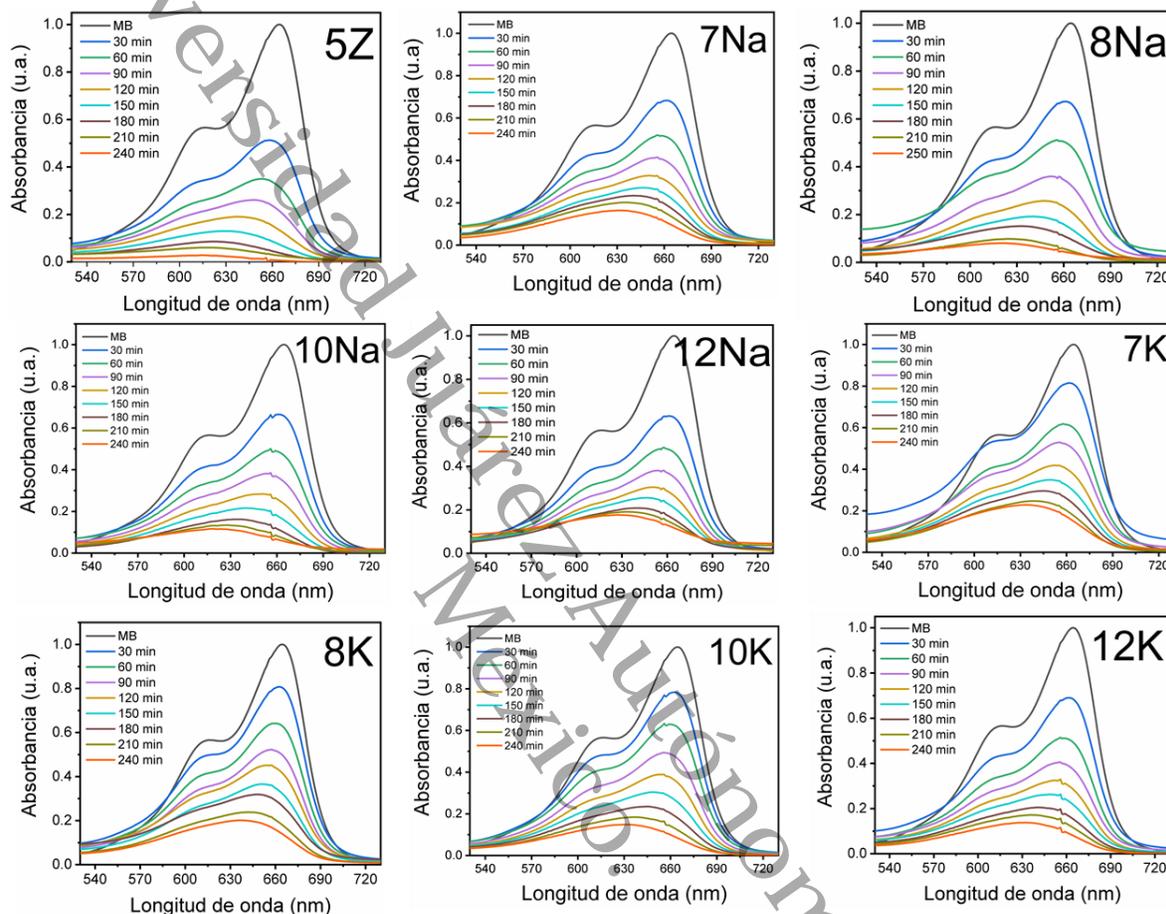


Fig. 24. Espectros de absorción de la solución de MB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por nanoestructuras de ZnO preparadas usando NaOH y KOH.

En la Fig. 24 y Fig. 25 se presentan los espectros de absorbancia para MB y RhB, respectivamente. Se puede observar que la intensidad de la banda principal para cada uno de ellos disminuye a medida que el tiempo de irradiación aumenta. Sin embargo, 5Z exhibe una mayor tasa de degradación para ambos colorantes (Fig. 26).

En el caso de MB, la eficiencia de degradación después de 240 min de irradiación fue la siguiente: 5Z (99%) > 8Na (96%) > 10Na (94%) > 12 K (92%) > 10 K (91%) > 7Na (90%) > 12Na (88%) > 8 K (86%) > 7 K (85%). Por otro lado, para RhB, las muestras presentaron la siguiente secuencia de degradación: 5Z (98%) > 8Na (93%) > 10Na (89%) > 7Na (85%) >

12Na (84%) > 10K (83%) > 12K (79%) > 7K (78%) > 8K (75%). Para los tintes probados (MB y RhB), las muestras de 7K y 8K revelaron el porcentaje más bajo de degradación. Atribuimos este comportamiento al hecho de que ambas muestras poseen un área superficial específica baja, además de sus valores de brecha de energía más altos entre las muestras de estudio.

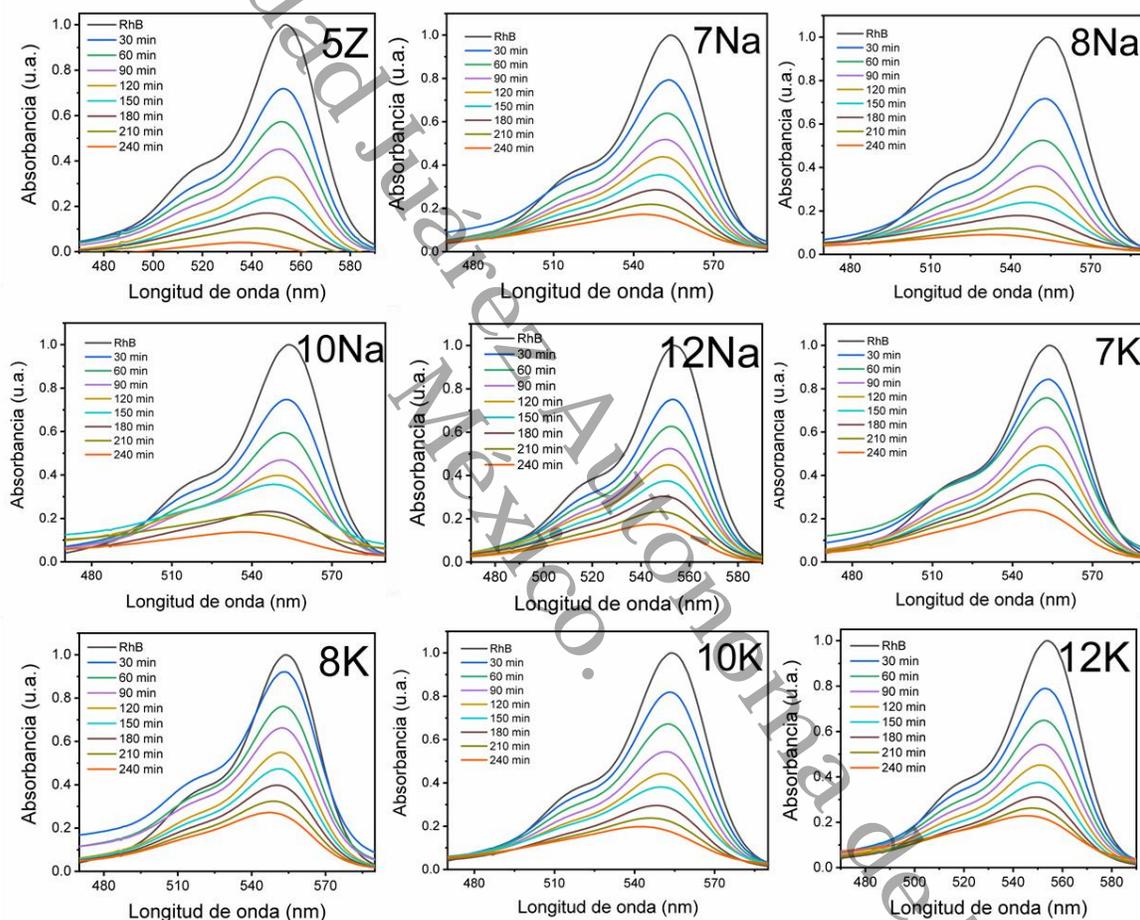


Fig. 25. Espectros de absorción de la solución de RhB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por nanoestructuras de ZnO preparadas usando NaOH y KOH.

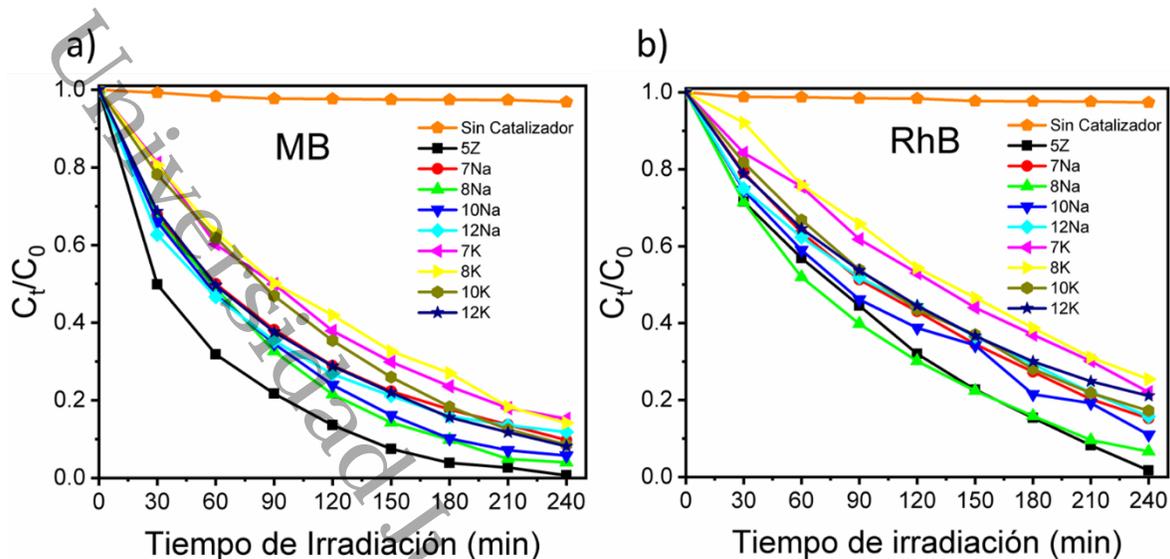


Fig. 26. Gráficas de (C/C_0) versus tiempo para nanoestructuras de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH usando NaOH y KOH, para la degradación de a) MB y b) RhB en diferentes intervalos de tiempo.

Se utilizó el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para calcular las constantes cinéticas de las muestras para la degradación fotocatalítica de MB y RhB. Para eso, utilizamos la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (23)$$

donde C_0 es la concentración inicial de colorante, C_t es la concentración de colorante en el tiempo t y k es la pseudo-constante de velocidad de primer orden. La Fig. 27 muestra gráficos de $\ln(C_0/C_t)$ frente al tiempo de los fotocatalizadores para la degradación de MB y RhB. Los ajustes lineales utilizados para la determinación de k valores (constantes de velocidad) tuvieron un buen ajuste a los puntos de datos ($R^2 \geq 0.994$) y los valores de las constantes de velocidad para las muestras se enumeran en la Tabla 5.

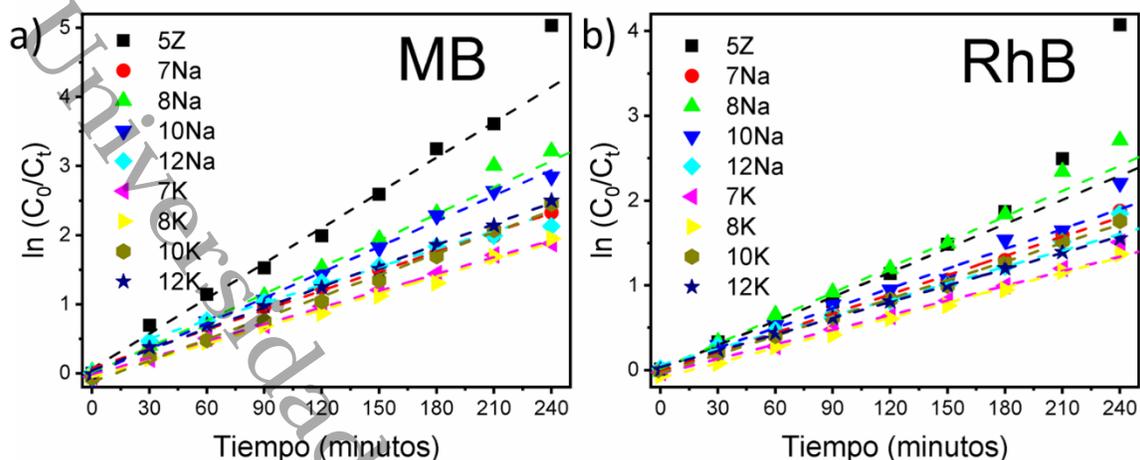


Fig. 27. Cinética de degradación para a) MB y b) RhB por las nanoestructuras de ZnO preparadas usando NaOH y KOH como agentes de control del pH.

Tabla 5. Resumen del rendimiento fotocatalítico de nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH de la mezcla de reacción. D corresponde al% de degradación y k corresponde a la constante cinética.

| Muestra | MB | | RhB | |
|---------|-----|---------------------------|-----|---------------------------|
| | % D | k (min^{-1}) | % D | k (min^{-1}) |
| 5Z | 99 | 17×10^{-3} | 98 | 9.5×10^{-3} |
| 7Na | 90 | 9.4×10^{-3} | 85 | 7.6×10^{-3} |
| 8Na | 96 | 12.8×10^{-3} | 93 | 11.1×10^{-3} |
| 10Na | 94 | 12.3×10^{-3} | 89 | 7.8×10^{-3} |
| 12Na | 88 | 8.6×10^{-3} | 84 | 6.7×10^{-3} |
| 7K | 85 | 8.1×10^{-3} | 78 | 6.1×10^{-3} |
| 8K | 86 | 8.1×10^{-3} | 75 | 5.9×10^{-3} |
| 10K | 91 | 10.3×10^{-3} | 83 | 7.3×10^{-3} |
| 12K | 92 | 10.1×10^{-3} | 79 | 6.4×10^{-3} |

A pesar de que las muestras 5Z, 8Na y 10K revelaron una alta actividad fotocatalítica, sus áreas de superficie específicas no son las más altas. Estos resultados demuestran que no solo el área específica de la superficie, sino también la concentración de sitios catalíticos activos en la superficie juega un papel importante en el desempeño fotocatalítico de las nanoestructuras de ZnO. Es decir, los sitios activos podrían estar relacionados con las

vacantes de oxígeno de la muestra 5Z, lo cual es posible ya que las condiciones de síntesis no son estequiométricas, y debido a la irradiación de microondas la nucleación y crecimiento de los cristales se realiza muy rápidamente favoreciendo el aumento de defectos estructurales. Estos defectos hacen que las partículas de ZnO sintetizadas en condiciones ácidas muestren un aumento de la absorbancia en la región visible.

El azul de metileno ha sido ampliamente utilizado como molécula modelo para verificar la eficiencia de las partículas de ZnO en el proceso fotocatalítico, esto ha permitido que se planteen los mecanismos de fragmentación de esta molécula contaminante durante el proceso fotocatalítico. En la Fig. 28 se presenta el posible mecanismo de fragmentación del MB, el cual ha sido publicado por el grupo investigación de Singh [168];, en el que de manera general se presenta que la molécula del MB se transforma en fragmentos de masa más pequeños ($m/z= 199, 305, 309, 324, 330$), mediante la adición de grupos hidroxilos o la eliminación de grupos $-CH_3$.

Con base a estos resultados, se evaluó la eficiencia de degradación de la muestra 5Z frente al 4-NP (18 ppm). En este caso se empleó 100 ml de la solución y se añadió 32 mg de catalizador, esta prueba se llevó a cabo de manera similar a la antes descrita, para el caso de los colorantes. Los cambios en la intensidad de la absorbancia de la banda principal del 4-NP se monitoreó con un espectrofotómetro UV-Vis.

En la Fig. 29-a) se presenta los espectros de absorción de la prueba de fotólisis realizada en este contaminante. Se puede observar que las señales se mantienen prácticamente sin cambios durante los 240 minutos de irradiación. Sin embargo, cuando el fotocatalizador entró en contacto con la solución se pudo apreciar un cambio en la coloración de esta, además, como se presenta en la Fig. 29-b), se observó la aparición de una banda localizada $\sim 400\text{nm}$, la cual está asociada al ion fenolato (4-NPh) [169]. Al iniciar el proceso fotocatalítico la intensidad de esta señal decrece, esto nos indica que 5Z promueve la descomposición de este contaminante, sin embargo, su desempeño no es óptimo. Esto último está relacionado con la ausencia del borohidruro de sodio ($NaBH_4$), el cual actúa como un agente reductor en el proceso de degradación de las moléculas de 4-NP a 4-AP [170].

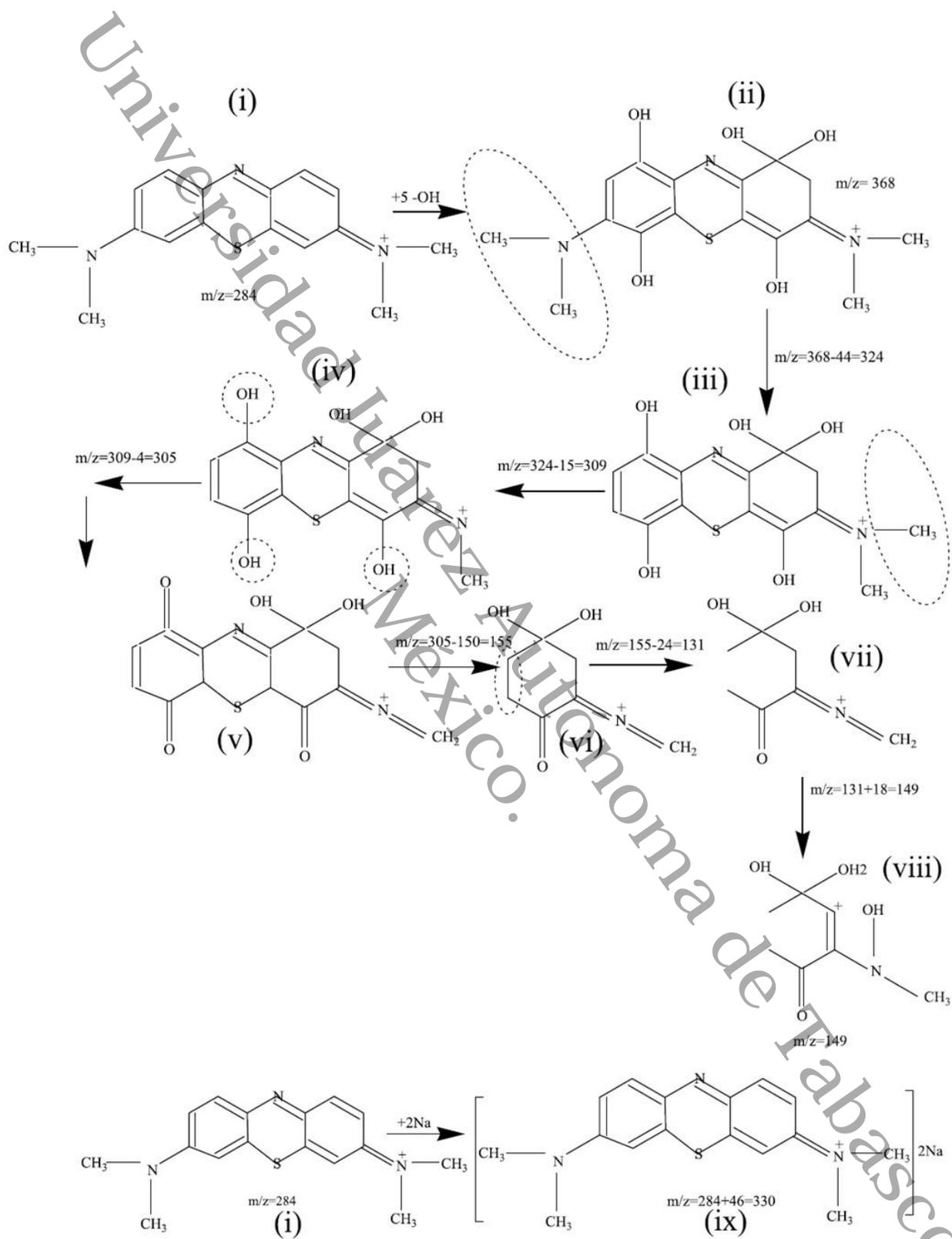


Fig. 28. Esquema propuesto para la fragmentación en masa de colorante con la interacción de partículas de ZnO [166].

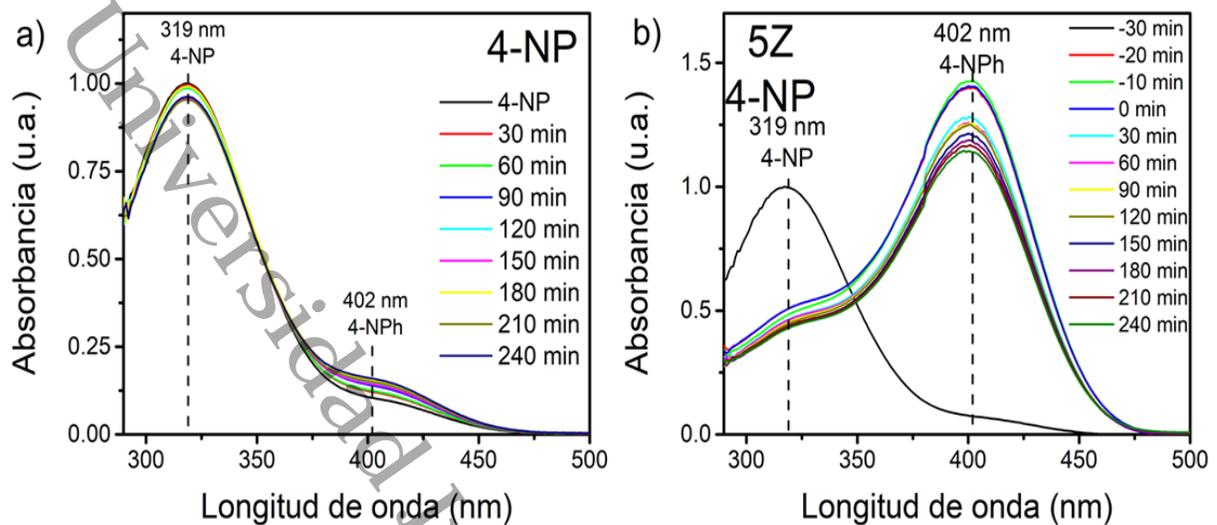


Fig. 29. Espectros de absorción UV-Vis de las pruebas a) Fotólisis del 4-NP y b) degradación de 4NP con 240 min de irradiación empleando 5Z como fotocatalizador.

A pesar de que las muestras 5Z, 8Na y 10K revelaron una alta actividad fotocatalítica, sus áreas de superficie específicas no son las más altas. Estos resultados demuestran que no solo el área específica de la superficie, sino también la concentración de sitios catalíticos activos en la superficie juega un papel importante en el desempeño fotocatalítico de las nanoestructuras de ZnO. Es decir, los sitios activos podrían estar relacionados con las vacantes de oxígeno de la muestra 5Z, lo cual es posible ya que las condiciones de síntesis no son estequiométricas, y debido a la irradiación de microondas la nucleación y crecimiento de los cristales se realiza muy rápidamente favoreciendo el aumento de defectos estructurales. Estos defectos hacen que las partículas de ZnO sintetizadas en condiciones ácidas muestren un aumento de la absorbancia en la región visible.

Además, se observó que la variación del pH de la reacción tiene un fuerte efecto sobre los parámetros de la red y la deformación de la red de los nanocristales de ZnO. Dependiendo de la naturaleza del agente de control del pH, las constantes de red y la microdeformación de la red de nanocristales de ZnO varían de maneras complejas. Al utilizar NaOH como agente de control del pH, los parámetros de la red a y c de la red hexagonal de ZnO disminuyen con el aumento del pH de la mezcla de reacción junto con un aumento gradual de la microesfuerzo; estos cambios en los valores de a y c se pueden atribuir a su constante básica de disociación, ya que, al ser ácidos fuertes, es posible que exista un exceso de iones OH^- , por lo que habrá una acumulación de cargas negativas que generarán una desagregación.

Sin embargo, al utilizar KOH como agente de control del pH, ambos parámetros de la red aumentan con el pH de la reacción junto con el aumento de la deformación de la red. Mientras que las nanoestructuras de ZnO sintetizadas al valor de pH más alto (pH = 12) revelaron la superficie específica más alta, las nanoestructuras preparadas a pH = 5 (valor de pH natural de la solución de reacción) revelaron el mejor rendimiento fotocatalítico de la degradación de colorantes orgánicos tales como MB y RhB, revelando claramente el papel de los sitios catalíticos activos en la superficie de la nanoestructura. Debemos considerar que aunque las concentraciones de Na^+ y K^+ en la superficie de las partículas de ZnO podrían ser bajas, los subproductos generados en la reacción $Na(CH_3COO)$, $K(CH_3COO)$ posiblemente estén relacionados a los porcentajes de decoloración obtenidos en las pruebas [171], porque los catalizadores no estaban calcinados. Entonces, estos iones interactúan no solo con las moléculas de los colorantes orgánicos, sino también con el agua, y por sus propiedades, afectan el desempeño fotocatalítico de las muestras en las que se utilizó NaOH o KOH.

4.3. Conclusión

En conclusión, se lograron obtener nanoestructuras de ZnO con diferentes morfologías mediante la síntesis asistida por microondas, variando el pH de la solución de reacción utilizando NaOH y KOH. Además, se observó que la variación del pH de la reacción tiene un fuerte efecto sobre los parámetros de la red y la deformación de la red de los nanocristales de ZnO. Dependiendo de la naturaleza del agente de control del pH, las constantes de red y la microdeformación de la red de nanocristales de ZnO varían de maneras complejas.

Los resultados obtenidos en nuestro estudio fotocatalítico de las nanoestructuras de ZnO preparadas a diferentes pH de la solución de reacción bajo irradiación de microondas indican que las nanoestructuras de ZnO preparadas a valores de pH ácidos o casi isoeléctricos son más adecuadas para la degradación fotocatalítica de moléculas de colorantes orgánicos. Las muestras 5Z y 8Na tienen las actividades más altas para degradar MB y RhB, mientras que las muestras 7K y 8K tienen las actividades más bajas. Estos resultados se pueden atribuir a la presencia de iones Na^+ y K^+ , aunque en bajas concentraciones, en la superficie de las partículas de ZnO en las que se empleó NaOH o KOH, ya que afectan en la interacción de tanto de las moléculas de los colorantes orgánicos como del agua con los fotocatalizadores, disminuyendo así su desempeño fotocatalítico.

Capítulo V. Partículas de ZnO sintetizadas en un medio de reacción ácido

En este capítulo se detalla el procedimiento de obtención del ZnO nanoestructurado mediante síntesis asistida por microondas, empleando nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y hexametilentetramina (HMTA) como fuentes de iones zinc e hidroxilos, respectivamente.

Los resultados de las caracterizaciones se presentan a continuación, así como la evaluación fotocatalítica a la que fueron sometidas las partículas obtenidas.

5.1. Experimental

Se utilizó el método hidrotérmico asistido por microondas (Multiwave PRO, Anton Paar) para la obtención de las partículas de ZnO, variando potencia, tiempo y temperatura de reacción de las metodologías reportadas en las referencias [70], [172].

En este procedimiento se utilizó nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich), hexametilentetramina (HMTA, $C_6H_{12}N_4$, Sigma Aldrich), ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, Sigma Aldrich) y agua desionizada ($H_2O DI$) como solvente. Todos los reactivos empleados son grado reactivo.

En la Fig. 30 se muestra un esquema de la metodología utilizada para la obtención de ZnO. En un proceso típico de síntesis, se preparó una solución de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con una concentración de 8mM, 80 mM de HMTA y 2mM de $C_6H_8O_6$ en un volumen de 50 ml de $H_2O DI$, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación ultrasónica por 10 minutos y el pH fue de 6, esta muestra fue etiquetada como 6Z. Posteriormente, la solución fue colocada en el reactor Multiwave PRO de Anton Paar a 120°C durante 60 minutos.

Cuando el proceso finalizó el pH de la solución fue de 8. Después, se procedió a eliminar el sobrenadante y el producto obtenido se lavó con agua desionizada en repetidas ocasiones. Finalmente, la muestra se secó a 110°C por 12 horas.

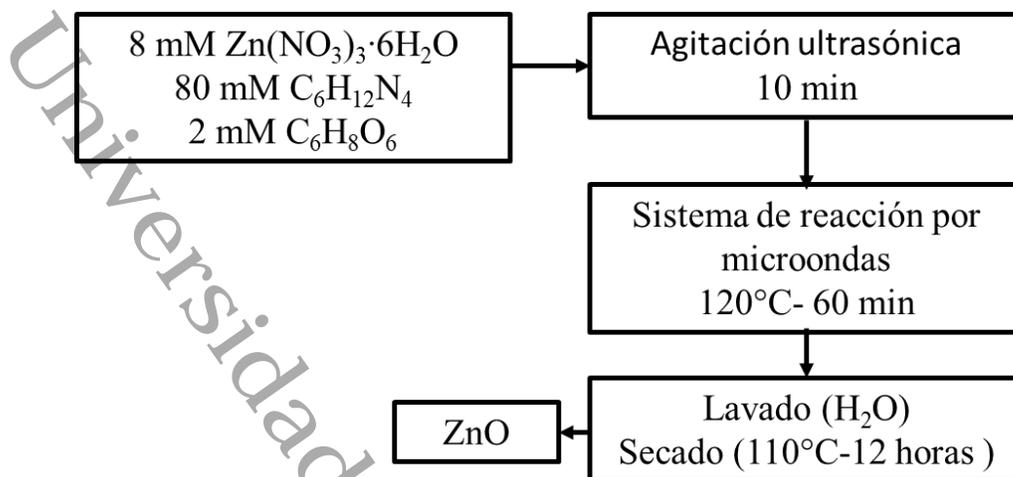


Fig. 30. Metodología para la obtención de ZnO mediante síntesis asistida por microondas.

Las muestras obtenidas se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Panalytical Empyrean ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$). Los patrones se registraron con una velocidad de exploración de $4.0^\circ/60.0 \text{ s}$. El análisis morfológico de las nanoestructuras se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, JEOL InTouch Scope). Los espectros Raman de las muestras se adquirieron a temperatura ambiente en un espectrómetro micro-Raman HORIBA LABram (HR Evolution). El análisis del área de superficie de las muestras se realizó en un analizador Quantachrome, NOVA 4200e a temperatura de nitrógeno líquido. Antes de registrar las isothermas de adsorción-desorción, las muestras se desgasificaron a 200°C durante 3 horas al vacío. Los espectros de absorción óptica de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro Espectrofotómetro UV Visible Evolution 220 ThermoFisher. Se utilizó un equipo SDT Q600 TA INSTRUMENTS para el análisis termogravimétrico, el calentamiento se realizó con una rampa de $10.00 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se utilizaron soluciones acuosas de azul de metileno (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$, 98.5%, CIVEQ), rodamina B (RhB, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) y 4-nitrofenol (4-NP, $O_2NC_6H_4OH$, 99%, Sigma Aldrich) para evaluar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO. Para la evaluación fotocatalítica, se añadieron 24 mg del catalizador a 80 ml de solución de para los colorantes (10 ppm) y en el caso del 4-NP (18 ppm) se utilizó 32 mg de catalizador y 100 ml de solución contaminante. Antes de la irradiación, la solución se mantuvo bajo agitación ultrasónica durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y

las moléculas contaminantes. La lámpara utilizada en los experimentos es una bombilla de luz UVA, también conocida como luz negra, que emite una longitud de onda entre 400-320 nm, con un promedio aproximado de 365 nm. Cabe señalar que la lámpara utilizada es de 30 W de potencia, la cual fue colocada en la parte superior del reactor de vidrio a 10 cm por encima del nivel del líquido. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo durante 240 min. Para medir los cambios en la concentración de la solución, se tomaron alícuotas (~ 5 ml) de la mezcla de reacción cada 30 min y se centrifugaron (2500 rpm, 20 min) para separar el fotocatalizador de la suspensión. Se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV 2600 para monitorear los cambios de absorbancia en las bandas principales de MB, RhB y 4-NP, ubicadas en 664, 554 y 317 nm, respectivamente.

5.2. Resultados y Discusión

5.2.1. Difracción de Rayos X

En la Fig. 31-a) se presenta el difractograma de las partículas de ZnO sintetizadas con la técnica asistida por microondas durante 60 minutos a 120°C, empleando $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fuentes de iones Zn^{2+} . Todas las señales en el difractograma coinciden con la difracción típica correspondiente a una estructura tipo wurtzita de ZnO (JCPDS 36-1451), además, no se observan señales adicionales a los planos identificados.

El tamaño de cristalito y la tensión en la estructura de las partículas de ZnO se calculó utilizando el modelo de deformación uniforme (UDM) del análisis Williamson-Hall (ec. 15) [142]. A través de un ajuste lineal de la gráfica de $\beta \cos \theta$ vs $4 \sin \theta$ de los picos de difracción podemos conocer la pendiente y la intersección en el eje de las ordenadas que representan la deformación y el tamaño de cristalito, respectivamente (Fig. 31-b) [143].

Se calcularon los parámetros de red, a primera aproximación, empleando las ecuaciones 16 y 17 [144]. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

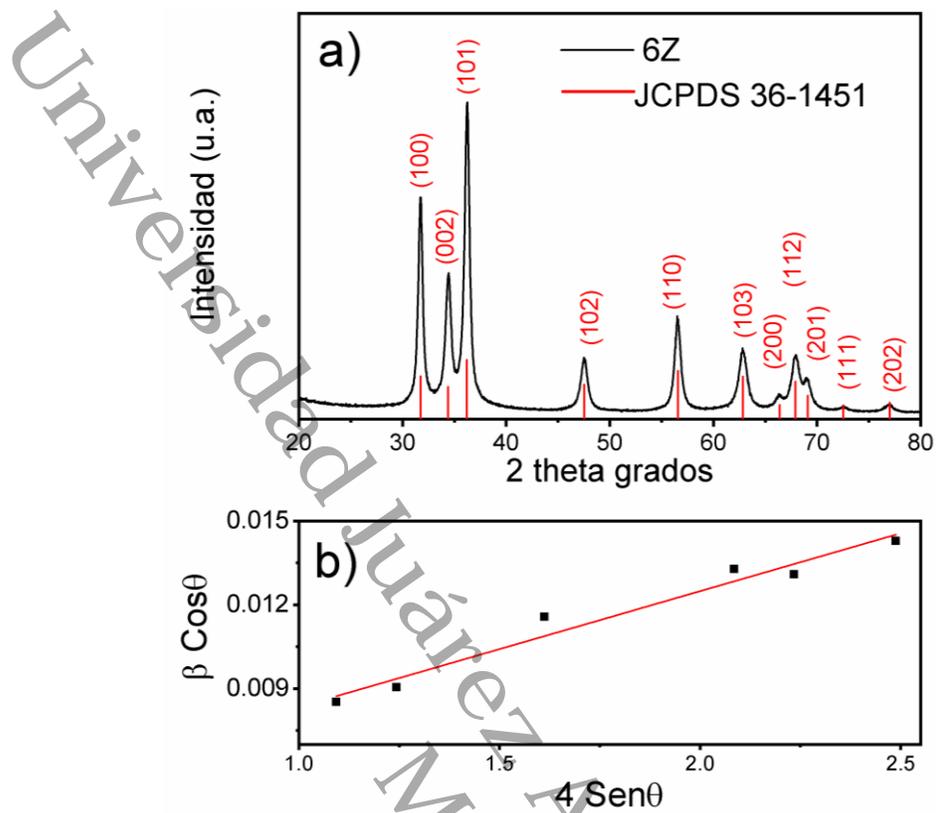


Fig. 31. a) Patrón de difracción de rayos X de las partículas de ZnO. b) Análisis W-H de utilizando el modelo UDM. Ajuste lineal de los datos, la tensión se extrae de la pendiente y el tamaño de cristalito se obtiene empleando la intersección con el eje de las ordenadas.

Tabla 6. Propiedades estructurales de las partículas de ZnO.

| Muestra | Tamaño promedio de cristalito (nm) | Tensión ϵ | Parámetros de red (Å) | | V (Å ³) | | |
|--|------------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------|---------------------|--------------|--------------|
| | | | a | c | | | |
| 6Z | 22 | 0.0026 | 3.2592 | 5.2277 | 48 | | |
| Coeficiente de textura T_C de los planos (h k l) | | | | | | | |
| $T_{C(100)}$ | $T_{C(002)}$ | $T_{C(101)}$ | $T_{C(102)}$ | $T_{C(110)}$ | $T_{C(103)}$ | $T_{C(200)}$ | $T_{C(112)}$ |
| 2.29 | 1.50 | 3.27 | 0.62 | 1.06 | 0.72 | 0.25 | 0.65 |

Se obtuvo información cuantitativa sobre la orientación preferencial de los cristales a partir del coeficiente de textura (T_C), que se define como [173]:

$$T_{C(hkl)} = \frac{\left(\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right)}{\left[\frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right)\right]} \quad (24)$$

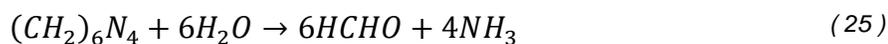
donde $T_{C(hkl)}$ es el coeficiente de textura, $I(hkl)$ es la intensidad de DRX, $I_0(hkl)$ es la intensidad estándar del plano que se toma de los datos de JCPDS y n es el número de picos de difracción considerados, en este caso se han considerado los 11 planos que se indican en la Fig. 31-a).

De acuerdo con los reportes de la literatura, si $T_{C(hkl)} = 1$ en los planos (h k l) considerados, entonces las partículas son cristalitas orientados aleatoriamente, similar a las referencias JCPDS. Para valores $T_{C(hkl)} > 1$, significa que la abundancia de grano se forma en la dirección (hkl) dada. Los valores del coeficiente de textura oscilan entre 0 y 1, $0 < T_{C(hkl)} < 1$, cuando hay una falta de granos en una dirección dada [173], [174]. De la Tabla 6, podemos concluir que los valores más altos de $T_{C(hkl)}$ son $T_{C(101)}$ y $T_{C(100)}$.

5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas por microondas se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Fig. 32 se muestran imágenes típicas de SEM con diversas magnificaciones de la muestra 6Z. Es posible observar que esta muestra está conformada de conglomerados esféricos que tienen un diámetro promedio de 1.3 μm , además, presentan una superficie porosa y algunas de ellas tienen cavidades concéntricas.

Diversos trabajos reportan que el uso de la hexametilentetramina en el proceso de síntesis genera $Zn(OH)_2$ las cuales provocarán un crecimiento ordenado de las estructuras de ZnO, por lo cual, el uso de este reactivo, además de fungir como regulador de pH, también tiene un importante papel en la morfología de las partículas [172], [175]. El posible crecimiento de las partículas de ZnO, utilizando nitrato de zinc y hexametilentetramina, se describe mediante las siguientes reacciones químicas [175]:



La hexametilentetramina es utilizada principalmente como fuente de iones OH^- y a través de descomposición térmica genera formaldehído y amoníaco (ec. 25-26). Luego, la población de iones OH^- incrementa debido a que la solución de nitrato de zinc en agua genera iones de zinc y nitrato (ec. 27-28). Este aumento permite la formación de la unidad de crecimiento intermedia, conocida como ion zincato, $Zn(OH)_4^{2-}$. Esta especie finalmente se reduce y da como resultado estructuras de ZnO (ec. 29-30). Sin embargo, es posible que se lleve a cabo la formación de iones de tetramina de zinc, los cuales actúan como el ion zincato (ec. 31-32).

Por otro lado, el ácido ascórbico, que también se utilizó para la obtención de estas partículas de ZnO, juega un papel importante en el control morfológico del cristal del ZnO ya que interviene en los procesos de disolución-renucleación y crecimiento del material [176]. Las imágenes SEM de alta magnificación revelan que las microesferas están constituidas por partículas semiesféricas, las cuales se unieron hasta formar los conglomerados de tamaño micrométrico, estas observaciones indican que existe una fuerte atracción entre la molécula del ácido ascórbico, otro de los reactivos empleado, y las especies de Zn (II) [177].

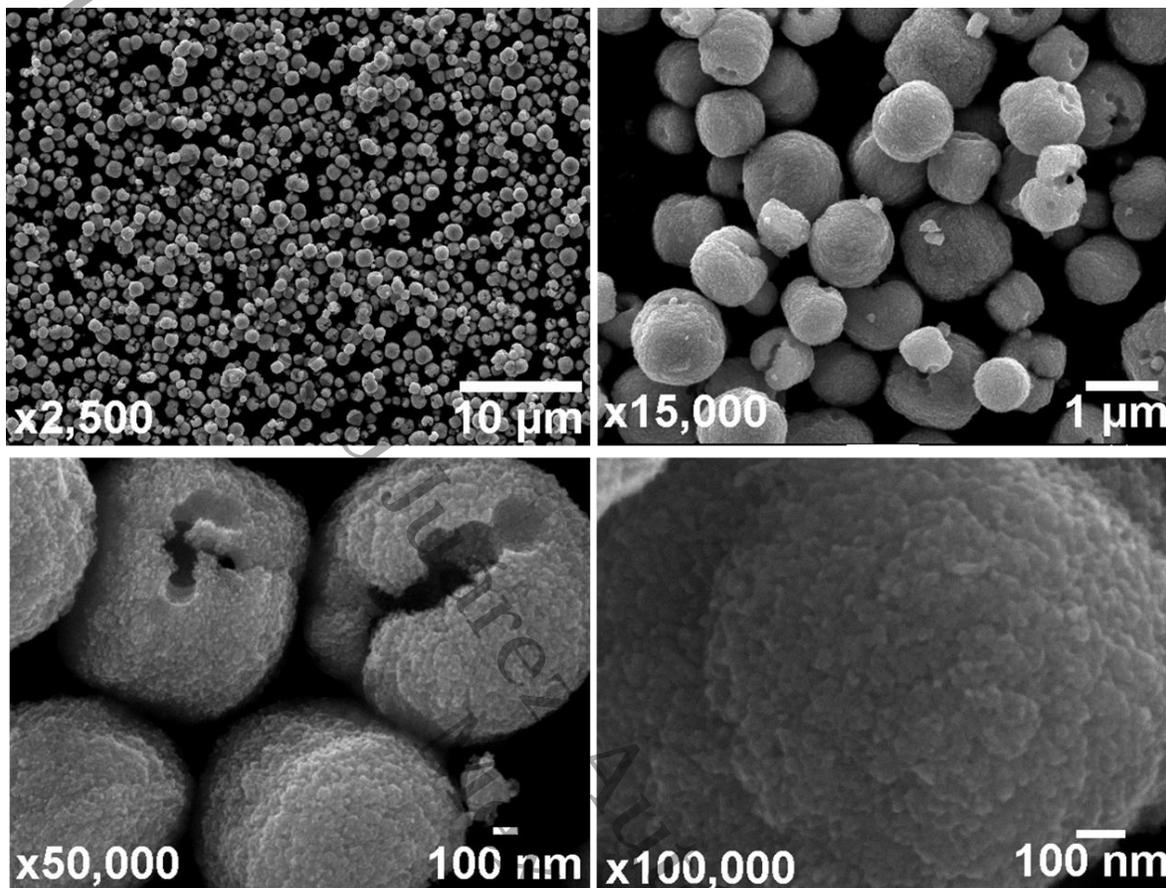


Fig. 32. Imágenes MEB a diferentes magnificaciones del ZnO preparado vía hidrotérmal asistida con microondas con HMTA y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $120^\circ C$ por 60 min.

Bajo las condiciones de síntesis (baja concentración de Zn^{2+}) la solución mantuvo un bajo grado de saturación, lo cual permitió que grupos de partículas de ZnO se generaran por nucleación homogénea. Por lo tanto, las microesferas se formaron mediante la conexión de las nanopartículas, es decir, el ácido ascórbico y el Zn (II) tienen afinidad que afecta el crecimiento de ZnO [178]. Tajmir-Riahi [179] argumentó en su trabajo que los grupos de $C=O$ y $O-H$, del ácido ascórbico, formaban complejos con los iones Zn^{2+} con lo cual se incrementa el tamaño de partícula, es decir, posiblemente el ácido ascórbico actúe como un agente aglomerante de las partículas de ZnO obtenidas, generando la presencia de estos cúmulos o granos de gran tamaño, del orden de $\sim 1.3 \mu m$.

Los tamaños micrométricos obtenidos en las partículas de ZnO podrían incrementar considerablemente el fenómeno de recombinación de cargas en el bulk del material,

perjudicando así el rendimiento fotocatalítico de las mismas, ya que las reacciones redox se llevan a cabo en la superficie del material [180].

5.2.3. Análisis Termogravimétrico

Una de las ventajas que presenta el ZnO es que puede obtenerse a temperaturas bajas, 60-135°C. La muestra 6Z se obtuvo bajo una temperatura de trabajo de 120°C, la cual se mantuvo durante 60 minutos, y además no se realizó ningún tipo de tratamiento térmico en ella. Entonces, el comportamiento de descomposición térmica de las partículas de ZnO se investigó usando análisis termogravimétrico, los resultados se muestran en la Fig. 33. Se puede apreciar una pérdida de peso de alrededor del 6%, los cambios que se producen por debajo de los 180°C indican la evaporación de agua. Mientras que la segunda pérdida de peso se presentó alrededor de los 277° C, la cual se puede asociar el hidróxido de zinc que se forma en el proceso de síntesis. Esta especie se deshidrata o descompone en dos etapas: la primera, es una cristalización de Zn(OH)₂ seguida de un proceso de disolución y recristalización en ZnO [181].

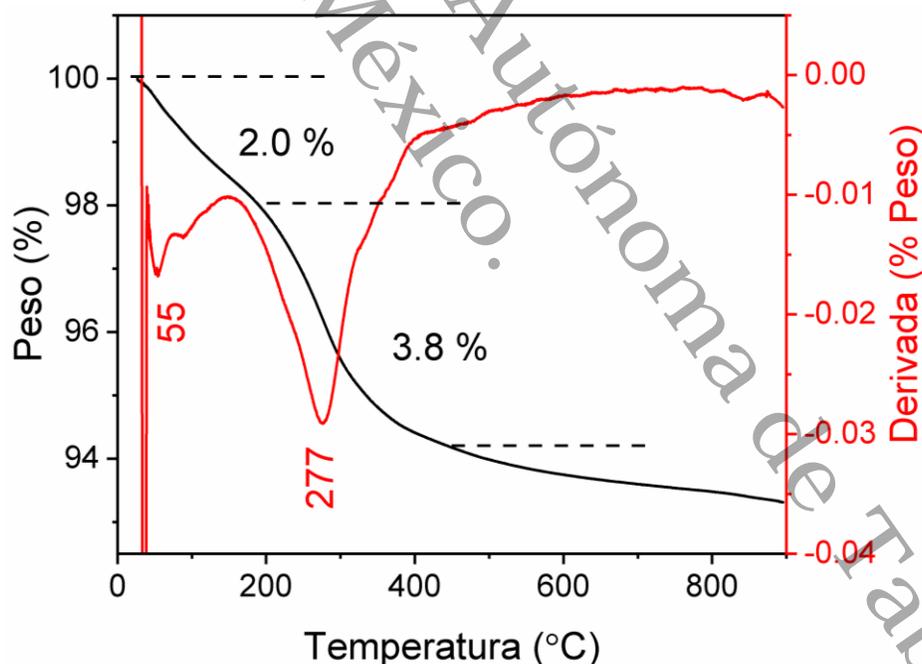


Fig. 33. Análisis termogravimétrico de las partículas de ZnO sintetizadas con irradiación microondas.

Como se puede apreciar, por encima de los 700°C ya no existe pérdida de peso significativa, lo cual es congruente a los reportes que indican que la fase wurtzita del ZnO es estable a esta temperatura [182]. Estos resultados sugieren que existen remanentes o subproductos de la

síntesis empleada para la obtención de la muestra 6Z, que podrían intervenir en el proceso fotocatalítico.

5.2.4. Fisisorción de Nitrógeno

El análisis textural se realizó mediante fisisorción de nitrógeno. El área superficial específica se estimó empleando el método multipunto BET y la distribución de tamaño de poro se realizó con el método BJH (Barret, Joyner, Halenda) de la isoterma de adsorción. En la Fig. 34-a) se presenta la isoterma de adsorción-desorción de N_2 de las partículas de ZnO sintetizadas por irradiación microondas en un medio ácido. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la muestra 6Z presenta isoterma de adsorción tipo IV con laso de histéresis H3, característicos de materiales mesoporosos [162], [163]. El área superficial específica de 6Z fue de $10.62 \text{ m}^2/\text{g}$.

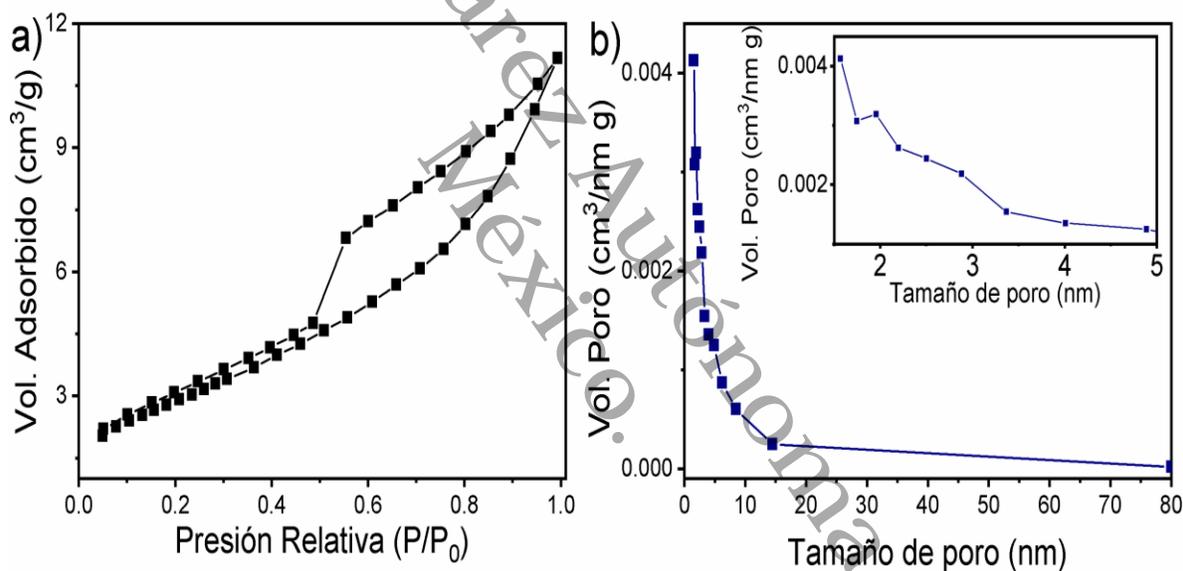


Fig. 34. a) Isoterma de adsorción-desorción de N_2 y b) distribución del tamaño de poro de las partículas de ZnO

En la Fig. 34-b) es posible apreciar la distribución de tamaño de poro, la mayoría de los poros están por debajo de los 10 nm, se estimó un tamaño promedio de 1.57 nm.

5.2.5. Espectroscopia Raman

La estructura estructura wurtzita del ZnO pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 y posee 3 modos vibracionales activos en Raman, el A1, E1 y el E2 [158]. En la Fig. 35 se muestra el espectro

Raman de la muestra de ZnO sintetizadas con nitrato de zinc hexahidratado, hexametilentetramina y ácido ascórbico.

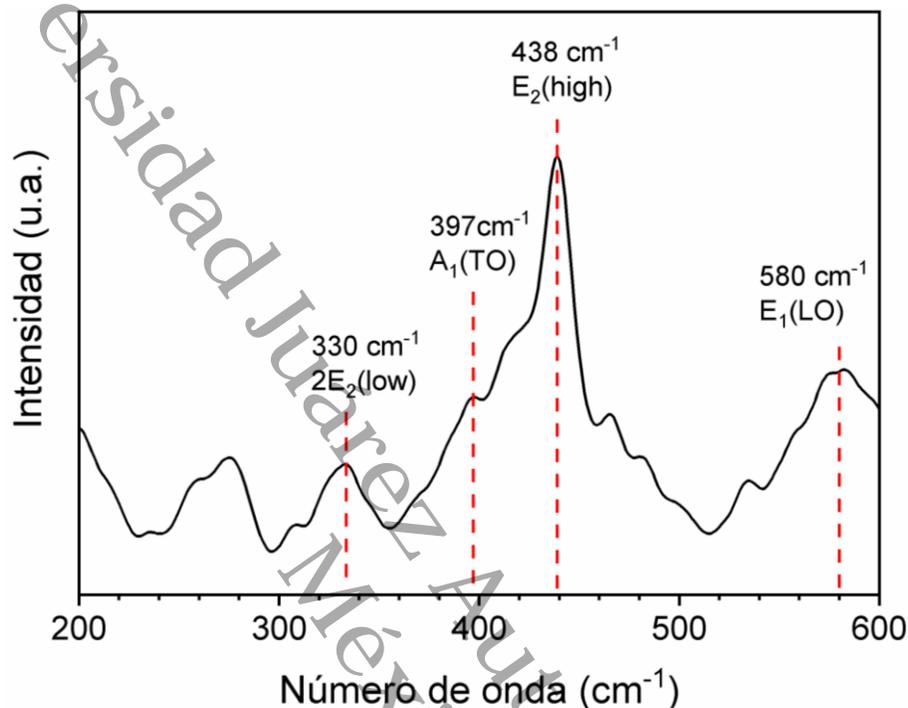


Fig. 35. Espectro Raman a temperatura ambiente de las estructuras de ZnO sintetizadas usando nitrato de zinc y hexametilentetramina como fuente de iones Zn^{2+} y OH^- , respectivamente.

La señal que se localiza en 438 cm^{-1} está relacionado con el modo de vibración $2E_2$ (high) de los fonones ópticos no polares del ZnO [159] y confirma la estructura cristalina de las partículas de ZnO. Las bandas asociadas a los fonones de limite cero $2E_2$ (low) y al modo transversal óptico de A_1 (TO), se observan alrededor de 330 y 397 cm^{-1} respectivamente [160]. El modo E_1 (LO) en 580 cm^{-1} está relacionado con las vacancias de intrínsecas de oxígeno del material [161].

Jing [183] y Wang [184] han indicado en sus investigaciones que en el proceso de fotocatalisis, tanto las vacancias de oxígeno como los defectos inducidos en las partículas de ZnO no solo pueden actuar como centros de captura de electrones fotoinducidos, inhibiendo la recombinación de portadores de carga, sino también promueven la adsorción de oxígeno

favoreciendo la oxidación de las moléculas contaminantes que se adhieren a la superficie del semiconductor.

5.2.6. Espectroscopia UV-Vis

En la Fig. 36-a) se muestra el espectro de absorción para las partículas de ZnO sintetizadas empleando nitrato de zinc hexahidratado, hexametilentetramina y ácido ascórbico. La muestra 6Z presentan un intenso borde absorción en la región UV (200-400 nm), típico del material. Se utilizó la ecuación de Tauc para calcular el valor de la brecha de energía de la muestra de estudio

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (33)$$

Donde α es el coeficiente de adsorción, A es una constante y $n = \frac{1}{2}$ para semiconductores de transición directa [185]. Mediante un ajuste lineal de las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ (Fig. 36-b) el valor de E_g fue calculado. 6Z presentó una brecha de energía de 3.23 eV.

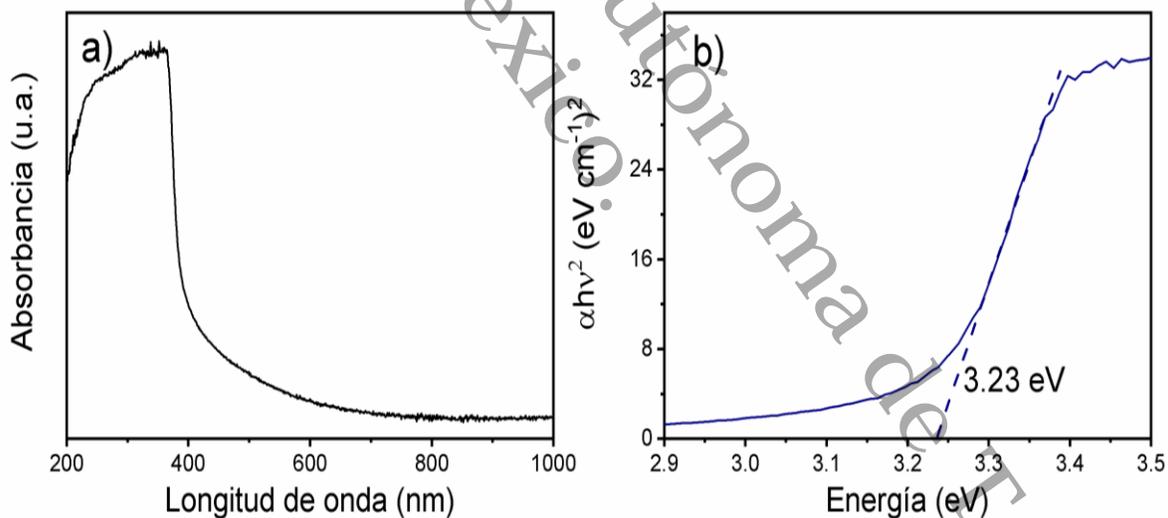


Fig. 36. a) Espectro de absorción UV-Vis y b) brecha de energía determinada por la ecuación de Tauc.

5.2.7. Evaluación fotocatalítica: azul de metileno, rodamina B y 4-Nitrofenol

Con base a la metodología descrita previamente se llevaron a cabo las pruebas fotocatalíticas de las estructuras de ZnO frente al MB, RhB y 4-NP, la lámpara utilizada tiene una longitud de onda promedio de 365 nm y 30 W de potencia.

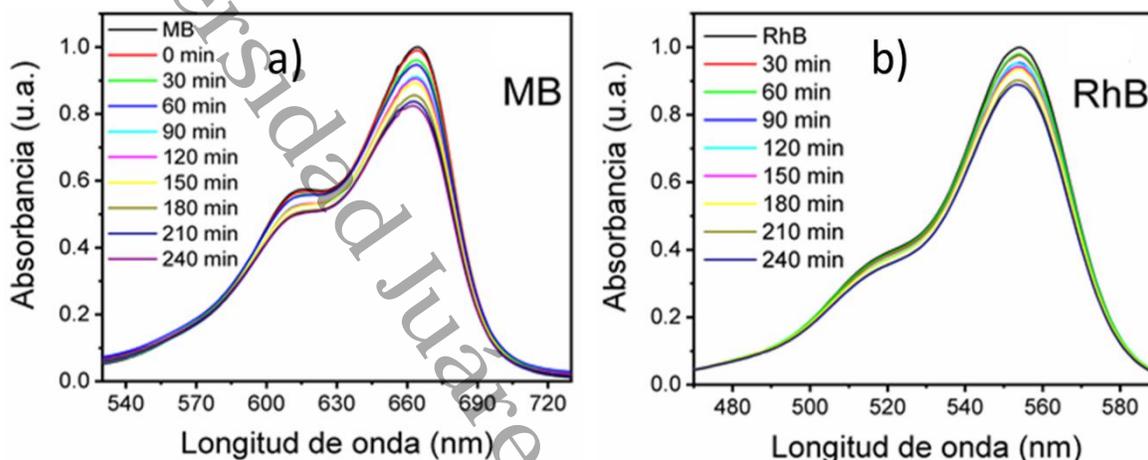


Fig. 37. Espectros de absorción de la solución de a) MB y b) RhB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por nanoestructuras de ZnO preparadas usando nitrato de zinc, hexametilentetramina y ácido ascórbico.

En la Fig. 37 se puede observar que a medida que el tiempo de irradiación aumenta la intensidad de la banda principal para cada uno de los colorantes empleados disminuye, pero no de manera significativa. En el caso de los colorantes, las gráficas de C_t/C_0 vs tiempo se presentan en la Fig. 38 (a-b). Los cambios en la absorbancia en las bandas principales de cada uno de ellos se utilizaron para calcular la eficiencia de degradación (ec. 22), la cual fue de 18 y 11% para el MB y RhB, respectivamente.

Además, se empleó el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (ec. 23) para determinar el valor de la constante cinética de primer orden, k . Las gráficas de $\ln(C_0/C_t)$ vs tiempo de la muestra 6Z para la degradación de los colorantes y los ajustes lineales ($R^2 \geq 0.994$) utilizados para la determinación de k se presentan en la Fig. 39-c-d). Se encontró que, para el MB k es igual a 8.3×10^{-4} ; mientras que para RhB el valor de k es de 3.2×10^{-4} .

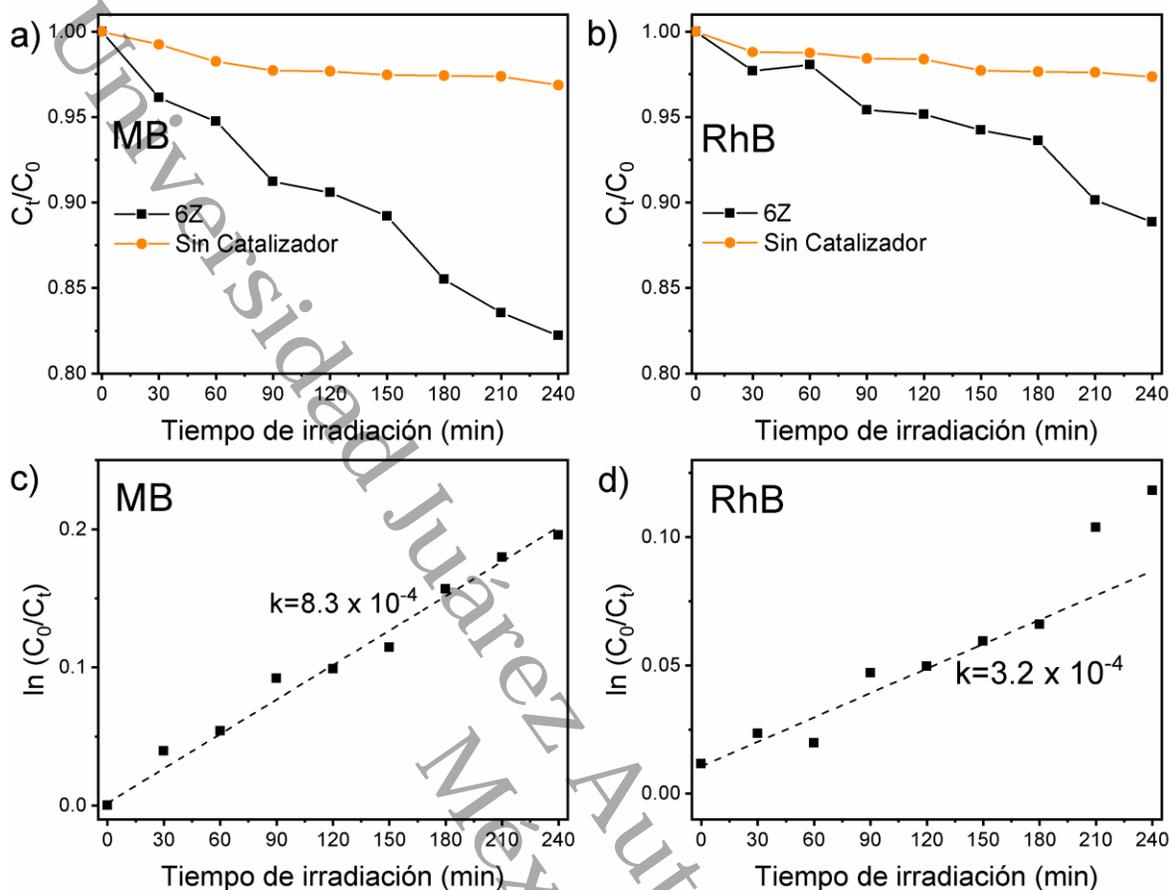


Fig. 38. Gráficas de (C/C_0) versus tiempo para las estructuras de ZnO sintetizadas en un medio ácido para la degradación de a) MB y b) RhB en diferentes intervalos de tiempo. Cinética de degradación para c) MB y d) RhB.

Por otro lado, se llevó a cabo la fotodegradación del 4-NP empleando una solución a 18 ppm (100 ml) de este contaminante y 32 mg del catalizador. En la Fig. 39-a) se presentan los espectros de absorción de la prueba de fotólisis realizada en este contaminante. Las señales no muestran cambios durante los 240 minutos de irradiación, lo que indica que la radiación de la lámpara no afecta a la molécula del contaminante. Sin embargo, cuando el fotocatalizador se puso en contacto con la solución, ésta cambió de tonalidad y también apareció una señal localizada ~ 400 nm en el espectro de absorción, la cual se relaciona con el ion fenolato (4-NPh) [169]. Al iniciar con la irradiación la intensidad de esta última señal apenas disminuyó su intensidad, lo cual indica que 6Z promueve la descomposición de este contaminante, sin embargo, su desempeño no es óptimo. Esto último está relacionado con la ausencia del borohidruro de sodio ($NaBH_4$), el cual actúa como un agente reductor en el proceso de degradación de las moléculas de 4-NP a 4-AP [170].

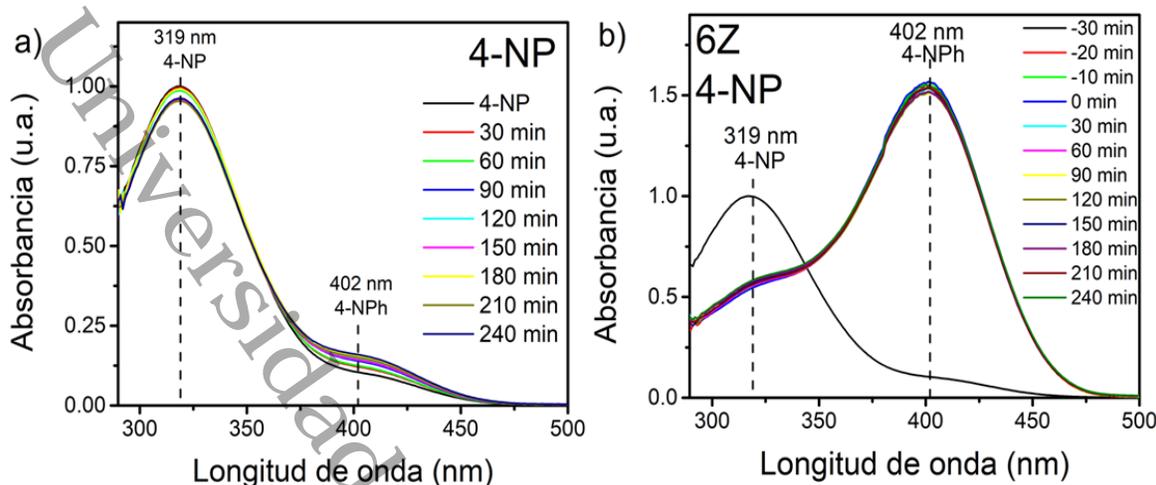


Fig. 39. Espectros de absorción UV-Vis de las pruebas a) Fotólisis del 4-NP y b) degradación de 4NP con 240 min de irradiación empleando 6Z como fotocatalizador.

Los bajos porcentajes de degradación obtenidos de las partículas de ZnO pueden estar relacionados con los procesos de recombinación de las cargas fotogeneradas, además, de que al ser un material de brecha directa la longitud de penetración de la luz es pequeña, entonces al tener partículas del orden de $1\ \mu\text{m}$ esto disminuye su potencial del trabajo [186].

5.3. Conclusión

Se obtuvieron partículas de ZnO mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas. El tiempo de reacción, así como el uso de hexametilentetramina y ácido ascórbico en el medio de reacción provocaron que las partículas de ZnO formaran conglomerados de un tamaño promedio de $1.3\ \mu\text{m}$, y que la superficie de estas presentara porosidad. Sin embargo, el rendimiento fotocatalítico de estas estructuras fue bajo y esto se puede atribuir a dos posibles razones: i) es posible que existan subproductos o especies remanentes del proceso de síntesis en la superficie del material, el cual puede interferir en la adsorción de las moléculas contaminantes sobre el fotocatalizador y ii) debido al tamaño micrométrico de los conglomerados la tasa de recombinación del par e^-/h^+ fotogenerado incrementa en el bulk, y no se llevan a cabo de manera adecuada las reacciones en la superficie de las partículas de ZnO.

Capítulo VI. Heteroestructuras de ZnO/ZnSe sintetizadas por la técnica asistida por microondas

En este capítulo se analizan las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las muestras de ZnO/ZnSe obtenidas por síntesis asistida por microondas, así como su comportamiento fotocatalítico en luz visible.

Se obtuvieron dos tipos de materiales a estudiar, es decir, se emplearon dos soportes (partículas de ZnO) con diferentes características, a pesar de que ambos soportes fueron sintetizados en un medio ácido, las variaciones en diversos parámetros (reactivos, tiempo y temperatura de reacción) le confirieron diferentes propiedades.

6.1. Experimental

6.1.1. Materiales

Acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma Aldrich), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% MEYER), hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 99% Sigma Aldrich), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99% MEYER), selenito de sodio (Na_2SeO_3 , 97% MEYER), hidrazina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98% Sigma Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.5%, Meyer), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99.5%, Baker), and agua desionizada (H_2O). Todos los reactivos utilizados se utilizaron sin purificación adicional.

6.1.2. Preparación de partículas de ZnO

Para la síntesis de ZnO se realizaron dos series de experimentos: en uno de ellos se disolvió 0.4 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de etanol y 720 μL de agua desionizada, esta solución se mantuvo en constante agitación durante 10 minutos. Posteriormente, la solución se colocó dentro de un reactor Anton Paar Multiwave PRO y se irradió a 400 W durante 10 minutos, al finalizar el proceso se retiró el sobrenadante, el producto obtenido se lavó repetidamente con agua y acetona. Finalmente, la muestra se secó a 80 ° C durante 12 horas, esta muestra se etiquetó como 5Z.

En el otro experimento, en un proceso de síntesis típico, se disolvieron 8 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 80 mM de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ y 2 mM de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ en 50 ml de H_2O . Se mantuvo en agitación constante durante 10 minutos. Luego, se colocó dentro de un reactor Anton Paar Multiwave PRO a 120 ° C durante 60 minutos. Una vez finalizado el proceso, se retiró el

sobrenadante y el producto se lavó repetidamente con agua destilada, para ser colocado en un secador horno durante 12 horas a 120 ° C. Esta muestra se denotó como 6Z. Los valores de pH iniciales fueron 5 y 6 para 5Z y 6Z, respectivamente.

6.1.3. Síntesis de ZnO/ZnSe

Las muestras ZnO/ZnSe se sintetizaron basándose en la metodología informada por Cho y colaboradores [70]. En esta etapa se utilizó 0.1 gr del ZnO previamente sintetizado (5Z y 6Z). Se preparó una solución con 3.7 ml de $N_2H_4 \cdot H_2O$, 4 mM de Na_2SeO_3 en 50 ml de agua desionizada. Después de agitar durante 10 min, la mezcla de reacción se colocó en el reactor de microondas a 160 ° C durante dos minutos. Los materiales ZnO/ZnSe obtenidos con 5Z y 6Z se denotaron como 5ZSe y 6ZSe, respectivamente

Para caracterizar la estructura cristalina de las muestras se realizó difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Bruker D2 Phaser con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$) con una velocidad de paso de 4 grados/minuto. Los espectros Raman de las muestras se adquirieron a temperatura ambiente en un espectrómetro micro-Raman HORIBA Xplora PLUS con una fuente láser de 532 nm y un tiempo de adquisición de 60 s. La morfología de las muestras se caracterizó mediante un microscopio electrónico de barrido (FESEM, JEOL InTouch Scope). Se obtuvo información estructural más detallada mediante un microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM 2200FS y TEM, Hitachi HT7700). El área de superficie específica de las muestras se midió mediante el método BET usando isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno en un Autosorb IQ Gas Sorption, antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 240°C durante 12 horas. Los espectros de absorción UV-Vis se tomaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9 en el rango de 200-800 nm.

6.2. Resultados y Discusión

6.2.1. Difracción de rayos X

Para investigar la estructura cristalina de las muestras sintetizadas, estas se caracterizaron por difracción de rayos X. La Fig. 40 muestra los difractogramas de todas las muestras sintetizadas, en las que se utilizó a) acetato de zinc dihidratado y b) nitrato de zinc hexahidratado como fuentes de iones Zn^{2+} . En el caso de las muestras 5Z y 6Z, los datos se compararon con la tarjeta JCPDS 36-1451, se observan las señales características de la estructura hexagonal de ZnO (wurtzita), las cuales corresponden a los planos (100), (002),

(101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202). Mientras que para 5ZSe y 6ZSe, además de las señales de ZnO, se observan 3 picos, que corresponden a los planos (111), (220) y (311) de la estructura cúbica de ZnSe (blenda de zinc) (JCPDS 37-1463).

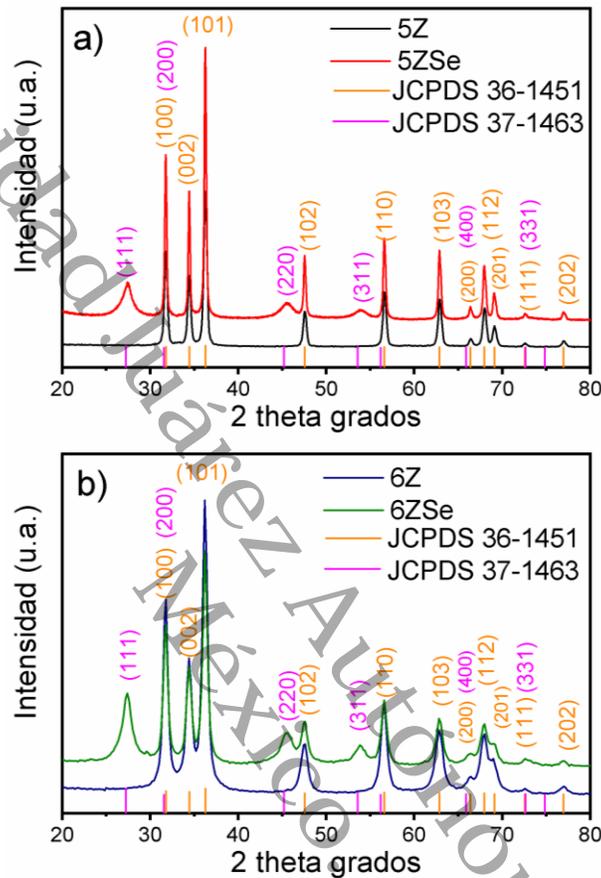


Fig. 40. Difractogramas de partículas de ZnO y ZnO/ZnSe sintetizadas con la técnica asistida por microondas utilizando a) acetato de zinc y b) nitrato de zinc como fuente de Zn^{2+} .

No se observan señales adicionales a las de estas fases. El tamaño medio de cristalito se estimó utilizando el Modelo de Deformación Uniforme (UDM) del Análisis de Williamson Hall (W-H) (ec. 15) [142]. Además, la deformación de la estructura de ZnO, tanto en las partículas puras como en las heteroestructuras, se calculó con el modelo UDM, los resultados se resumen en la Tabla 7.

Los parámetros de red de los nanocristales de ZnO se calcularon utilizando las ecuaciones 15 y 16 [144]. Para el caso del ZnSe los parámetros de la red se calcularon mediante la siguiente ecuación [187]:

$$a = c = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (34)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X $Cu_{K\alpha}$ (1.544 Å) y θ es el ángulo de difracción del pico de difracción correspondiente.

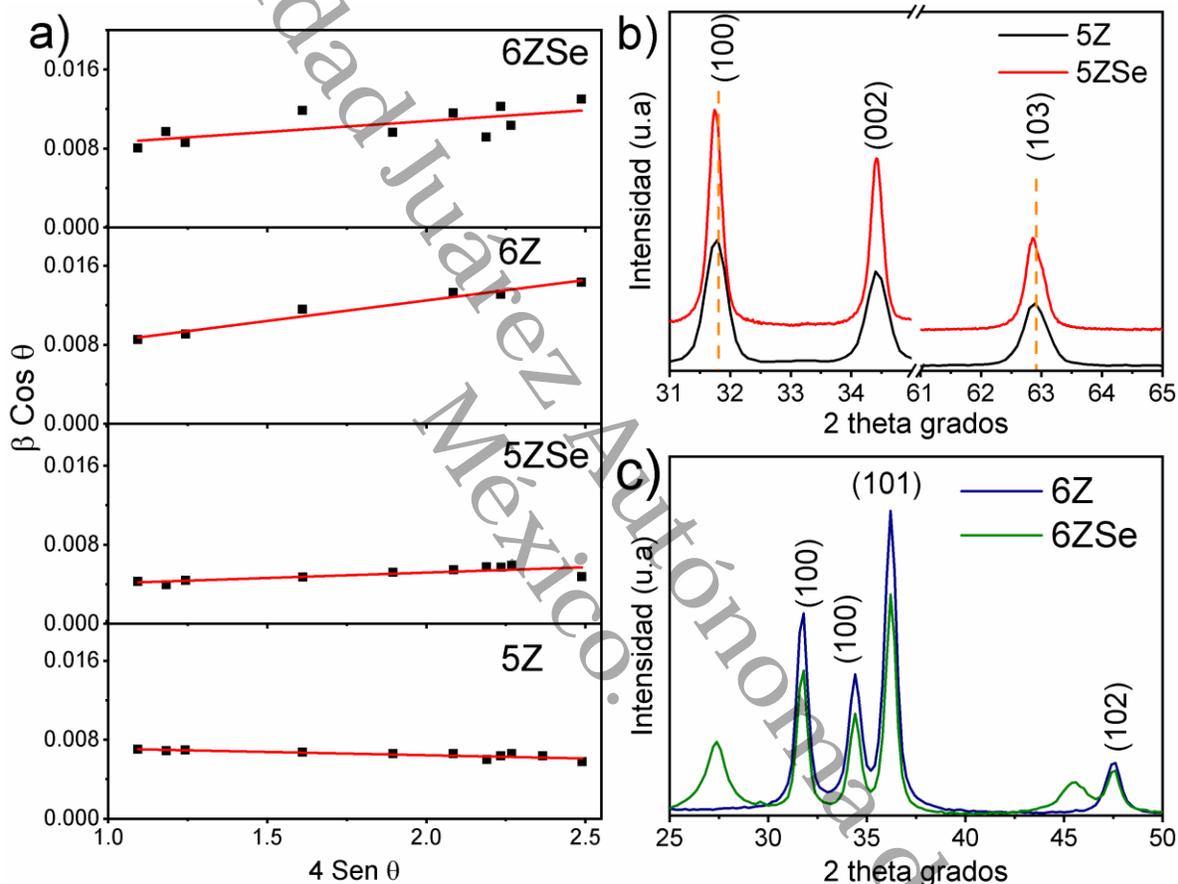


Fig. 41. a) Análisis W-H de las partículas de ZnO, de cada muestra de estudio, utilizando el modelo UDM. Ajuste lineal de los datos, la tensión se extrae de la pendiente y el tamaño de cristalito se obtiene empleando la intersección con el eje de las ordenadas. b) Desplazamientos hacia la izquierda en los picos de difracción correspondientes a las partículas de ZnO de la heteroestructura 5ZSe y c) Cambios en la intensidad de las señales de las partículas de ZnO en comparación con las que se presentan en la heteroestructura ZnO/ZnSe.

En la Fig. 41-a se presentan las gráficas de $\beta \cos \theta$ vs $4 \sin \theta$ de los picos de difracción correspondiente a las partículas de ZnO de las muestras de estudio. A través de un ajuste lineal de las mismas, se calcula la pendiente y la intersección en el eje de las ordenadas las cuales representan la deformación y el tamaño de cristalito, respectivamente [143].

Tabla 7. Parámetros estructurales estimados por DRX de las nanoestructuras de ZnO y heteroestructuras de ZnO/ZnSe

| Muestra | Tamaño promedio de cristalito (nm) | Parámetros de red | | Tensión | |
|---------|------------------------------------|-------------------|----------|------------|---------|
| | | <i>a</i> | <i>c</i> | ϵ | |
| Z1 | ZnO | 18 | 3.2572 | 5.2173 | -0.0007 |
| Z1Se | ZnO | 46 | 3.2579 | 5.2189 | 0.0011 |
| | ZnSe | 4 | 5.6415 | 5.6415 | |
| Z2 | ZnO | 22 | 3.2592 | 5.2277 | 0.0026 |
| Z2Se | ZnO | 22 | 3.2602 | 5.2217 | 0.0022 |
| | ZnSe | 7 | 5.6491 | 5.6491 | |

En los difractogramas de las muestras 5ZSe y 6ZSe se pudieron observar ligeros desplazamientos, tanto a la izquierda como a la derecha, en las posiciones de los picos difractados correspondientes al ZnO, en comparación con las muestras de ZnO puro. Los picos de la muestra 5ZSe con mayor desplazamiento hacia la izquierda fueron los planos (202), (100) y (103) en relación con la posición presentada en la muestra 5Z (Fig. 41-b). Mientras que en la muestra 6ZSe, los planos (200), (102) y (112) fueron los que presentaron mayor desplazamiento en comparación con la muestra 6Z. Además, la intensidad de las señales de ZnO se vuelve menos intensa cuando el precursor de ZnSe se incorpora a la estructura cristalina (Fig. 42-c).

Wu y colaboradores [188] observaron en su trabajo que el plano (002) del ZnO cambió ángulos más pequeños, y asociaron este desplazamiento a la deformación por tracción en el núcleo de ZnO debido a la incorporación del ZnSe, además que a las variaciones en sus parámetros de red provocó también ajustes en la tensión de la red del ZnO. Un reporte similar fue realizado por Wang [189], en su trabajo indican que los ligeros cambios en la posición del planos difractados del ZnO puro en comparación con las muestras de ZnO/ZnSe surgen de la tensión de interfaz entre el núcleo de ZnO y la cubierta de ZnSe. Estos resultados nos podrían indicar que se ha logrado obtener la formación de heteroestructuras ZnO/ZnSe.

6.2.2. Microscopía electrónica de Barrido

El análisis morfológico se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, en la Fig. 42 se muestran las micrografías de las partículas de ZnO (5Z, 6Z) y las de ZnO/ZnSe (5ZSe, 6ZSe). La muestra 5Z exhibe conglomerados semiesféricos con un tamaño promedio de 43 nm, mientras que la muestra 6Z exhibe aglomerados esféricos con un tamaño aproximado de 1.18 μm y una superficie porosa. Aunque ambas partículas de ZnO se sintetizaron mediante calentamiento por microondas, los diferentes parámetros de síntesis (precursores, temperatura y tiempo de reacción) influyeron en la morfología del producto final. Cuando se incorpora el segundo semiconductor, se puede observar en las micrografías que las partículas de ZnSe se depositan en la superficie de la matriz de ZnO, por lo que el tamaño medio de las partículas de Z1Se y Z2Se aumenta a 53 nm y 1.3 μm , respectivamente.

Los tamaños promedio de las partículas en cada muestra fueron estimados usando el software Digital Micrograph y los histogramas se presentan en la Fig. 43.

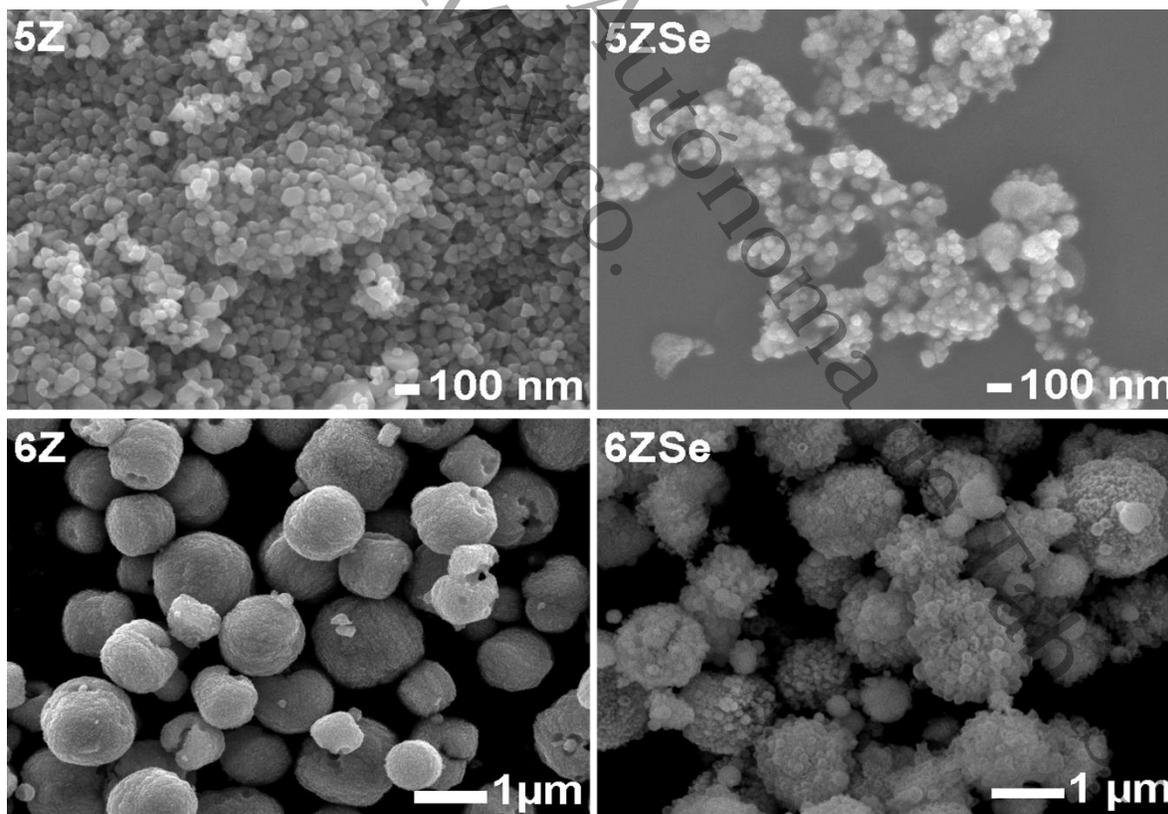


Fig. 42. Micrografías SEM de las partículas de ZnO y de las heteroestructuras ZnO/ZnSe sintetizadas con irradiación microondas.

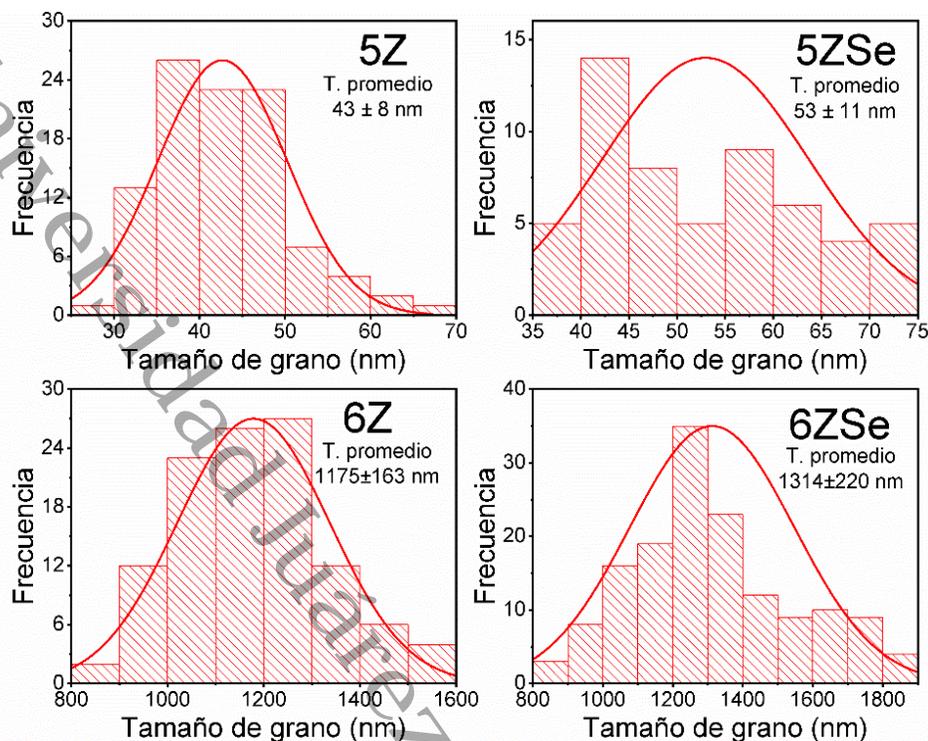
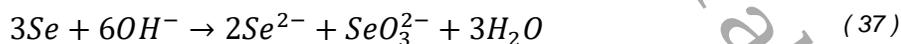
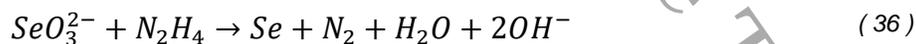
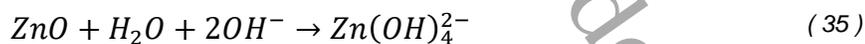


Fig. 43. Histogramas de distribución de tamaño y ajustes log-normales de las partículas en las muestras sintetizadas utilizando diferentes fuentes de iones Zn^{2+} .

La superficie porosa que se observa en las partículas ZnO de la muestra 6Z se atribuye al uso de ácido ascórbico y hexametilentramina como surfactantes en la solución de reacción, además, este último actúa como fuente de iones OH^- . En el caso de la muestra 5Z no se utilizó ninguna de estas especies en el proceso de síntesis.

Para el caso de las partículas de ZnO/ZnSe se ha reportado el siguiente mecanismo de formación [190],[191]:



En la segunda etapa del proceso de síntesis el valor del pH de la mezcla de reacción fue de 10, y en estas condiciones se ha reportado que la superficie del ZnO reacciona con los aniones

hidroxilos, provocando una disolución local del ZnO permitiendo la liberación de $Zn(OH)_4^{2-}$ (ec. 35). Por otro lado, la hidrazina reduce los iones SeO_3^{2-} a Se^{2-} (ec. 36), los cuales finalmente reaccionan con $Zn(OH)_4^{2-}$ para la formación de ZnSe en la superficie de las partículas de ZnO (ec. 37-38). Esto se corrobora con las observaciones del mapeo elemental de las muestras 5ZSe y 6ZSe que se presenta en la Fig. 44, donde es posible observar la presencia de O, Zn y Se en la superficie de estas muestras analizadas.

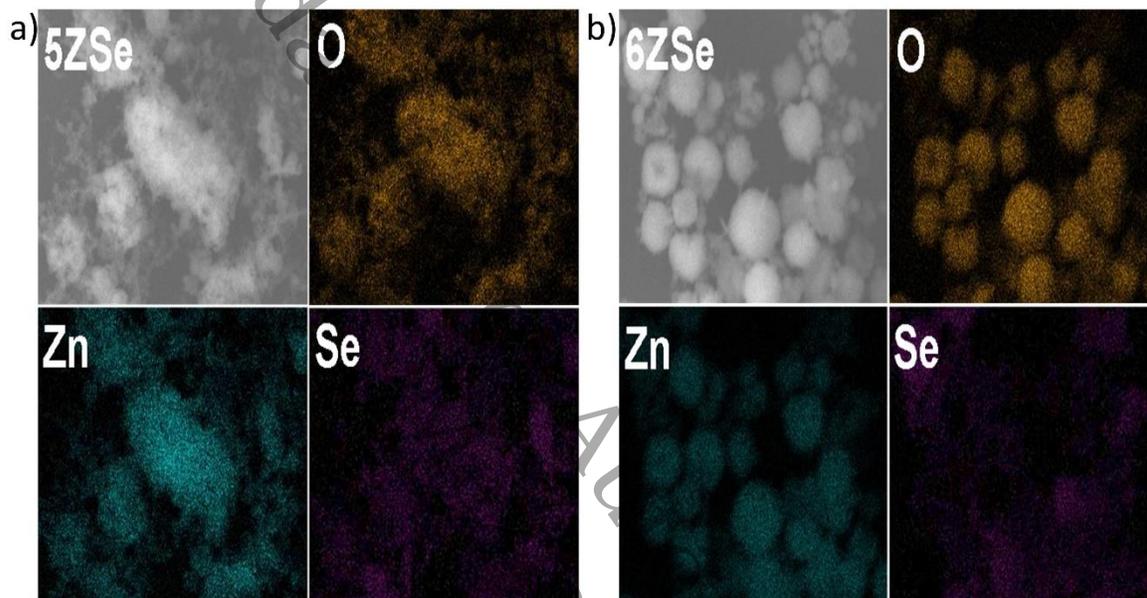


Fig. 44. Mapeo EDS de elementos: O, Zn y Se sobre las heteroestructuras ZnO/ZnSe de a) 5ZSe y b) 6ZSe.

6.2.3. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de todas las muestras de estudio se presentan en la Fig. 45. Las muestras 5Z y 6Z presentan las señales características de la estructura wurtzita del ZnO, que se localizan en 330 cm^{-1} y 438 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los procesos de dispersión de múltiples fonones ($2E_{2L}$) y a las vibraciones de los átomos de oxígeno ($2E_{2H}$), respectivamente [192], [193]. En el caso de 5ZSe y 6ZSe es posible observar pequeños corrimientos en las señales que corresponden al ZnO. Sahoo y colaboradores [194] atribuyen este comportamiento a la tensión generada en la estructura del ZnO, que está relacionado con la incorporación del ZnSe a la matriz del ZnO. Además, dos señales intensas se presentan en $\sim 172\text{ cm}^{-1}$ y 250 cm^{-1} las cuales están asociadas a los modos transversales (TO) y longitudinales ópticos (LO) típicos la estructura zinc blenda del ZnSe [195].

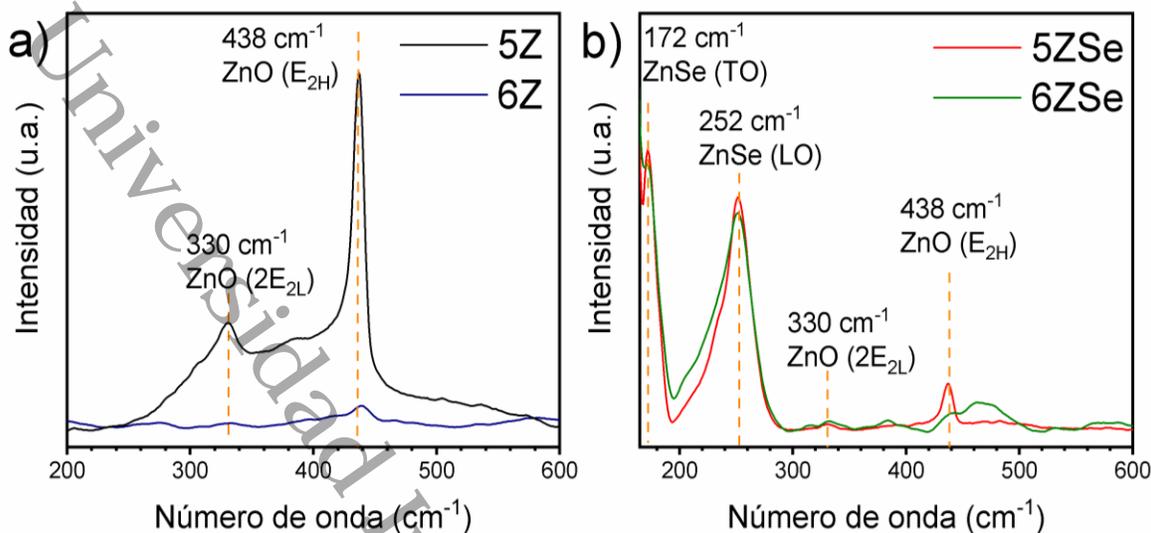


Fig. 45. Espectros Raman de partículas de a) ZnO y b) ZnO/ZnSe sintetizados con irradiación microondas utilizando $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Zn^{2+} .

La señal E_{2H} (438 cm^{-1}) del ZnO permanece en las partículas de ZnO/ZnSe pero en menor intensidad posiblemente a que cierta cantidad de partículas de ZnO son sacrificadas para la formación del ZnSe. Li reportó en su trabajo de 2020 [196], que la intensidad de la señal para ZnO (E_{2H}) disminuye debido a la formación de capa de ZnSe en la matriz de ZnO, además indica que la banda de $\sim 237 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a el modo de fonón óptico de superficie (SO) de ZnSe, asociadas a la rugosidad en la superficie de las heteroestructuras ZnO/ZnSe, Estos resultados son similares a los obtenidos en nuestro trabajo y corrobora las observaciones de DRX, las cuales confirman la formación de la heteroestructura ZnO/ZnSe.

6.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Con la intención de elucidar la existencia de compuestos orgánicos y de especies inorgánicas en las heteroestructuras ZnO/ZnSe, sintetizadas utilizando como soporte partículas de ZnO con diferentes propiedades, estas muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia FTIR en el rango de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 46).

La banda en $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ está asociada a vibraciones de tensión $-OH$, que se pueden atribuir a moléculas de agua adsorbida en la superficie del material [154], mientras que la banda alrededor de 430 cm^{-1} corresponde a la frecuencia del modo de estiramiento de $\text{Zn} - \text{O}$ [197] correspondientes a las partículas utilizadas como soporte para la formación de la heteroestructura. Además, los modos característicos de vibración de flexión de $\text{Zn} - \text{Se}$ están representados por dos señales localizadas en 1177 cm^{-1} y 700 cm^{-1} [198]. Estas señales

confirman la formación de las heteroestructuras ya que, en el proceso de síntesis de éstas, la única fuente de iones Zn^{2+} son las partículas de ZnO, las cuales sufren un proceso de disolución local reaccionando con los iones Se^{2-} que finalmente permiten la formación de ZnSe como se mencionó previamente. También es posible observar una señal en 900 cm^{-1} correspondiente al estiramiento $Se - O$, la cual está relacionada con los modos internos del grupo H_2SeO_3 [199], relacionada con los subproductos generados en el proceso de reacción.

Por otro lado, tres señales posicionadas cerca de 3200 cm^{-1} , $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ y alrededor de 1400 cm^{-1} , se pueden asociar a enlaces $N - H$, $H - N - H$ (flexión antisimétrica) y $C - H$, respectivamente. Esto indica que trazas de hidrazina se encuentran en la superficie de las heteroestructuras ZnO/ZnSe [198], [200], lo cual es posible debido a que ninguna muestra fue sometida a tratamiento térmico alguno. También es importante señalar que la presencia de estas especies pudiera afectar la interacción tanto de las moléculas contaminantes como del agua con la superficie del fotocatalizador en el proceso de fotocatalisis.

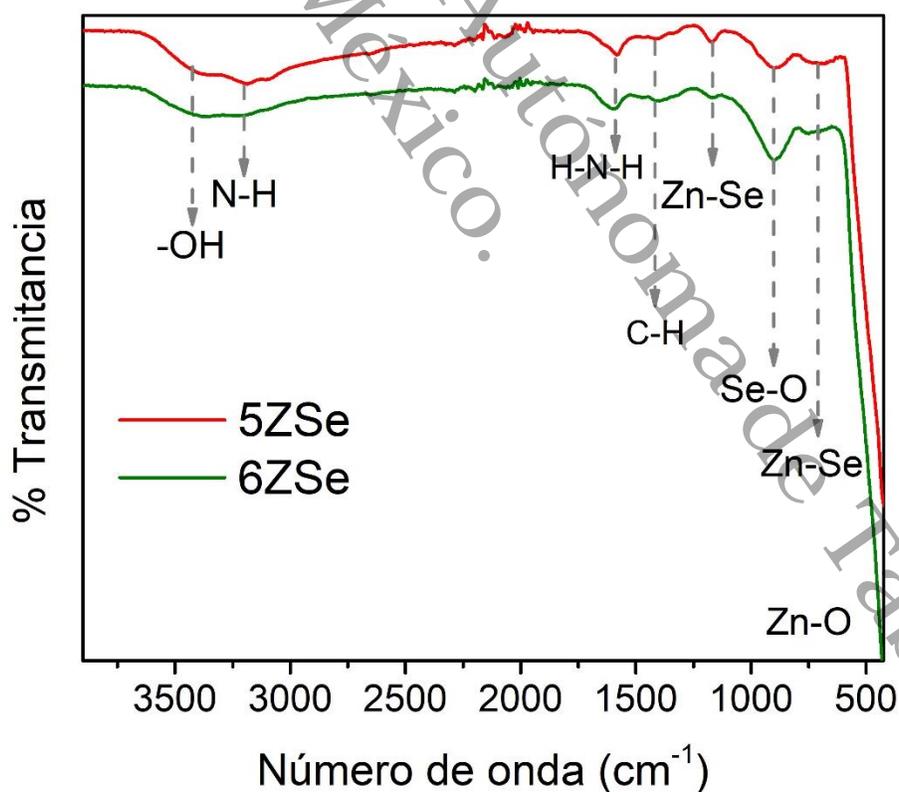


Fig. 46. Espectros FTIR a temperatura ambiente de las heteroestructuras ZnO/ZnSe sintetizadas utilizando diferentes fuentes de iones Zn^{2+} .

6.2.5. Espectroscopia de fotoelectrones fotoemitidos por rayos x

La composición química de las superficies de las muestras de estudio se confirmó mediante espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). En la Fig. 46 se muestran los espectros generales de XPS y espectros a nivel de núcleo de alta resolución para 5Z, 6Z, 5ZSe y 6ZSe. Se pueden observar las señales relacionadas a Zn, O, C, así como las señales Auger Zn LMM y OKLL en cada muestra analizada (Fig. 47-a). La señal de C 1s (285.08 eV) se asocia al carbón adsorbido en la superficie del fotocalizador.

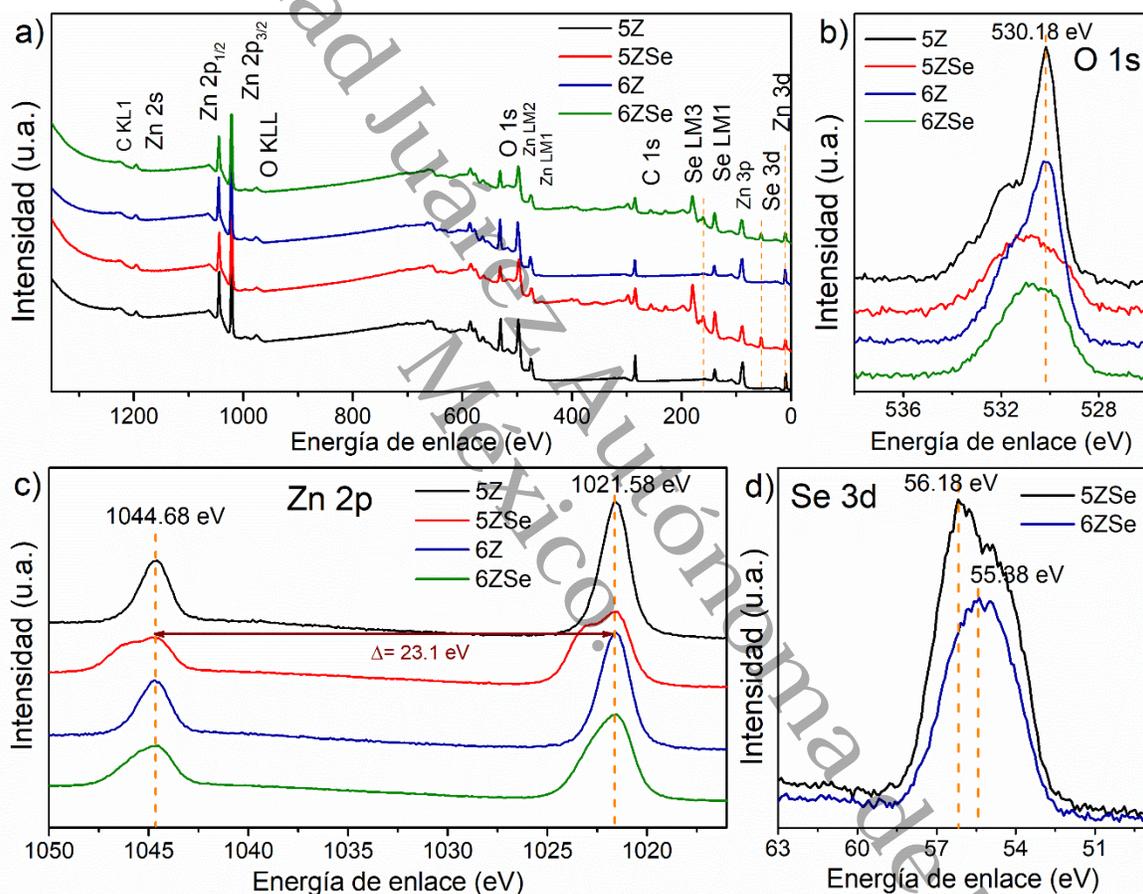


Fig. 47. a) Espectros generales de XPS y espectros a nivel de núcleo de alta resolución de b) O 1s, c) Zn 2p y d) Se 3d de las partículas de ZnO y las heteroestructuras de ZnO/ZnSe.

En la Fig. 47-b se exhibe espectro O 1s de todas las muestras, esta señal está asociada a los iones O^{2-} del ZnO, así como a los hidróxidos en la superficie del material [201]. Se observa que esta señal está centrada en 530.18 eV para 5Z y 6Z, sin embargo, existe un desplazamiento hacia 530.88 eV en las heteroestructuras ZnO/ZnSe. Además, en estas muestras, 5ZSe y 6ZSe, se observa una disminución en la intensidad de esta señal con

relación a las partículas de ZnO puras (5Z y 6Z) lo que indica una menor presencia de vacancias de O, debido a la formación de las partículas de ZnSe [196].

Por otro lado, las energías de enlaces del nivel de núcleo del Zn 2p correspondientes a Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2} se localizan en 1044.68 eV y 1021.58 eV en todas las muestras, sin embargo, es posible observar cambios en la intensidad y el ancho de estas señales para 5ZSe y 6ZSe en comparación con 5Z y 6Z, respectivamente (Fig. 47-c). Estas dos bandas se atribuyen a los iones Zn²⁺ tanto del ZnO como del ZnSe [26]. De acuerdo con el reporte de Li [196] este comportamiento está asociado por la formación de la capa de ZnSe sobre la matriz de ZnO.

Finalmente, en la Fig. 47-d es posible observar el espectro de alta resolución de Se 3d, el cual presenta una banda ancha localizada en 56.18 eV y 55.08 eV para 5ZSe y 6ZSe, respectivamente. Esta banda ancha puede ser la convolución de dos señales, Se 3d_{5/2} y Se 3d_{3/2} [25], [202], que garantiza la formación de ZnSe en las muestras 5ZSe y 6ZSe.

6.2.6. Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales fueron investigadas mediante fisisorción de nitrógeno, las isothermas de adsorción-desorción se presentan en la Fig. 48. Con base en la IUPAC la isothermas son tipo 4 con lazo de histeris HI. El método BET (Brunauer, Emmett -Teller) fue utilizado para evaluar el área superficial específica y las curvas de distribución de tamaño de poro fueron generadas mediante el modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda)

5Z presentó un área de 9.95 m²/g, al incorporarse las partículas de ZnSe el área incrementó considerablemente hasta 23.41 m²/g, sin embargo, el tamaño de poro en heteroestructura 5ZSe presentó una reducción del 55% en relación con los poros de 5Z. Esto podría indicar que las partículas de ZnSe no solo crecieron en la superficie sino también se han depositado en los poros del soporte (5Z), lo cual es congruente con el cambio en el lazo de histéresis que se observa en la Fig. 48.

Por otro lado, la muestra 6Z exhibió un área de 10.62 m²/g y al incorporarse las partículas de ZnSe, es decir en la heteroestructura 6ZSe, esta área prácticamente se duplicó. Como se puede observar la forma del lazo de histéresis se mantiene en el caso de 6Z y 6ZSe, lo cual indica que la forma de los poros en estas muestras es similar, también el tamaño de poro se

mantuvo en 1.57 nm. La distribución de tamaño de poro para cada una de las muestras se presenta en los recuadros de la Fig. 48.

Este incremento significativo en el área superficial específica en las heteroestructuras de ZnO/ZnSe aunado a la absorción mejorada en la región visible podría representar ventajas en estos materiales en las aplicaciones fotocatalíticas.

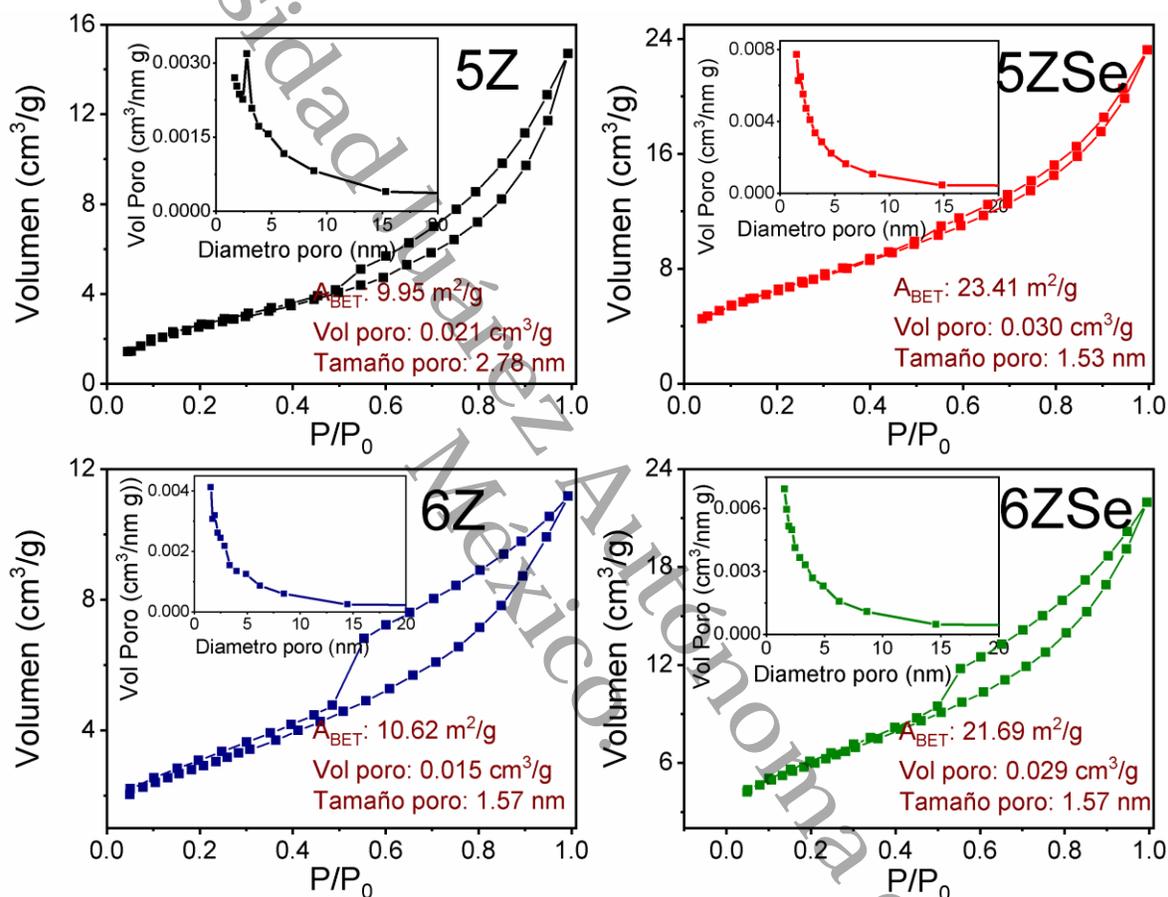


Fig. 48. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (recuadros) distribución de tamaño de poros de las partículas de ZnO y ZnO/ZnSe.

6.2.7. Espectroscopía UV-Vis

En la Fig. 49 se presentan los espectros de absorción UV-Vis para las partículas de ZnO y las heteroestructuras ZnO/ZnSe. Las muestras 5Z y 6Z presentan un borde de absorción característico del ZnO, el cual se encuentra alrededor de los 360 nm, mientras que en las muestras 5ZSe y 6ZSe, además de esta señal, es posible observar dos bandas alrededor de los 420 y 520 nm se atribuyen a la absorción de las partículas de ZnSe sobre la superficie de las

estructuras de ZnO. Algunas investigaciones atribuyen que la banda localizada alrededor de los 420 nm está asociada con la formación de ZnSe en fase wurtzita en la interfaz de ZnO y ZnSe cubico.

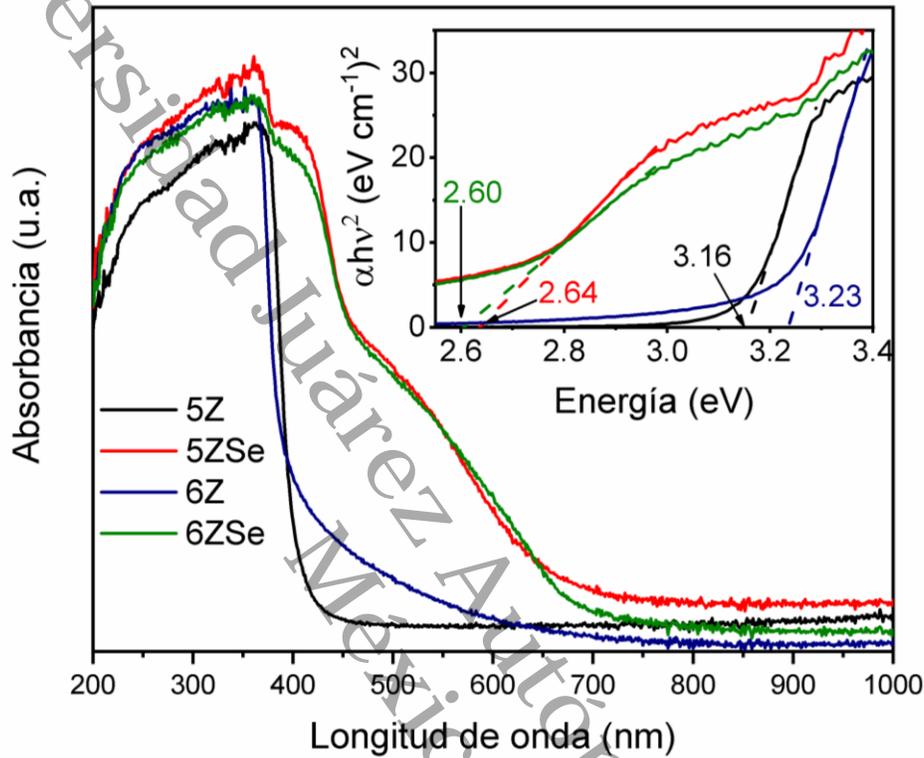


Fig. 49. Espectros de absorción UV-Vis y (recuadro) Gráfica de Tauc de las partículas de ZnO y ZnO/ZnSe.

Se utilizó la ecuación de Tauc para calcular los valores de brecha prohibida de cada una de las muestras.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (39)$$

Donde α es el coeficiente de adsorción, A es una constante y $n = \frac{1}{2}$ para semiconductores de transición directa [185]. Mediante un ajuste lineal de las gráficas de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) (Recuadro Fig. 49) los valores de E_g fueron calculados. 5Z presentó una brecha de energía de 3.16 eV, para 6Z la brecha fue de 3.23 eV. Mientras que para las heteroestructuras 5ZSe y 6ZSe exhibieron una brecha de energía de 2.64 y 2.60 eV, respectivamente. Esta disminución en los valores de la brecha de energía está relacionada con la mejora en la

absorción de las heteroestructuras en comparación con las partículas de ZnO puro, además, los valores obtenidos son congruentes con los reportados en la literatura.

6.2.8. Evaluación fotocatalítica: azul de metileno, rodamina B y 4-Nitrofenol

La eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras de ZnO/ZnSe fue evaluada empleando Azul de Metileno (MB) (10 ppm), Rodamina B (RhB) (10 ppm) y 4-Nitrofenol (4-NP) (18 ppm) como moléculas modelo. Se empleó 100 ml de la solución contaminante y se añadió 32 mg de catalizador. Previo a la irradiación, la solución fue puesta en baño ultrasónico en oscuridad por 30 min, esto con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción.

La degradación fotocatalítica se llevó a cabo durante un periodo de 240 min, empleando un simulador solar completamente reflexivo de Sciencetech que utiliza una lámpara de arco corto de xenón de 500W. El reactor se colocó a una distancia aproximada de 10 cm por de la fuente de iluminación. En periodos de 30 min una alícuota (5 ml aproximadamente) fue tomada de la solución y puesta en centrifugación, para separar las partículas de la solución, y así monitorear cambios en la intensidad de la absorbancia de la banda principal de los contaminantes empleados.

En la Fig. 50 se presentan los espectros de absorbancia para a) MB y b) RhB. Se puede observar que con las muestras 5Z, 5ZSe y 6ZSe la intensidad de la banda principal para cada uno de ellos disminuye a medida que el tiempo de irradiación aumenta, pero en el caso de 6Z esta disminución en la intensidad es escasa, incluso con el MB prácticamente es imperceptible.

Para el MB, la eficiencia de degradación después de 240 min de irradiación fue la siguiente: 5ZSe (45%) > 5Z (9%) > 6ZSe (6%) > 6Z (1%). Por otro lado, para la RhB, las muestras presentaron la siguiente secuencia de degradación: 5ZSe (73%) > 6ZSe (14%) > 5Z (11%) > 6Z (7%). En la Fig. 51 se presentan las gráficas de (C/C_0) vs tiempo de los materiales analizados para la degradación de a) MB y b) RhB. Se puede observar que en el proceso de fotólisis de ambos colorantes, éstos permanecen estables, entonces los porcentajes de degradación alcanzados se pueden atribuir a los fotocatalizadores utilizados.

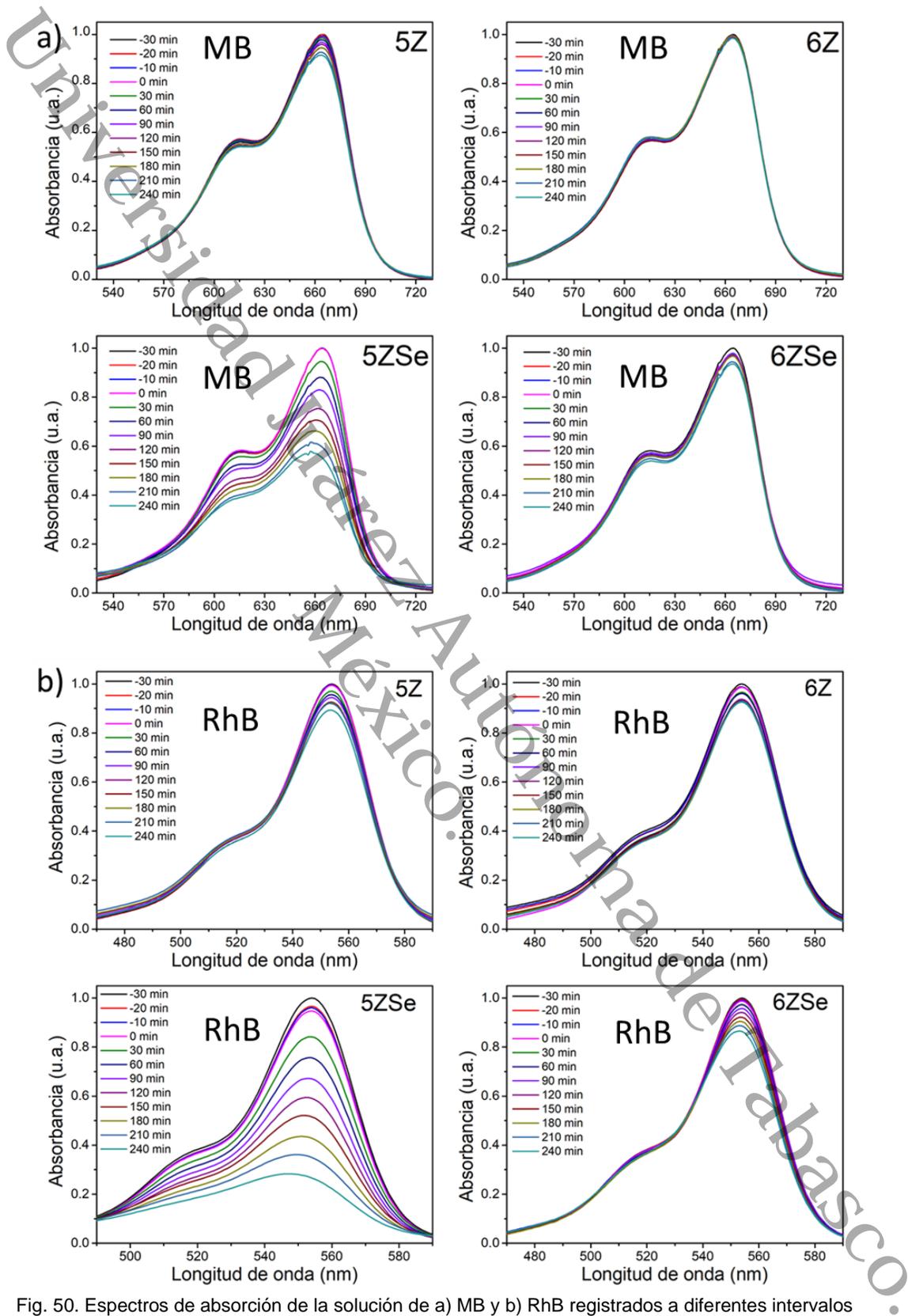


Fig. 50. Espectros de absorción de la solución de a) MB y b) RhB registrados a diferentes intervalos durante la degradación fotocatalítica por heteroestructuras de ZnO/ZnSe bajo radiación visible.

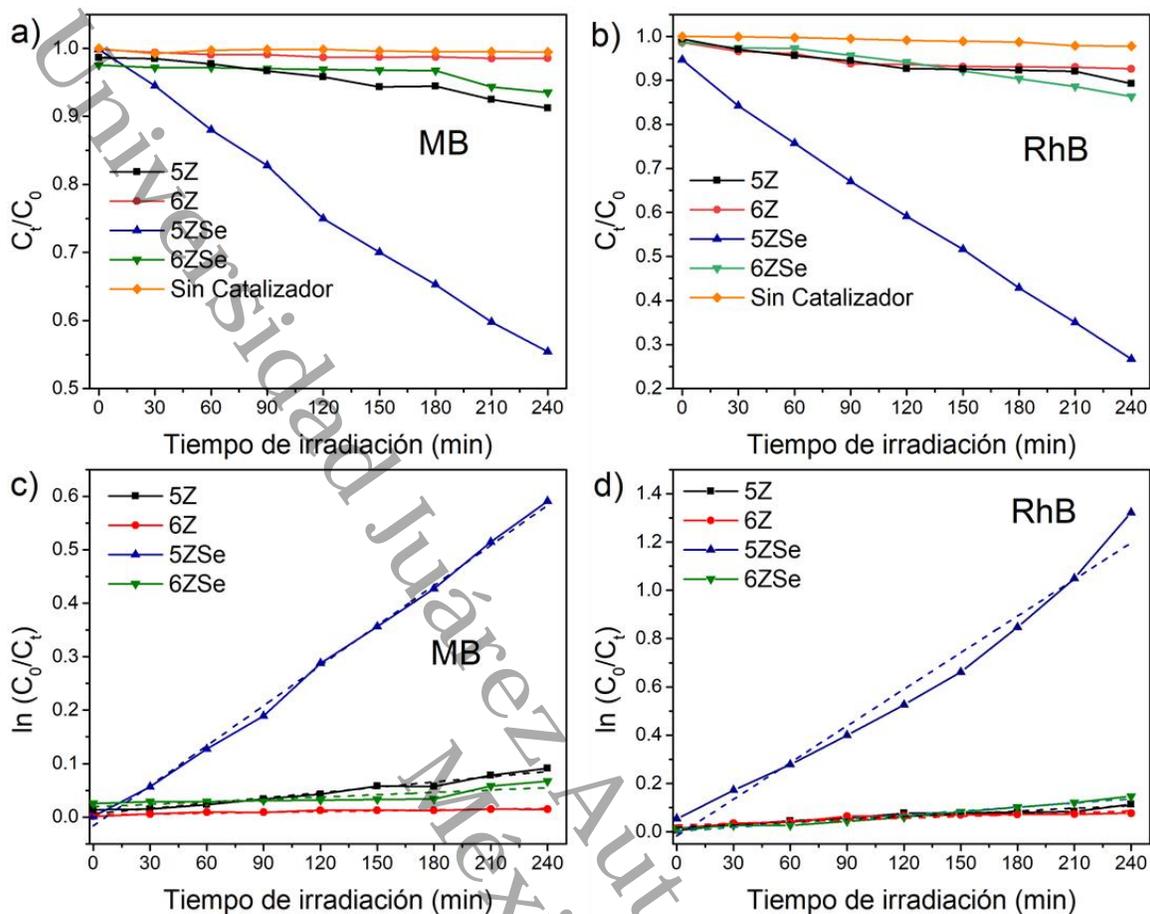


Fig. 51. Gráficas de (C/C_0) versus tiempo para heteroestructuras ZnO/ZnSe para la degradación de a) MB y b) RhB en diferentes intervalos de tiempo y cinética de degradación para c) MB y d) RhB.

Además, se utilizó el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (ec. 23) para calcular el valor de la constante cinética de velocidad, k , del proceso de degradación. Las gráficas $\ln(C_0/C_t)$ vs tiempo para MB y RhB, así como los ajustes realizados se muestran en la Fig. 51 c) y d), respectivamente y los valores calculados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Resumen del rendimiento fotocatalítico de las partículas de ZnO y ZnO/ZnSe obtenidas con diferente fuente de iones Zn^{2+} . D corresponde al % de degradación y k corresponde a la constante cinética.

| Muestra | MB | | RhB | |
|---------|-----|---------------------------|-----|---------------------------|
| | % D | k (min^{-1}) | % D | k (min^{-1}) |
| 5Z | 9 | 3.30×10^{-4} | 11 | 3.79×10^{-4} |
| 5ZSe | 45 | 2.50×10^{-3} | 73 | 4.30×10^{-3} |
| 6Z | 1 | 4.97×10^{-4} | 7 | 2.44×10^{-4} |
| 6ZSe | 6 | 1.49×10^{-4} | 14 | 5.59×10^{-4} |

Adicionalmente a estos colorantes, los fotocatalizadores 5Z, 5ZSe, 6Z y 6ZSe fueron evaluados frente al 4-NP. En la Fig. 52 se presenta los espectros de absorción de la prueba de fotólisis realizada en este contaminante. Se puede observar que al iniciar con el proceso de irradiación el espectro original se modifica, ya que aparece en él una pequeña señal localizada en 402 nm que está relacionada con ion fenolato (4-NPh) [169], esto indica que la energía emitida por el simulador solar es capaz de inducir cambios en la molécula contaminante original.

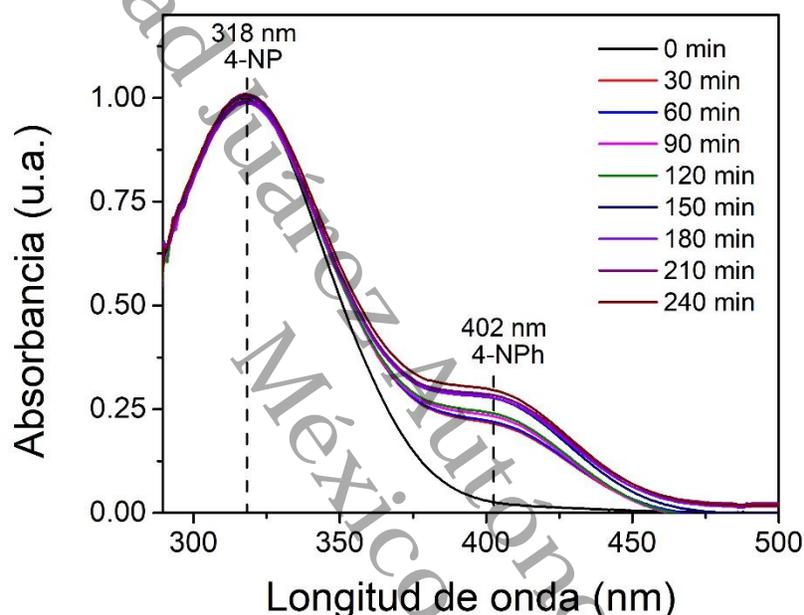


Fig. 52. Espectros de absorción UV-Vis de la prueba de fotólisis del 4-NP realizada con el simulador solar Sciencetech.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de fotocatalisis inicia con una etapa de adsorción-desorción, en la cual el fotocatalizador se pone en contacto con la solución contaminante en oscuridad. Al ocurrir esto la tonalidad de la solución cambio y también apareció una señal intensa correspondiente al ion fenolato (4-NPh) [169] que se localiza alrededor de los 400 nm , esto sucedió con cada una de los fotocatalizadores como se puede observar en la Fig. 53. También es posible observar puntos isobásticos, alrededor de 330-350 nm, en cada una de las muestras, lo que indica que ambas especies (4-NP y 4NPh) están presentes en la solución, es decir en estas pruebas se alcanzó una fotoreducción de 4-NP a 4NPh, sin la adición de borohidruro de sodio ($NaBH_4$), sulfito de sodio (Na_2SO_3) u otros agentes reactivos que se han reportado reducción química fotoasistida [203], [204].

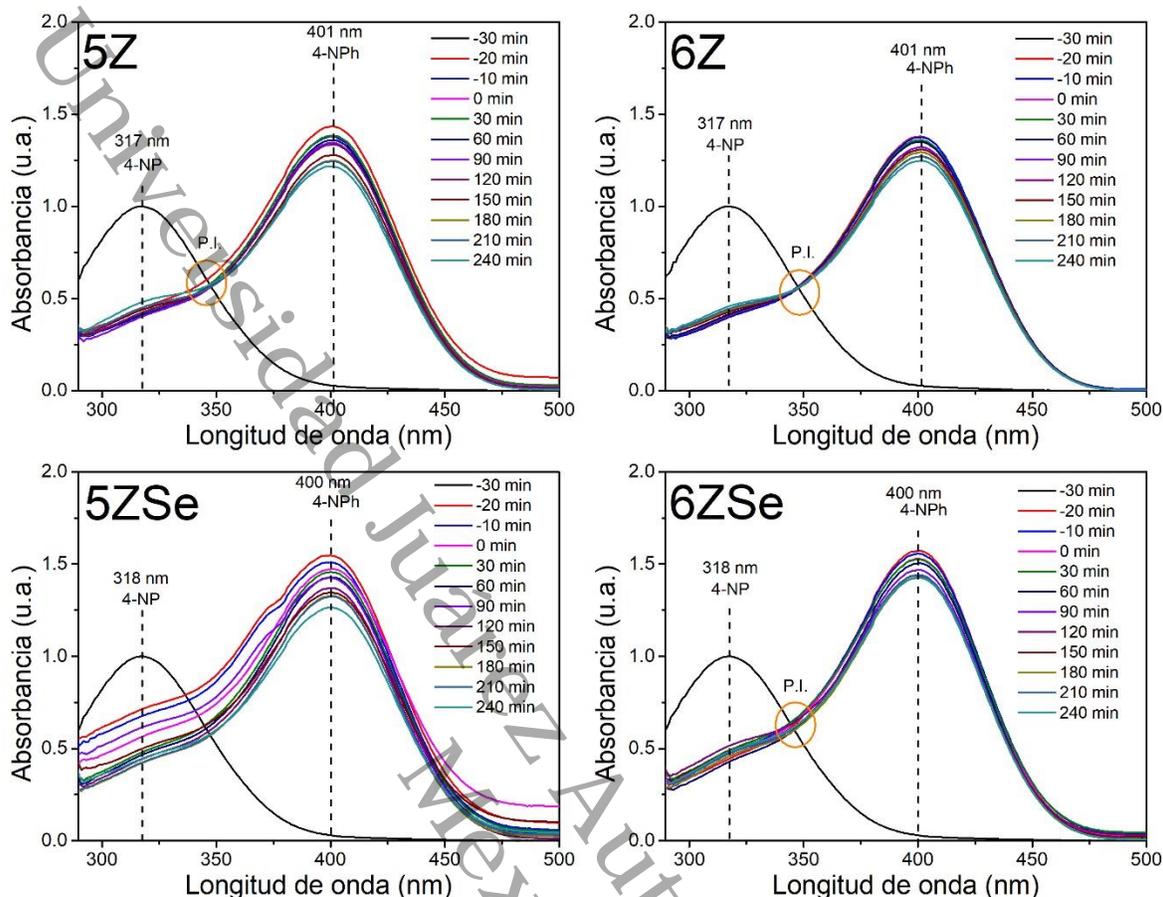


Fig. 53. Espectros de absorción UV-Vis de las pruebas fotocatalíticas de partículas de ZnO y ZnO/ZnSe frente al 4-NP con 240 min de irradiación empleando un simulador solar.

Como se puede observar en la Fig. 53 las muestras 5ZSe y 6ZSe presentan una mayor disminución en la banda del 4-NPh en comparación con las muestras 5Z y 6Z, respectivamente.

En general las heteroestructuras ZnO/ZnSe, es decir, las muestras 5ZSe y 6ZSe, exhibieron mejor desempeño fotocatalítico, lo cual se puede atribuir a diversos factores, entre ellos la mayor absorción de luz visible, gracias a la incorporación de las partículas de ZnSe, a el incremento en el área superficial específica, que contribuye a que un mayor número de especies se encuentren en contacto con el fotocatalizador dando paso a las reacciones redox que favorecen al proceso fotocatalítico y por último, a la heterounión formada en las heteroestructura ZnO/ZnSe ya que prolonga el tiempo de vida de los portadores de carga. Flores y colaboradores [205] indican que los portadores están espacialmente separados bajo transición indirecta de la banda de valencia del ZnSe a la banda de conducción de ZnO en la interfaz disminuyendo la tasa de recombinación del par e^-/h^+ .

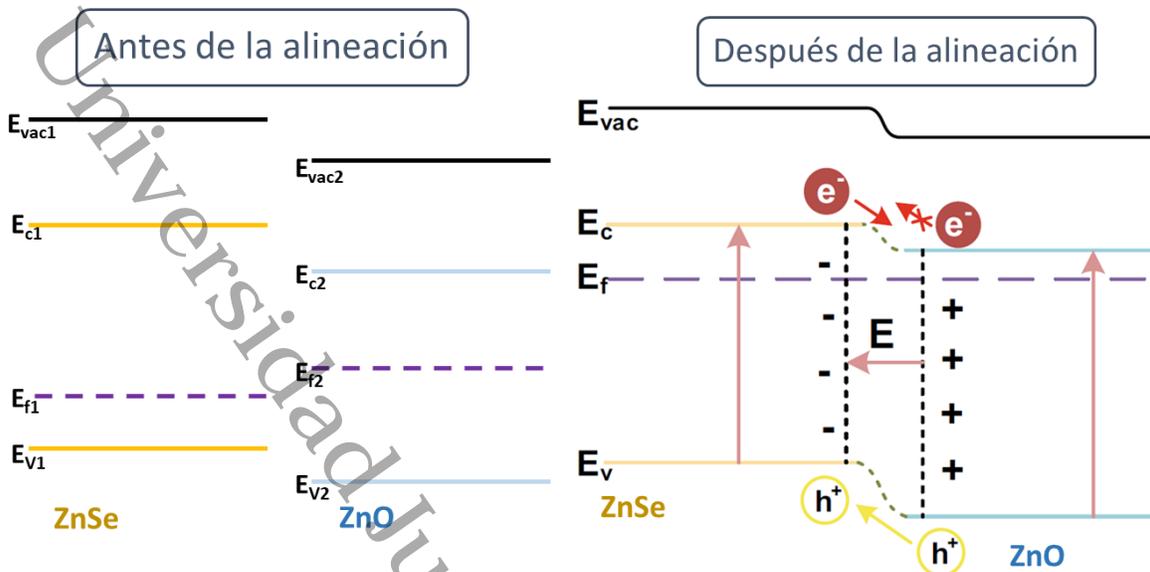
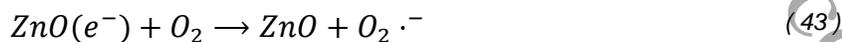
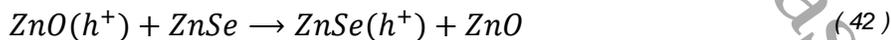
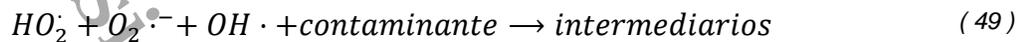
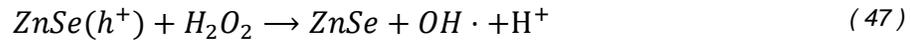
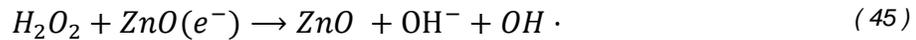


Fig. 54. Ilustraciones de las posiciones de las bandas de energía del ZnO y ZnSe antes y después de la alineación (heterounión tipo II) [206].

En la Fig. 54 se muestran los esquemas de las posiciones de bandas del ZnO y del ZnSe antes y después de la formación de la heterounión tipo II (escalonada) [206]. Cuando se ha formado la heteroestructura en estos materiales existen diferentes mecanismos que promueven la separación de carga: i) los huecos fotogenerados en la banda de valencia de ZnO pueden migrar a la banda de valencia del ZnSe (energéticamente posible por la alineación tipo II) [207] y ii) el campo eléctrico generado en la interfaz de la unión de ZnO-ZnSe proporciona una fuerza impulsora directa para la separación eficiente de las cargas fotogeneradas [208], iii) los electrones en la banda de conducción de ZnO se pueden transferir tanto a la banda de conducción del ZnSe como a la banda de valencia de ZnSe en la interfase [208], [209].

Ehsan [33] propuso un posible mecanismo fotocatalítico para las heteroestructuras ZnO/ZnSe, el cual se describe mediante las siguientes ecuaciones :





Como se muestra en la Fig. 54-b), cuando la heteroestructura se irradia con luz (UV-Visible), los e^- de la banda de conducción (BC) de ambos semiconductores se excitan, por los que quedan h^+ en sus respectivas bandas de valencia (VB) (Ec. 40). Como estos materiales generan una alineación de forma escalonada con las posiciones de sus bandas, los e^- de la BC de ZnSe se transfieren a la BC del ZnO CB (Ec. 41) y los h^+ de la BV del ZnO se transfieren a la VB del ZnSe (Ec. 42), por lo que se reduce la recombinación de carga.

Los h^+ de la BV del ZnSe son lo suficientemente positivos (1.17 V vs NHE) para oxidar agua o iones hidroxilo y los e^- de la BC en el ZnO pueden reaccionar con el oxígeno disuelto para formar aniones radicales superóxido ($O_2 \cdot^-$), los cuales a su vez generan radicales hidroxilos ($OH \cdot$) por medio de reacciones sucesivas (Ec. 44-45).

Por otro lado, los h^+ pueden ser capturados por los iones de hidroxilo o las moléculas de agua en la superficie del catalizador y formar $OH \cdot$ (Ec. 46-47) los cuales son de gran importancia para la degradación de los contaminantes.

El anión radical superóxido reacciona con el protón H^+ y produce el radical hidropéroxido (Ec. 48), que es una especie muy reactiva. Estas especies reactivas en su conjunto son las responsables de degradar los contaminantes (compuestos intermediarios) (Ec. 49), los que finalmente son liberados en forma de ácidos minerales, agua y dióxido de carbono (Ec.50).

6.3. Conclusión

Mediante el método hidrotermal asistido por microondas fue posible obtener heteroestructuras de ZnO/ZnSe, con formación de fase hexagonal de ZnO y fase cúbica para el ZnSe confirmadas. Los resultados de DRX, Raman, FTIR y XPS confirman la presencia de partículas de ZnSe en el material. La incorporación de estas partículas en la matriz del ZnO generó que las heteroestructuras incrementarán la absorción de energía en la región visible. Además, el tamaño de grano en las muestras de ZnO/ZnSe creció entre 12-24% en comparación con los tamaños que presentaron las partículas de ZnO puras. Los resultados confirman que el ZnSe no solo se generó en la superficie del ZnO sino también en los poros de este. Las heteroestructuras de ZnO/ZnSe exhiben un aumento en el área superficial específica prácticamente del 100% vs las muestras 5Z y 6Z.

En general las heteroestructuras ZnO/ZnSe presentaron mayor eficiencia que las partículas de ZnO, debido a la sinergia de las propiedades ópticas, estructurales y ópticas que redujeron la recombinación de cargas. Sin embargo, la presencia de trazas de subproductos del proceso de reacción, además de promover conglomerados en los fotocatalizadores pudieron intervenir en el proceso de fotocátalisis impidiendo alcanzar mejores rendimientos.

Conclusiones Generales

- Se obtuvieron fotocatalizadores de ZnO y ZnO/ZnSe mediante la síntesis asistida por microondas y se probó su efectividad en degradación de azul de metileno (MB), rodamina B (RhB) y 4-Nitrofenol (4-NP).
- La síntesis asistida por microondas permitió obtener partículas de ZnO de tamaño nanométrico, debido al calentamiento volumétrico y el rápido proceso de cristalización.
- Las vacancias de O y los defectos en la red del material favorecieron el mejor desempeño fotocatalítico frente a los contaminantes evaluados, alcanzando porcentajes de degradación del 99 y 98% para MB y RhB, respectivamente.
- Los cambios morfológicos y estructurales en las nanopartículas de ZnO estuvieron fuertemente influenciadas por la adición de NaOH y KOH usados para modificar el pH de la solución de reacción.
- Las especies remanentes del proceso de síntesis ($Na(CH_3COO)$ o $K(CH_3COO)$) adsorbidas en la superficie de las partículas genera una leve disminución en los porcentajes de degradación de estos fotocatalizadores.
- Las partículas de ZnO con conglomerados de 1.3 micras aproximadamente, exhibieron un escaso desempeño fotocatalítico (MB=18% y RhB=11%), lo que se atribuye principalmente a la alta tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados en el bulk del material.
- Las heteroestructuras ZnO/ZnSe se obtuvieron por síntesis asistida por microondas, utilizando dos precursores de fuente de iones de zinc diferentes: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- El pH y los precursores utilizados en la síntesis son parámetros que influyen fuertemente en la morfología de las partículas de ZnO, ya que las muestras en las que se utilizó $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, presentaron mejor desempeño fotocatalítico.
- Aunque las heteroestructuras ZnO/ZnSe presentaron mayor eficiencia que las partículas de ZnO, la presencia de trazas de subproductos del proceso de reacción,

además de promover conglomerados en los materiales, le impidió alcanzar mejores rendimientos fotocatalíticos a la heteroestructura.

- El ZnO sintetizado con $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NaOH, con pH cercano a su punto isoelectrico y tiempos cortos de reacción producen partículas de ZnO con propiedades que promueven el desempeño fotocatalítico del material, para su uso bajo luz UV o como soporte de una heteroestructura.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Perspectivas

A partir de los resultados presentados en este trabajo, las perspectivas de trabajos futuros se orientan principalmente en:

En primer lugar, se requiere optimizar el proceso de síntesis para eliminar/reducir las especies precursoras sin realizar tratamientos térmicos, ya que estos fomentan el crecimiento de las partículas, y esto puede ser contraproducente para el proceso de fotocátalisis. En este mismo sentido, se podrían estudiar otras fuentes de iones Zinc ya que como se pudo concluir en este trabajo, los precursores definen en cierto grado los subproductos generados y el tamaño de cristalito que de alguna forma afecta al proceso fotocatalítico.

También sería interesante complementar con un estudio de los subproductos generados en el proceso de fotocátalisis para verificar la toxicidad de las nuevas especies generadas.

Otro punto muy específico que sería importante verificar y variar durante los experimentos de fotocátalisis: es el pH. Lo anterior debido a que es un parámetro que puede ser muy determinante en el porcentaje de reducción de los contaminantes y en la velocidad de la mineralización.

Finalmente, pensando en una posible aplicación industrial, sería necesario realizar un estudio del grado de reutilización del material, evaluando el número de ciclos que se puede utilizar cada uno de los materiales sintetizados.

Anexos

Los ajustes presentados en la Fig.17 para los parámetros de red y la tensión en las partículas de ZnO sintetizadas a diferentes valores de pH's fueron realizados con funciones polinómicas de tercer orden, en la siguiente tabla se detallan las funciones que se acoplan a cada uno de ellos, así como el valor de R^2 correspondiente.

| | | Función | R^2 |
|------------------------------|------|---|--------|
| Tensión ϵ | NaOH | $y = -353.8463 + 12.60875x - 16.91802x^2 + 0.83394x^3$ | 0.9106 |
| | KOH | $y = -225.50252 + 8.87615x + 7.54201x^2 - 0.58843x^3$ | 0.9993 |
| Parámetro de red a | NaOH | $y = 3.27919 - 0.00774x + (9.78259E - 4)x^2 + (-4.04882E - 5)x^3$ | 0.7569 |
| | KOH | $y = 3.2901 - 0.0125x + 0.00161x^2 + (-6.5311E - 5)x^3$ | 0.6071 |
| Parámetro de red c | NaOH | $y = 5.24277 - 0.00915x + 0.00118x^2 + (-4.89890E - 5)x^3$ | 0.8592 |
| | KOH | $y = 5.26311 - 0.01885x + 0.00262x^2 + (-1.12926E - 4)x^3$ | 0.9942 |

Actividades de difusión y publicación del proyecto

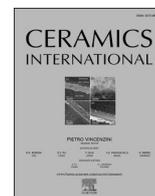
Participación en Congresos

- 2019 pH effect on the structural, optical, and morphological properties of ZnO nanoparticles obtained by microwave-assisted technique (Oral)
V. Sanchez-Fleites, E. López-Alejandro, **Marcela Arellano**, E. Ramirez-Morales, G. Pérez-Hernández, L. Rojas-Blanco.
XXVIII International Materials Research Congress
- 2019 Microwave-assisted synthesis of the ZnO/ZnSe heterostructure for improved visible light photocatalytic activity (Poster)
Marcela Arellano, R. Los Santos-Dominguez, E. Ponce-Recinos, E. Ramirez-Morales, G. Pérez-Hernández, L. Rojas-Blanco,
XXVIII International Materials Research Congress
- 2019 Síntesis de compuestos de ZnO/ZnS/CuS para estudio de la fotoactividad bajo irradiación visible (Poster)
Marcela Arellano, M. González-Solano, M. Hernández-Cruz, R. Ramírez-Betancour, G. Pérez-Hernández, E. Ramírez-Morales, L. Rojas-Blanco.
LXII Congreso Nacional de Física
- 2020 Synthesis of ZnO/ZnSe heterostructures by microwave-assisted method for efficient photocatalytic degradation of organic dye (Oral)
Marcela Arellano, E. Ramírez-Morales, M. Gonzalez-Solano, C. Ricárdez-Jiménez, G. Pérez-Hernández, L. Rojas-Blanco
XIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
- 2021 Efecto del pH en las propiedades morfológicas, texturales y ópticas de nanopartículas de ZnO sintetizadas por microondas para degradar contaminantes (Oral)
Marcela Arellano, E. Ramírez-Morales, Umapada Pal, G. Pérez-Hernández, L. Rojas-Blanco.
2do Congreso Internacional de Química Sustentabilidad Energética y Ambiental “Dr. Mario Molina Henríquez”



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

pH dependent morphology and texture evolution of ZnO nanoparticles fabricated by microwave-assisted chemical synthesis and their photocatalytic dye degradation activities

M. Arellano-Cortaza^a, E. Ramírez-Morales^a, U. Pal^b, G. Pérez-Hernández^a, L. Rojas-Blanco^{a,*}

^a Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/n Zona de La Cultura, Colonia Magisterial, CP 86690, Villahermosa Centro, Tabasco, Mexico

^b Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48, CP 72570, Puebla, Pue, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Microwave assisted synthesis
pH control
ZnO nanoparticles
Photocatalysis

ABSTRACT

ZnO nanostructures are well-known photocatalysts for the degradation of toxic organic dyes and their morphology, size, and other physicochemical properties play important roles in their photocatalytic performance. To study the effect of size, morphology, and synthesis conditions in photocatalytic performance, we synthesized ZnO nanoparticles of different morphologies through a simple microwave-assisted chemical process at different pH values of the reaction mixture. Different pH values of the reaction mixture produced ZnO nanoparticles of different morphologies and sizes. The nature of the pH controlling agent and final pH of the reaction mixture were seen to have considerable effects on the lattice parameters and microstrain of the ZnO nanocrystals, along with their photocatalytic performance. We observed that while the ZnO nanostructures synthesized at very high pH values of the reaction mixture have a high specific surface area, their photocatalytic activity is higher when they are synthesized at acidic pH or pH near the isoelectric point of ZnO. The results demonstrate that the photocatalytic activity of ZnO nanostructures not only depends on their size or specific surface area but also strongly depends on the concentration of catalytic sites at their surface.

1. Introduction

Population growth and subsequent increased energy demand of the present world along with insufficient environmental awareness of the people have increased water pollution to a level of considerable concern [1–3].

The release in effluents of unutilized chemical and biological agents from textile, wood, chemical, and pharmaceutical industries containing organic dyes, unutilized chemical and biological agents are the principal causes of present water pollution. All these compounds and biological agents are hazardous not only to marine or aquatic lives but also for surrounding wildlife and public health [4–6]. Among the above-mentioned contaminants released through industrial effluents, organic dyes of ionic or neutral nature such as Methylene Blue (MB), Rhodamine B (RhB), and Auramine O are the main components of textile and wool industry effluents, which, dissolved in water, reduce its oxygen content, causing the death of aquatic animals such as fishes and various microorganism. The presence of dyes in water bodies can also have various human effects depending on the degree of exposure since some

compounds are highly toxic and carcinogenic [7].

Several strategies have been adopted for eliminating organic dyes from wastewater, which include physical, biological, and chemical methods. Membrane-filtration processes, aerobic microbial degradation and chemical oxidation using Fenton's reagents are some of the popular methods. While these strategies cannot remove the contaminants completely, they generate equally toxic sub-products. Advanced oxidation processes (AOP) are a promising technology for dye degradation because they can generate highly reactive hydroxyl radicals (OH·) in large numbers and thus complete the oxidation of many pollutants, generating carbon dioxide, water, acid, or mineral salts as by-products [8]. Photo-active semiconductors, especially metal oxides have been utilized as catalysts in AOP processes. The use of metal oxides as photocatalysts in AOP has become relevant due to their high activity and stability, as well as low cost, and non-toxicity [9]. In AOP, the semiconductor photocatalyst is illuminated with visible or UV radiation of energy equal to or greater than its bandgap energy to produce electrons and holes. The photo-generated electron-hole pairs reach the surface of the semiconductor catalyst and are responsible for the redox reactions

* Corresponding author.

E-mail addresses: lizethrb@gmail.com, lizeth.rojas@ujat.mx (L. Rojas-Blanco).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.170>

Received 6 November 2020; Received in revised form 25 May 2021; Accepted 21 June 2021

Available online 24 June 2021

0272-8842/© 2021 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Referencias

- [1] O. J. Guerra and G. V. Reklaitis, “Advances and challenges in water management within energy systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 4009–4019, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.10.071.
- [2] P. J. Landrigan *et al.*, “The Lancet Commission on pollution and health,” *Lancet*, vol. 391, no. 10119, pp. 462–512, Feb. 2018, doi: 10.1016/S0140-6736(17)32345-0.
- [3] H. Zhen *et al.*, “Assessing the impact of wastewater treatment plant effluent on downstream drinking water-source quality using a zebrafish (*Danio Rerio*) liver cell-based metabolomics approach,” *Water Res.*, vol. 145, pp. 198–209, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2018.08.028.
- [4] S. T. Khan and A. Malik, “Engineered nanomaterials for water decontamination and purification: From lab to products,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 363, pp. 295–308, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.09.091.
- [5] W. Duan, F. Meng, H. Cui, Y. Lin, G. Wang, and J. Wu, “Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 157, pp. 441–456, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.ECOENV.2018.03.089.
- [6] Z. Vryzas, “Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions,” *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, vol. 4, pp. 5–9, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.COESH.2018.03.001.
- [7] L. Piemontese *et al.*, “Estimating the global potential of water harvesting from successful case studies,” *Glob. Environ. Chang.*, vol. 63, no. June, p. 102121, 2020, doi: 10.1016/j.gloenvcha.2020.102121.
- [8] A. B. Müller, T. Avellán, and J. Schanze, “Risk and sustainability assessment framework for decision support in ‘water scarcity – water reuse’ situations,” *J. Hydrol.*, vol. 591, no. August, p. 125424, 2020, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.125424.
- [9] UNESCO, “No Title,” 2021. WWW.UNESCO.ORG.
- [10] M. Sievers, “Advanced Oxidation Processes,” *Treatise Water Sci.*, vol. 4, pp. 377–

- 408, 2010, doi: 10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2.
- [11] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 219, pp. 189–207, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2018.04.103.
- [12] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, and H. Zhang, “2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 1917–1933, 2016, doi: 10.1002/adma.201503270.
- [13] S. S. Martín, M. J. Rivero, and I. Ortiz, “Unravelling the mechanisms that drive the performance of photocatalytic hydrogen production,” *Catalysts*, vol. 10, no. 8, pp. 1–27, 2020, doi: 10.3390/catal10080901.
- [14] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A. M. Al-Mayouf, and S. Karuppuchamy, “Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 828, p. 154281, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154281.
- [15] J. Singh and R. K. Soni, “Controlled synthesis of CuO decorated defect enriched ZnO nanoflakes for improved sunlight-induced photocatalytic degradation of organic pollutants,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 521, no. April, p. 146420, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146420.
- [16] E. da Silva *et al.*, “Synthesis of ZnO Nanoparticles by the Sol-Gel Protein Route: A Viable and Efficient Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ibuprofen,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 31, no. 8, pp. 1648–1653, 2020, doi: 10.21577/0103-5053.20200050.
- [17] F. Rouzafzay, R. Shidpour, M. Z. M. Al-Abri, F. Qaderi, A. Ahmadi, and M. T. Z. Myint, “Graphene@ZnO nanocompound for short-time water treatment under sun-simulated irradiation: Effect of shear exfoliation of graphene using kitchen blender on photocatalytic degradation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 829, p. 154614, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154614.

- [18] A. Mohammadzadeh *et al.*, “Synergetic photocatalytic effect of high purity ZnO pod shaped nanostructures with H₂O₂ on methylene blue dye degradation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 845, p. 156333, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156333.
- [19] A. Raja *et al.*, “Fabrication of effective visible-light-driven ternary Z-scheme ZnO-Ag-BiVO₄ heterostructured photocatalyst for hexavalent chromium reduction,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 252, no. April, p. 117446, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117446.
- [20] S. Moradi *et al.*, “Performance and reaction mechanism of MgO/ZnO/Graphene ternary nanocomposite in coupling with LED and ultrasound waves for the degradation of sulfamethoxazole and pharmaceutical wastewater,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 251, no. July, p. 117373, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117373.
- [21] A. G. Acedo-Mendoza, A. Infantes-Molina, D. Vargas-Hernández, C. A. Chávez-Sánchez, E. Rodríguez-Castellón, and J. C. Tánori-Córdova, “Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 119, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105257.
- [22] C. Zhang *et al.*, “p-n Heterojunction of BiOI/ZnO nanorod arrays for piezophotocatalytic degradation of bisphenol A in water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 399, no. June, p. 123109, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123109.
- [23] D. Hu, C. Song, X. Jin, and Q. Huang, “Polymer solution-assisted assembly of hierarchically nanostructured ZnO onto 2D neat graphene sheets with excellent photocatalytic performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 843, p. 156030, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156030.
- [24] G. Xu, Z. Zhang, T. Li, M. Du, Y. Guan, and C. Guo, “Continuous high-efficient degradation of organic pollutants based on sea urchin-like Fe₃O₄/ZnO/ZnSe heterostructures in photocatalytic magnetically fixed bed reactor,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 603, no. June, p. 125198, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125198.
- [25] N. Al Abass, T. F. Qahtan, M. A. Gondal, R. A. Moqbel, and A. Bubshait, “Laser-

- assisted synthesis of ZnO/ZnSe hybrid nanostructured films for enhanced solar-light induced water splitting and water decontamination,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 43, pp. 22938–22949, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.193.
- [26] Z. Ren, X. Liu, Z. Zhuge, Y. Gong, and C. Q. Sun, “MoSe₂/ZnO/ZnSe hybrids for efficient Cr(VI) reduction under visible light irradiation,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 1, pp. 180–187, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63484-4.
- [27] A. M. Mostafa and A. A. Menazea, “Laser-assisted for preparation ZnO/CdO thin film prepared by pulsed laser deposition for catalytic degradation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 176, p. 109020, 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.109020.
- [28] K. Shamsa, P. S. M. Rajaitha, S. Vinoth, C. Murugan, P. Rameshkumar, and A. Pandikumar, “In situ formed zinc oxide/graphitic carbon nitride nanohybrid for the electrochemical determination of 4-nitrophenol,” *Microchim. Acta*, vol. 187, no. 10, 2020, doi: 10.1007/s00604-020-04525-y.
- [29] W. Raza and M. Faraz, “Novel g-C₃N₄/Fe-ZnO/RGO nanocomposites with boosting visible light photocatalytic activity for MB, Cr (VI), and outstanding catalytic activity toward para-nitrophenol reduction,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 32, p. 325603, 2020.
- [30] H. Liu, Y. Hu, X. He, H. Jia, X. Liu, and B. Xu, “In-situ anion exchange fabrication of porous ZnO/ZnSe heterostructural microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 633–640, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2015.08.001.
- [31] G. Mahalakshmi, M. Rajeswari, and P. Ponnarasi, “Synthesis of few-layer g-C₃N₄ nanosheets-coated MoS₂/TiO₂ heterojunction photocatalysts for photo-degradation of methyl orange (MO) and 4-nitrophenol (4-NP) pollutants,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 120, no. June, p. 108146, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108146.
- [32] B. Lavakusa, D. Rama Devi, N. Belachew, and K. Basavaiah, “Selective synthesis of visible light active γ -bismuth molybdate nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of methylene blue, reduction of 4-nitrophenol, and antimicrobial activity,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 60, pp. 36636–36643, 2020, doi: 10.1039/d0ra07459d.

- [33] M. F. Ehsan *et al.*, “One-pot facile synthesis of the ZnO/ZnSe heterostructures for efficient photocatalytic degradation of azo dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 459, no. July, pp. 194–200, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.07.162.
- [34] J. He *et al.*, “Enhanced photocatalytic efficiency of ZnO/ZnSe coaxial nanowires through interfacial strain modification,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 103, pp. 430–434, 2018, doi: 10.1016/j.physe.2018.06.029.
- [35] L. Li, X. Zhang, W. Zhang, L. Wang, X. Chen, and Y. Gao, “Microwave-assisted synthesis of nanocomposite Ag/ZnO–TiO₂ and photocatalytic degradation Rhodamine B with different modes,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 457, pp. 134–141, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2014.05.060.
- [36] S. Rajendran, M. M. Khan, F. Gracia, J. Qin, V. K. Gupta, and S. Arumainathan, “Ce³⁺-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 31641, Aug. 2016, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep31641>.
- [37] C. Wu, L. Shen, Y.-C. Zhang, and Q. Huang, “Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 12, pp. 1794–1796, Jun. 2011, doi: 10.1016/J.MATLET.2011.03.070.
- [38] Y. Zhu, X. Zhang, R. Li, and Q. Li, “Planar-defect-rich zinc oxide nanoparticles assembled on carbon nanotube films as ultraviolet emitters and photocatalysts,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4728, Apr. 2014, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep04728>.
- [39] M. Ghoul *et al.*, “Synthesis of core/shell ZnO/ZnSe nanowires using novel low cost two-steps electrochemical deposition technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 660–664, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2015.06.100.
- [40] S. Gubbala, V. Chakrapani, V. Kumar, and M. K. Sunkara, “Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2411–2418, Aug. 2008, doi: 10.1002/adfm.200800099.

- [41] S. J. Phang, V. L. Wong, L. L. Tan, and S. P. Chai, "Recent advances in homojunction-based photocatalysis for sustainable environmental remediation and clean energy generation," *Appl. Mater. Today*, vol. 20, p. 100741, 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100741.
- [42] B. Ohtani, *Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts*. Elsevier B.V., 2013.
- [43] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, *Photocatalysis*. 2018.
- [44] M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Rafique, M. S. Rafique, T. Nawaz, and M. Sagir, *Chapter 5 - Nanomaterials for photocatalysis*. Elsevier Inc., 2020.
- [45] M. A. Rauf and S. S. Ashraf, "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 10–18, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.02.026.
- [46] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. July 2016, pp. 536–551, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [47] A. Gołabiewska, M. P. Kobylański, and A. Zaleska-Medynska, *Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis*. 2018.
- [48] H. Wang, X. Zhang, and Y. Xie, "Recent progress in ultrathin two-dimensional semiconductors for photocatalysis," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 130, no. April, pp. 1–39, 2018, doi: 10.1016/j.mser.2018.04.002.
- [49] Z. Youssef *et al.*, "Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification," *Dye. Pigment.*, vol. 159, pp. 49–71, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2018.06.002.
- [50] S. T. Khan and A. Malik, "Engineered nanomaterials for water decontamination and purification : From lab to products," *J. Hazard. Mater.*, vol. 363, no. August 2018, pp. 295–308, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.091.
- [51] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, "Review on the improvement of the photocatalytic

- and antibacterial activities of ZnO,” *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 792–820, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142.
- [52] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.064.
- [53] A. Di Mauro, M. E. Fragalà, V. Privitera, and G. Impellizzeri, “ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 69, no. July 2016, pp. 44–51, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.03.029.
- [54] Z. Youssef, L. Colombeau, N. Yesmurzayeva, and F. Baros, “Dyes and Pigments Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis : Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification,” vol. 159, no. May, pp. 49–71, 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.06.002.
- [55] P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, and J. He, “Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 1168–1171, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.173.
- [56] Z. Yu, L. C. Yin, Y. Xie, G. Liu, X. Ma, and H. M. Cheng, “Crystallinity-dependent substitutional nitrogen doping in ZnO and its improved visible light photocatalytic activity,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 400, pp. 18–23, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.02.046.
- [57] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [58] P. A. K. Reddy, P. V. L. Reddy, E. Kwon, K.-H. Kim, T. Akter, and S. Kalagara, “Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media,” *Environ. Int.*, vol. 91, pp. 94–103, May 2016, doi: 10.1016/J.ENVINT.2016.02.012.
- [59] C. Di Valentin and G. Pacchioni, “Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F,” *Catal. Today*, vol. 206, pp. 12–18, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2011.11.030.
- [60] B. P. Nenavathu, A. V. R. Krishna Rao, A. Goyal, A. Kapoor, and R. K. Dutta,

- “Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 459, pp. 106–113, May 2013, doi: 10.1016/J.APCATA.2013.04.001.
- [61] W. Yu, J. Zhang, and T. Peng, “New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 220–227, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.07.031.
- [62] B. J. Skromme and G. K. Sujana, “Semiconductor Heterojunctions ☆,” *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, no. November 2017, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11219-6.
- [63] I. J. Ani, U. G. Akpan, M. A. Olutoye, and B. H. Hameed, “Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂ and ZnO-based photocatalysts: Recent development,” *J. Clean. Prod.*, vol. 205, pp. 930–954, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.189.
- [64] L. Zhang and M. Jaroniec, “Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 2–17, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.192.
- [65] H. Wang, Y. Cai, J. Zhou, J. Fang, and Y. Yang, “Crystallization-mediated amorphous Cu_xO (x = 1, 2)/crystalline CuI p–p type heterojunctions with visible light enhanced and ultraviolet light restrained photocatalytic dye degradation performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 402, pp. 31–40, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.069.
- [66] H. Heng, Q. Gan, P. Meng, and X. Liu, “The visible-light-driven type III heterojunction H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂-In₂S₃: A photocatalysis composite with enhanced photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 51–59, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.116.
- [67] J. Lin, Z. Luo, J. Liu, and P. Li, “Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 87, pp. 24–31, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.MSSP.2018.07.003.
- [68] D. Tuncel and A. N. Ökte, “ZnO@CuO derived from Cu-BTC for efficient UV-

- induced photocatalytic applications,” *Catal. Today*, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.10.049.
- [69] X. Li, B. Wei, J. Wang, X. Li, H. Zhai, and J. Yang, “Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of ZnSe(en)0.5, ZnSe and ZnO nanosheets,” *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 287–295, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.07.100.
- [70] S. Cho, J. W. Jang, J. S. Lee, and K. H. Lee, “Porous ZnO-ZnSe nanocomposites for visible light photocatalysis,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 2066–2071, 2012, doi: 10.1039/c2nr11869f.
- [71] T. Mavrič, M. Valant, M. Forster, A. J. Cowan, U. Lavrenčič, and S. Emin, “Design of a highly photocatalytically active ZnO/CuWO₄ nanocomposite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 483, pp. 93–101, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.JCIS.2016.08.019.
- [72] C. Karunakaran, P. Vinayagamorthy, and J. Jayabharathi, “Electrical, optical and photocatalytic properties of polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesized Mn-doped TiO₂/ZnO core-shell nanoparticles,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 64, pp. 569–580, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.SPMI.2013.10.021.
- [73] A. El Mragui, I. Daou, and O. Zegaoui, “Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO₂) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials,” *Catal. Today*, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.01.016.
- [74] M. Taghavi *et al.*, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO-supported phosphomolybdic acid nanocomposites,” *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp. 546–553, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2017.11.031.
- [75] J. Wang, G. Wang, X. Wei, G. Liu, and J. Li, “ZnO nanoparticles implanted in TiO₂ macrochannels as an effective direct Z-scheme heterojunction photocatalyst for degradation of RhB,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, pp. 666–675, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.06.182.
- [76] D. Štrbac *et al.*, “Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol.

- 113, pp. 174–183, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.PSEP.2017.10.007.
- [77] S. Moradi, P. Aberoomand-Azar, S. Raeis-Farshid, S. Abedini-Khorrami, and M. H. Givianrad, “The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 20, no. 4, pp. 373–378, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.JSCS.2012.08.002.
- [78] G. HITKARI, S. SINGH, and G. PANDEY, “Photoluminescence behavior and visible light photocatalytic activity of ZnO, ZnO/ZnS and ZnO/ZnS/ α -Fe₂O₃ nanocomposites,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 28, no. 7, pp. 1386–1396, Jul. 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64777-6.
- [79] M. F. Sanad, A. E. Shalan, S. M. Bazid, and S. M. Abdelbasir, “Pollutant degradation of different organic dyes using the photocatalytic activity of ZnO@ZnS nanocomposite materials,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 3981–3990, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2018.05.035.
- [80] Y. Zhang *et al.*, “One-step hydrothermal fabrication of erythrocyte-like ZnS/ZnO composite with superior visible light photocatalytic performance,” *Mater. Lett.*, vol. 228, pp. 305–308, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.MATLET.2018.05.121.
- [81] N. Liu and Z. Li, “Bimetal-organic frameworks derived carbon doped ZnO/Co₃O₄ heterojunction as visible-light stabilized photocatalysts,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 79, pp. 24–31, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.MSSP.2018.01.004.
- [82] M. Hassanpour, H. Safardoust-Hojaghan, and M. Salavati-Niasari, “Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized Co₃O₄/ZnO nanocomposite,” *J. Mol. Liq.*, vol. 229, pp. 293–299, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2016.12.090.
- [83] A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, and B. Benyoucef, “Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell,” *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 529–538, 2015.
- [84] N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, “ZnO

- nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 406, pp. 339–347, 2017.
- [85] J. Leitner, V. Bartůněk, D. Sedmidubský, and O. Jankovský, “Thermodynamic properties of nanostructured ZnO,” *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 1–11, 2018.
- [86] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016.
- [87] G. Pérez-Hernández *et al.*, “Effect of a compact ZnO interlayer on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 100, pp. 21–26, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.012>.
- [88] Q. Peng, Y. Dong, and Y. Li, “ZnSe semiconductor hollow microspheres,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 26, pp. 3027–3030, 2003, doi: 10.1002/anie.200250695.
- [89] E. Liu, X. Zhang, P. Xue, J. Fan, and X. Hu, “Carbon membrane bridged ZnSe and TiO₂ nanotube arrays: Fabrication and promising application in photoelectrochemical water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 9635–9647, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.207.
- [90] Z. Shi, J. Liu, D. Liu, Q. Zhang, J. Lang, and X. Li, “Preparation and Comparison of the Photocatalytic Properties of ZnSe with Different Crystalline Phases,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 256, no. 8, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1002/pssb.201800754.
- [91] P. Rudolph, N. Schäfer, and T. Fukuda, “Crystal growth of ZnSe from the melt,” *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 15, no. 3, pp. 85–133, 1995, doi: 10.1016/0927-796X(95)00182-4.
- [92] L. Sun, L. C. Shi, and C. Wang, “Investigations of Phonons in Zinc-Blende and Wurtzite by Raman Spectroscopy,” *Appl. Mol. Spectrosc. to Curr. Res. Chem. Biol. Sci. IntechOpen, London*, pp. 23–40, 2016.
- [93] W. Wei, Z. Shao, Y. Zhang, R. Qiao, and J. Gao, “Fundamentals and Applications of Microwave Energy in Rock and Concrete Processing -A Review,” *Appl. Therm. Eng.*, p. 113751, 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.113751.

- [94] D. El Khaled, N. Novas, J. A. Gazquez, and F. Manzano-Agugliaro, "Microwave dielectric heating: Applications on metals processing," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. December 2016, pp. 2880–2892, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.043.
- [95] F. Bensebaa, *Wet Production Methods*, vol. 19. 2013.
- [96] S. H. S. Chan, T. Y. Wu, J. C. Juan, and C. Y. Teh, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, no. 9, pp. 1130–1158, 2011, doi: 10.1002/jctb.2636.
- [97] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, "Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water," *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100233, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.
- [98] S. Alvarez-Torrellas, M. Boutahala, N. Boukhalfa, and M. Munoz, "Effective adsorption of methylene blue dye onto magnetic nanocomposites. Modeling and reuse studies," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 21, 2019, doi: 10.3390/app9214563.
- [99] D. Heger, J. Jirkovský, and P. Klán, "Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 30, pp. 6702–6709, 2005, doi: 10.1021/jp050439j.
- [100] G. M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, and H. G. Kruger, "Rhodamine Dyes," *Met. Synth. Org. Dye.*, pp. 185–191, 2018, doi: 10.1016/b978-0-12-815647-6.00014-5.
- [101] M. Van Der Auweraer, B. Verschuere, and F. C. De Schryver, "Absorption and fluorescence properties of rhodamine b derivatives forming langmuir-blodgett films," *Langmuir*, vol. 4, no. 3, pp. 583–588, 1988, doi: 10.1021/la00081a016.
- [102] E. E. Mbu, D. Dodoo-arhin, S. K. Ntwampe, E. Malenga, and E. Fosso-kankeu, "Photocatalytic Degradation of AZO Dye and Rhodamine Dyes Using Copper (II) Oxide Nanoparticles," no. November, 2018, doi: 10.17758/eaes4.eap1118210.
- [103] C. S. Nunes and K. Malmlöf, "Enzymatic decontamination of antimicrobials, phenols, heavy metals, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, dyes, and animal waste,"

- Enzym. Hum. Anim. Nutr. Princ. Perspect.*, pp. 331–359, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-805419-2.00017-4.
- [104] W. Raza, J. Lee, N. Raza, Y. Luo, K. H. Kim, and J. Yang, “Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 71, pp. 1–18, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2018.11.024.
- [105] T. Singh, A. K. Bhatiya, P. K. Mishra, and N. Srivastava, *An effective approach for the degradation of phenolic waste: Phenols and cresols*. Elsevier Inc., 2019.
- [106] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, and D. Astruc, “Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 287, pp. 114–136, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.01.002.
- [107] Q. Dai, L. Lei, and X. Zhang, “Enhanced degradation of organic wastewater containing p-nitrophenol by a novel wet electrocatalytic oxidation process: Parameter optimization and degradation mechanism,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 61, no. 2, pp. 123–129, 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2007.10.006.
- [108] A. Hernández-Gordillo, P. Acevedo-Peña, M. Bizarro, S. E. Rodil, and R. Gómez, “Photoreduction of 4-Nitrophenol in the presence of carboxylic acid using CdS nanofibers,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 9, pp. 7345–7355, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8724-x.
- [109] Z. Xiong, H. Zhang, W. Zhang, B. Lai, and G. Yao, “Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 359, no. November 2018, pp. 13–31, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.111.
- [110] M. Abdollahi and A. Mohammadirad, “Nitrophenol, 4-,” *Encycl. Toxicol. Third Ed.*, vol. 3, pp. 575–577, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01143-X.
- [111] C. S. Jiménez and G. G. C. Arízaga, “Sistema de síntesis de hidróxidos dobles laminares con nitrato para reducir contaminación con carbonato y monitoreo de intercambio de nitrato interlaminar,” *Av. en Quim.*, vol. 11, no. 1, pp. 11–16, 2016.
- [112] C. Jose Chirayil, J. Abraham, R. Kumar Mishra, S. C. George, and S. Thomas, “Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles,” in

- Micro and Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. B. T.-T. and R. M. T. for N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 1–36.
- [113] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [114] S. Garcia-Granda and J. M. Montejo-Bernardo, *X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION / X-Ray Diffraction – Single Crystal*, no. April. Elsevier Inc., 2013.
- [115] J. Epp, *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016.
- [116] M. Bodke, U. Gawai, A. Patil, and B. Dole, “Estimation of accurate size, lattice strain using Williamson-Hall models, SSP and TEM of Al doped ZnO nanocrystals,” *Mater. Tech.*, vol. 106, no. 6, 2018, doi: 10.1051/mattech/2018055.
- [117] R. Woracek, J. Santisteban, A. Fedrigo, and M. Strobl, “Diffraction in neutron imaging—A review,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 878, pp. 141–158, 2018.
- [118] G. S. Bumrah and R. M. Sharma, “Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse,” *Egypt. J. Forensic Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 209–215, 2016, doi: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
- [119] E. Speiser, N. Esser, B. Halbig, J. Geurts, W. G. Schmidt, and S. Sanna, “Vibrational Raman spectroscopy on adsorbate-induced low-dimensional surface structures,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 75, no. 1, p. 100480, 2020, doi: 10.1016/j.surfrep.2020.100480.
- [120] N. John and S. George, *Raman Spectroscopy*, vol. 2. Elsevier Inc., 2017.
- [121] D. Su, “Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis,” *Green Energy Environ.*, vol. 2, no. 2, pp. 70–83, 2017, doi: 10.1016/j.gee.2017.02.001.
- [122] F. Paraguay-Delgado, “Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*,

- vol. 13, no. 25, pp. 101–131, 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69626.
- [123] A. Arbouet, G. M. Caruso, and F. Houdellier, *Ultrafast Transmission Electron Microscopy: Historical Development, Instrumentation, and Applications*, vol. 207. Elsevier Inc., 2018.
- [124] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, “Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),” *Compr. Anal. Chem.*, vol. 75, pp. 153–168, 2017, doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.002.
- [125] A. Pederghana, A. Ollé, and A. A. Evans, “A new combined approach using confocal and scanning electron microscopy to image surface modifications on quartzite,” *J. Archaeol. Sci. Reports*, vol. 30, no. July 2019, p. 102237, 2020, doi: 10.1016/j.jasrep.2020.102237.
- [126] K. D. Vernon-Parry, “Scanning electron microscopy: an introduction,” *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [127] S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, and G. Palmisano, *(Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations*, vol. 4. 2019.
- [128] C. A. De Caro and C. Haller, “UV/VIS spectrophotometry-fundamentals and applications,” *Mettler-Toledo Int.*, 2015.
- [129] B. L. Oliva-Chatelain and A. R. Barron, “Basics of UV-Visible Spectroscopy,” *Connexions Proj.*, 2010.
- [130] T. Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy: a primer*. Hewlett-Packard, 1996.
- [131] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems,” *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. pp. 1217–1230, Mar. 15, 2008, doi: doi:10.1002/9783527610044.hetcac0065.
- [132] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, “Adsorption Isotherms BT - Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and

- Density,” S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004, pp. 11–14.
- [133] L. Tong, W. Li, O. Shen, H. Rong, and L. Gong, “Microwave-assisted the facile synthesis and photocatalytic properties of rhombic ZnO microstructures,” *Mater. Lett.*, vol. 218, pp. 1–4, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.134.
- [134] L. Karthikeyan, A. M V, and P. K. Basu, “Microwave assisted synthesis of ZnO and Pd-ZnO nanospheres for UV photodetector,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 264, pp. 90–95, 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.06.013.
- [135] O. O. Namal and E. Kalipci, “Adsorption kinetics of methylene blue removal from aqueous solutions using potassium hydroxide (KOH) modified apricot kernel shells,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–17, 2019, doi: 10.1080/03067319.2019.1656721.
- [136] E. K. Droepenu, B. S. Wee, S. F. Chin, K. Y. Kok, and E. A. Asare, “Synthesis and characterization of single phase ZnO nanostructures via solvothermal method: Influence of alkaline source,” *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 5648–5655, 2020, doi: 10.33263/BRIAC103.648655.
- [137] V. R. Venu Gopal and S. Kamila, “Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study,” *Appl. Nanosci.*, vol. 7, no. 3–4, pp. 75–82, 2017, doi: 10.1007/s13204-017-0553-3.
- [138] N. Preda *et al.*, “Morphology-controlled synthesis of ZnO structures by a simple wet chemical method,” *Dig. J. Nanomater. BIOSTRUCTURES*, vol. 8, pp. 1591–1600, Oct. 2013.
- [139] D. Richard, M. Romero, and R. Faccio, “Experimental and theoretical study on the structural, electrical and optical properties of tantalum-doped ZnO nanoparticles prepared via sol-gel acetate route,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 703–711, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.232.
- [140] S. Yasmeen, F. Iqbal, T. Munawar, M. A. Nawaz, M. Asghar, and A. Hussain, “Synthesis, structural and optical analysis of surfactant assisted ZnO–NiO

- nanocomposites prepared by homogeneous precipitation method,” *Ceram. Int.*, no. June, pp. 1–15, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.001.
- [141] M. H. Hong, D. Il Shim, H. H. Cho, and H. H. Park, “Effect of mesopore-induced strain/stress on the thermoelectric properties of mesoporous ZnO thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 446, pp. 160–167, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.283.
- [142] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods,” *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [143] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 2–9, 2012, doi: 10.1186/2251-7235-6-6.
- [144] M. H. Hong, H. Choi, D. Il Shim, H. H. Cho, J. Kim, and H. H. Park, “Study of the effect of stress/strain of mesoporous Al-doped ZnO thin films on thermoelectric properties,” *Solid State Sci.*, vol. 82, no. February, pp. 84–91, 2018, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.010.
- [145] X. Wang, T. Sun, H. Zhu, T. Han, J. Wang, and H. Dai, “Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles,” *J. Environ. Manage.*, vol. 267, no. December 2019, p. 110656, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110656.
- [146] Y. Im *et al.*, “Electrochemical performance of three shaped ZnO nanoparticles prepared in LiOH, NaOH and KOH alkaline solutions as anodic materials for Ni/Zn redox batteries,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 4, pp. 1447–1455, 2016, doi: 10.1007/s11814-015-0280-y.
- [147] Z. A. Abdelouhab, D. Djouadi, A. Chelouche, and T. Touam, “Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce-doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 95, no. 1, pp. 136–145, 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05293-0.

- [148] S. Mustapha *et al.*, “Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 4, 2019, doi: 10.1088/2043-6254/ab52f7.
- [149] Z. Ait Abdelouhab, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, and T. Touam, “Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method,” *Solid State Sci.*, vol. 89, no. January, pp. 93–99, 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.001.
- [150] N. Uekawa, R. Yamashita, Y. J. Wu, and K. Kakegawa, “Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing Zn(OH)₄²⁻ ions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 2, pp. 442–446, 2004, doi: 10.1039/b310306d.
- [151] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. Song, and H. S. Shin, “The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, pp. 4891–4896, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.037.
- [152] L. Tong, W. Li, O. Shen, H. Rong, and L. Gong, “Microwave-assisted the facile synthesis and photocatalytic properties of rhombic ZnO microstructures,” *Mater. Lett.*, vol. 218, pp. 1–4, 2018.
- [153] H. wa Yu, J. Wang, X. an Yan, J. Wang, P. fei Cheng, and C. juan Xia, “Effect of surfactants on the morphology and photocatalytic properties of ZnO nanostructures,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 185, no. October 2018, pp. 990–996, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.04.040.
- [154] P. Sadhukhan, M. Kundu, S. Rana, R. Kumar, J. Das, and P. C. Sil, “Microwave induced synthesis of ZnO nanorods and their efficacy as a drug carrier with profound anticancer and antibacterial properties,” *Toxicol. Reports*, vol. 6, no. January, pp. 176–185, 2019, doi: 10.1016/j.toxrep.2019.01.006.
- [155] D. S. Chauhan, C. S. A. Gopal, D. Kumar, N. Mahato, M. A. Quraishi, and M. H. Cho, “Microwave induced facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles as efficient antibacterial agents,” *Mater. Discov.*, vol. 11, no. May, pp. 19–25, 2018, doi: 10.1016/j.md.2018.05.001.

- [156] H. Noma, Y. Miwa, I. Yokoyama, and K. Machida, "Infrared and Raman intensity parameters of sodium acetate and their intensity distributions," *J. Mol. Struct.*, vol. 242, no. C, pp. 207–219, 1991, doi: 10.1016/0022-2860(91)87136-6.
- [157] M. Darvishi, F. Jamali-Paghaleh, M. Jamali-Paghaleh, and J. Seyed-Yazdi, "Facile synthesis of ZnO/rGO hybrid by microwave irradiation method with improved photoactivity," *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, no. October 2016, pp. 167–172, 2017, doi: 10.1016/j.surfin.2017.09.008.
- [158] A. Pimentel *et al.*, "Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 17, pp. 5777–5787, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9125-7.
- [159] Sukriti, P. Chand, and V. Singh, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of samarium-doped zinc oxide nanostructures," *J. Rare Earths*, vol. 38, no. 1, pp. 29–38, 2020, doi: 10.1016/j.jre.2019.02.009.
- [160] S. Gao *et al.*, "Photocatalytic producing dihydroxybenzenes from phenol enabled by gathering oxygen vacancies in ultrathin porous ZnO nanosheets," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 505, p. 144580, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144580.
- [161] D. Liu *et al.*, "Defect-related photoluminescence and photocatalytic properties of porous ZnO nanosheets," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 37, pp. 15377–15388, 2014, doi: 10.1039/c4ta02678k.
- [162] H. Vahdat Vasei, S. M. Masoudpanah, and M. Habibollahzadeh, "Different morphologies of ZnO via solution combustion synthesis: The role of fuel," *Mater. Res. Bull.*, vol. 125, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110784.
- [163] A. P. Shah, S. Jain, V. J. Mokale, and N. G. Shimpi, "High performance visible light photocatalysis of electrospun PAN/ZnO hybrid nanofibers," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 77, pp. 154–163, 2019.
- [164] R. M. Jagtap, D. R. Kshirsagar, V. H. Khire, and S. K. Pardeshi, "Facile fabrication of porous La doped ZnO granular nanocrystallites and their catalytic evaluation towards thermal decomposition of ammonium perchlorate," *J. Solid State Chem.*, vol. 276, no.

- February, pp. 194–204, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2019.05.001.
- [165] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [166] M. A. Alvi, A. A. Al-Ghamdi, and M. ShaheerAkhtar, “Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye,” *Mater. Lett.*, vol. 204, pp. 12–15, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.06.005.
- [167] F. IZQUIERDO DE LA CRUZ *et al.*, “SYNTHESIS ASSISTED BY MICROWAVE OF ZnO/ZnS/CuS HETEROSTRUCTURES AND ITS PHOTOACTIVITY USING VISIBLE LIGHT FOR DYES DEGRADATION,” *Appl. Ecol. Environ. Res.*, vol. 16, no. 5, pp. 5745–5756, 2018.
- [168] R. Singh, K. Verma, A. Patyal, I. Sharma, P. B. Barman, and D. Sharma, “Nanosheet and nanosphere morphology dominated photocatalytic & antibacterial properties of ZnO nanostructures,” *Solid State Sci.*, vol. 89, no. October 2018, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.011.
- [169] M. Bordbar, N. Negahdar, and M. Nasrollahzadeh, “Melissa Officinalis L. leaf extract assisted green synthesis of CuO/ZnO nanocomposite for the reduction of 4-nitrophenol and Rhodamine B,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 191, no. September 2017, pp. 295–300, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.09.044.
- [170] N. K. R. Bogireddy, P. Sahare, U. Pal, S. F. O. Méndez, L. M. Gomez, and V. Agarwal, “Platinum nanoparticle-assembled porous biogenic silica 3D hybrid structures with outstanding 4-nitrophenol degradation performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 388, no. October 2019, p. 124237, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124237.
- [171] A. Anžlovar, K. Kogej, Z. C. Orel, and M. Žigon, “Impact of inorganic hydroxides on ZnO nanoparticle formation and morphology,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 9, pp. 4262–4269, 2014, doi: 10.1021/cg401870e.
- [172] M. K. Tsai *et al.*, “A study on morphology control and optical properties of ZnO

- nanorods synthesized by microwave heating,” *J. Lumin.*, vol. 132, no. 1, pp. 226–230, 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.08.008.
- [173] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, and Y. Al-Douri, “XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2283–2292, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.08.075.
- [174] M. R. Alfaro Cruz, O. Ceballos-Sanchez, E. Luévano-Hipólito, and L. M. Torres-Martínez, “ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 22, pp. 10301–10310, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.054.
- [175] A. Saranya, T. Devasena, H. Sivaram, and R. Jayavel, “Role of hexamine in ZnO morphologies at different growth temperature with potential application in dye sensitized solar cell,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 92, no. February, pp. 108–115, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.03.028.
- [176] L. Al-Salem and R. Seoudi, “Influence of ascorbic acid as modifier on the particle size and the optical properties of ZnO nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 24, pp. 22642–22651, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04776-8.
- [177] Y. Yang *et al.*, “Ascorbic-acid-assisted growth of high quality M@ZnO: A growth mechanism and kinetics study,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11808–11819, 2013, doi: 10.1039/c3nr03934j.
- [178] W. Wei, L. Lin, X. Cai, Y. Li, Z. Yu, and J. Zhong, “Low-temperature synthesized well-crystallized ZnO microspheres for photocatalysis,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 811–816, 2016.
- [179] H. A. Tajmir-Riahi, “Coordination chemistry of vitamin C. Part II. Interaction of L-ascorbic acid with Zn(II), Cd(II), Hg(II), and Mn(II) ions in the solid state and in aqueous solution,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 42, no. 1, pp. 47–55, 1991, doi: 10.1016/0162-0134(91)80031-C.

- [180] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, and Y. Xu, "Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 12, pp. 2049–2070, 2015, doi: 10.1016/S1872-2067(15)60999-8.
- [181] S. D. Gopal Ram, M. Anbu Kulandainathan, and G. Ravi, "On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 99, no. 1, pp. 197–203, 2010, doi: 10.1007/s00339-009-5496-4.
- [182] A. K. Zak, M. E. Abrishami, W. H. A. Majid, R. Yousefi, and S. M. Hosseini, "Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 393–398, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.08.017.
- [183] L. Jing, F. Yuan, H. Hou, B. Xin, W. Cai, and H. Fu, "Relationships of surface oxygen vacancies with photoluminescence and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles," *Sci. China, Ser. B Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 25–30, 2005, doi: 10.1360/03yb0191.
- [184] J. Wang *et al.*, "Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4024–4030, 2012, doi: 10.1021/am300835p.
- [185] C. S. Lee, K. A. Matori, S. H. Ab Aziz, H. Mohamed Kamari, I. Ismail, and M. H. Mohd Zaid, "Influence of zinc oxide on the physical, structural and optical band gap of zinc silicate glass system from waste rice husk ash," *Optik (Stuttg.)*, vol. 136, pp. 129–135, 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.02.034.
- [186] J. C. Medina, N. S. Portillo-Vélez, M. Bizarro, A. Hernández-Gordillo, and S. E. Rodil, "Synergistic effect of supported ZnO/Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalysis under visible light," *Dye. Pigment.*, vol. 153, pp. 106–116, 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.02.006.
- [187] M. T. Chowdhury, M. A. Zubair, H. Takeda, K. M. A. Hussain, and M. F. Islam, "Optical and structural characterization of ZnSe thin film fabricated by thermal vapour deposition technique," *AIMS Mater. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 1095–1121, 2017, doi: 10.3934/matserci.2017.5.1095.

- [188] Z. Wu *et al.*, “A beyond near-infrared response in a wide-bandgap ZnO/ZnSe coaxial nanowire solar cell by pseudomorphic layers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 35, pp. 14571–14576, 2014, doi: 10.1039/c4ta02971b.
- [189] Y. Wang, M. X. Liu, T. Ling, C. C. Tang, C. Y. Zhi, and X. W. Du, “Gas-phase anion exchange towards ZnO/ZnSe heterostructures with intensive visible light emission,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 15, pp. 2793–2798, 2014, doi: 10.1039/c3tc32312a.
- [190] H. Liu, Y. Hu, X. He, H. Jia, X. Liu, and B. Xu, “In-situ anion exchange fabrication of porous ZnO/ZnSe heterostructural microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 633–640, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.08.001.
- [191] S. Cho *et al.*, “Solution-based fabrication of ZnO/ZnSe heterostructure nanowire arrays for solar energy conversion,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 44, pp. 17816–17822, 2011, doi: 10.1039/c1jm14014k.
- [192] S. Ghose and D. Jana, “Defect dependent inverted shift of band structure for ZnO nanoparticles,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, p. 105907, 2019.
- [193] W. W. Zhong, F. M. Liu, L. G. Cai, X. Q. Liu, and Y. Li, “Effect of growth time on the structure, Raman shift and photoluminescence of Al and Sb codoped ZnO nanorod ordered array thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 22, pp. 9318–9322, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.032.
- [194] S. Sahoo, G. L. Sharma, and R. S. Katiyar, “Raman spectroscopy to probe residual stress in ZnO nanowire,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 1, pp. 72–75, 2012, doi: 10.1002/jrs.3004.
- [195] B. Sotillo, G. Escalante, C. Radoi, V. Muñoz-Sanjosé, J. Piqueras, and P. Fernández, “Correlative study of structural and optical properties of ZnSe under severe plastic deformation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 126, no. 22, 2019, doi: 10.1063/1.5128878.
- [196] C. Li, Y. Wang, S. Chen, W. Zhang, Z. Wang, and Z. Hou, “Enhanced photoelectrochemical performance based on conformal and uniform ZnO/ZnSe/CdSe heterostructures on Zn foil substrate,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 15, pp.

- 8257–8272, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.069.
- [197] M. Achehboune *et al.*, “Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures,” *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.144.
- [198] T. Gupta and R. P. Chauhan, “Structural, morphological, and electrical properties of ZnSe nanostructures: Effects of Zn precursors,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, no. April, p. 101196, 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101196.
- [199] I. Němec, I. Císařová, and Z. Mička, “Study of the Family of Glycine-Selenious Acid Addition Compounds: Crystal Structure of Diglycine Hydrogen Selenite and Vibrational Spectra and DSC Measurement of Diglycine Hydrogen Selenite and Monoglycine-Selenious Acid Crystals,” *J. Solid State Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 71–82, 1998, doi: 10.1006/jssc.1998.7855.
- [200] M. Chen and L. Gao, “Synthesis and characterization of wurtzite ZnSe one-dimensional nanocrystals through molecular precursor decomposition by solvothermal method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 2–3, pp. 437–441, 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.12.005.
- [201] D. Park, Y. Tak, J. Kim, and K. Yong, “Low-temperature synthesized ZnO nanoneedles: XPS and PL analysis,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 1061–1065, 2007, doi: 10.1142/S0218625X07010639.
- [202] C. S. Riccardi, D. W. Hess, and B. Mizaikoff, “Surface-modified ZnSe waveguides for label-free infrared attenuated total reflection detection of DNA hybridization,” *Analyst*, vol. 136, no. 23, pp. 4906–4911, 2011, doi: 10.1039/c0an00504e.
- [203] H.-L. Cao *et al.*, “In situ immobilization of ultra-fine Ag NPs onto magnetic Ag@RF@ Fe₃O₄ core-satellite nanocomposites for the rapid catalytic reduction of nitrophenols,” *Water Res.*, vol. 179, p. 115882, 2020.
- [204] S. Ibrahim, S. Chakrabarty, S. Ghosh, and T. Pal, “Reduced Graphene Oxide – Zinc Sulfide Composite for Solar Light Responsive Photo Current Generation and Photocatalytic 4-Nitrophenol Reduction,” *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 1, pp. 537–545,

- 2017, doi: 10.1002/slct.201601999.
- [205] E. M. Flores, R. A. Gouvea, M. J. Piotrowski, and M. L. Moreira, "Band alignment and charge transfer predictions of ZnO/ZnX (X = S, Se or Te) interfaces applied to solar cells: A PBE+U theoretical study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 7, pp. 4953–4961, 2018, doi: 10.1039/c7cp08177d.
- [206] Y. Zhang *et al.*, "Superionic Conductivity in Ceria-Based Heterostructure Composites for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–20, 2020, doi: 10.1007/s40820-020-00518-x.
- [207] W. Chen, N. Zhang, M. Y. Zhang, X. T. Zhang, H. Gao, and J. Wen, "Controllable growth of ZnO-ZnSe heterostructures for visible-light photocatalysis," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 6, pp. 1201–1206, 2014, doi: 10.1039/c3ce42068j.
- [208] X. Wang and C. Li, "Roles of Phase Junction in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 37, pp. 21083–21096, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06039.
- [209] J. Liu, N. Ma, W. Wu, and Q. He, "Recent progress on photocatalytic heterostructures with full solar spectral responses," *Chem. Eng. J.*, vol. 393, p. 124719, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124719.