



CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Unidad Zacatenco

Programa de Doctorado en Nanociencia y Nanotecnología

**“Estudio de las propiedades fotocatalíticas de películas de ZnO:
efecto de la molienda mecánica de la sal precursora”**

TESIS

Que presenta:

M.C. Viridiana Mata Frayre

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias en Nanociencias Y Nanotecnología

Directores de la tesis:

Dr. Arturo Maldonado Alvarez

Dra. María de la luz Olvera Amador

Ciudad de México

Agosto, 2018

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo aportado con la beca otorgada durante el periodo de Marzo del 2014 a Febrero del 2018.

A mis asesores la Dra. María de la Luz Olvera y al Dr. Arturo Maldonado por su tiempo dedicado para la realización de este trabajo.

A mi comité y sinodales, Dr. Mauricio Ortega, Dr. Francisco Javier Rodríguez, Dr. Gabriel Romero, Dr. Arturo Martínez, Dr. Venkata Krishna Karthik por sus comentarios y revisión durante este proceso.

A todos los técnicos que me apoyaron con su trabajo: Araceli Palafox, Miguel Luna, Adolfo Tavira, Jorge Roque, Georgina Ramírez y Miguel Avendaño.

A Casa del Estudiante Duranguense por su alojamiento y apoyo durante este periodo.

A mi familia, la cookie, Pinta y Rosita, las quiero.

CONTENIDO

Resumen	vii
Abstract.....	viii
Capítulo I	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo general.....	3
1.3 Objetivos particulares:.....	4
1.4 Referencias.....	5
Capítulo II. Marco Teórico	6
2.1 Marco Teórico	6
2.2 Tecnologías modernas para el tratamiento del agua	8
2.3 Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO).....	9
2.4. Fotocatálisis heterogénea	11
2.4.1 Mecanismo fotocatalítico.....	12
2.4.2 Semiconductores fotocatalíticos.....	20
2.4.3 El óxido de zinc (ZnO)	20
2.4.4 Azul de metileno como indicador	23
2.5 Estado del arte de la Fotocatálisis	25
2.6 Molienda	30
2.6.1 Procesos mecanoquímicos	31
2.6.1.1 Mecanosíntesis.....	31
2.6.1.2 Activación mecánica	32
2.6.2 Molinos.....	32
2.7 Rocío Piroclítico Ultrasónico	38
2.8 Referencias	42
Capítulo III. Desarrollo Experimental	50
3.1 Preparación de sustratos.....	50
3.2 Depósito de las películas delgadas de ZnO	51
3.2.2 Preparación de las soluciones de trabajo.....	52
3.2.3 Depósito de las películas de ZnO	52
3.3 Caracterización espectroscópica, estructural y morfológica.....	55
3.3.1 Espectroscopía UV-Visible	56
3.3.2 Difracción de rayos X	56

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	57
3.3.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	57
3.4 Caracterización del proceso fotocatalítico	57
3.4.1 Curva de calibración de la degradación de azul de metileno.....	59
Capítulo IV. Resultados.....	61
4.1 Caracterización del precursor de Zinc (acetil acetato de zinc).....	61
4.1.1 Análisis estructural del precursor de zinc	61
4.1.2 Morfología.....	63
4.1.3 Caracterización IR.....	65
4.2 Películas de ZnO depositadas a partir del precursor sin moler	68
4.2.1 Estructura cristalina	68
4.2.2 Propiedades ópticas	70
4.2.3 Morfología.....	71
4.2.4 Propiedades fotocatalíticas.....	72
4.2.4.1 Fotólisis.....	72
4.2.4.2 Adsorción.....	73
4.3 Películas de ZnO obtenidas a partir del precursor molido a una razón de peso de esferas/sal precursora de 3.4.....	78
4.3.1 Estructura cristalina	78
4.3.2 Propiedades ópticas	79
4.3.3 Morfología.....	81
4.3.4 Caracterización fotocatalítica	85
4.4 Películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a una razón de peso de esferas/sal precursora de 13.5	90
4.4.1 Estructura Cristalina	90
4.4.2 Propiedades ópticas	91
4.4.3 Morfología.....	93
4.4.4 Caracterización fotocatalítica	99
4.5 Microscopia de Fuerza atómica	105
4.6 Referencias.....	110
Capítulo V. Conclusiones	113
ANEXOS	116

Índice de imágenes

Figura 2.1. Esquema del proceso fotocatalítico.....	13
Figura 2.2. Formas de iluminar un reactor fotocatalítico.	19
Figura 2.3. Formas de operación del reactor	19
Figura 2.4. Estructura cristalina de ZnO, hexagonal tipo wurzita	21
Figura 2.5. Evolución del número de publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatalisis en el periodo 1976-2017.....	27
Figura 2.6. Tipos de molinos: (A) Molino de bolas. (B) Molino planetario. (C) Molino de vibración. (D) Molino de agitación. (E) Molino espigado. (F) Molino de laminación.....	33
Figura 2.7. Funcionamiento del molino planetario.....	35
Figura 2.8. Esquema de depósito de la solución nebulizada para el proceso de Rocío Pírolítico.	41
Figura 3.1. Esquema de equipo de rocío químico ultrasónico.....	53
Figura 3.2. Reactor fotocatalítico usado en este trabajo.	58
Figura 3.3. Gráfica de calibración del colorante azul de metileno.....	59
Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de la sal precursora de zinc, antes (M0) y después de ser molida a diferentes condiciones (M1-12).	62
Figura 4.2. Micrografías del precursor de zinc sin moler (M0) y molido a diferentes condiciones (M1-10).	64
Figura 4.3. Espectro IR del precursor de Zn, sin moler y molido a 500 rpm durante 1 hora, muestras M0 y M9, respectivamente.	66
Figura 4.4 Rayos X de las películas de ZnO sin molido del precursor	69
Figura 4.5. Transmitancia óptica de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas, sin tratamiento previo de molido del precursor de zinc.	70
Figura 4.6 Morfología de las películas de ZnO depositadas a: (a) 375, (b) 400 y (c) 450 °C, sin tratamiento previo de molienda.....	71
Figura 4.7. Adsorción del Azul de Metileno en la oscuridad.....	73
Figura 4.8. Variación del espectro de absorción UV–vis en la degradación fotocatalítica del azul de metileno expuesto a 5 h de reacción.....	74
Figura 4.9. (a) Degradación fotocatalítica normalizada (C/Co), (b) velocidad de reacción de las películas de ZnO sin tratamiento previo de molido, como función del tiempo de irradiación con luz UV.....	76
Figura 4.10. Difracción de rayos x de las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h.....	79
Figura 4.11. Transmitancia de las películas depositadas a partir del precursor molidos a 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h.....	81
Figura 4.12. Micrografías de las películas depositadas a diferentes temperaturas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.....	83
Figura 4.13. Degradación fotocatalítica de las películas de ZnO a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.....	87
Figura 4.14. Espectros de rayos X de las películas depositadas a diferentes temperaturas, a partir del precursor molido a: (a) 300, (b) 400, (c) 500, y (d) 600rpm durante 1 y 3 h.....	91
Figura 4.15 Espectros de transmitancia de las películas depositadas a las diferentes temperaturas a partir del precursor molido a: (a) 300, (b) 400, (c) 500, y (d) 600 rpm durante 1 y 3 h.....	92

Figura 4.16. Micrografía de las películas obtenidas a partir de la molienda del precursor a 300, 400, 500 y 600 rpm durante, 1 y 3 h..... 95

Figura 4.17. Curvas de degradación de las películas depositadas a partir de precursor molido a 300, 400,500 y 600 rpm durante 1 y 3 h..... 103

Figura 4.19. Micrografías de fuerza atómica de películas de ZnO. (a, b, c) diferentes temperaturas: 375, 400 y 450 °C a partir del precursor de zinc sin moler, y (d) precursor molido a 500 rpm durante 1 h y depositada a 375 °C..... 107

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1. Características y clasificación de los sistemas de tratamiento de agua.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 2.2. Comparación cualitativa de los costos de algunos procesos de oxidación avanzada</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 2.3. Propiedades físicas del azul de metileno.</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 2.4. Medio de molienda del molido de alta energía.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 3.1. Condiciones de la molienda del polvo precursor de zinc.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 3.2. Nomenclatura de las películas delgadas de ZnO, bajo las diferentes condiciones de obtención.</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 4.1 Frecuencias vibracionales y asignación de bandas de IR del acetilacetato de zinc.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 4.2 Tamaño de grano, espesor y coeficiente de textura de las películas de ZnO depositadas sin tratamiento previo de molido.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 4.3. Velocidad de reacción de las películas depositadas sin previo tratamiento de molienda.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 4.4. Tamaño de grano, espesor y coeficiente de textura de las películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 4.5. Velocidad de reacción de las películas depositadas a partir de precursor molido a 600 rpm durante 1 y 3 h.</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 4.6. Tamaño de grano y cristalito, espesor, coeficiente de textura y morfología de las películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a 300,400, 500 y 600 rpm durante 1 y 3 h.</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 4.7 Rugosidad de las películas depositadas a diferentes temperaturas (375, 400 y 450 °C) a partir del precursor de zinc sin moler, y de la película depositada a partir del precursor molido a 500 rpm durante 1 h.</i>	<i>108</i>

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de ZnO nanoestructuradas depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, analizando la influencia de la molienda mecánica de los precursores utilizados para la preparación de las soluciones de trabajo sobre las propiedades fotocatalíticas. Las condiciones de la molienda variadas fueron, el tiempo, la velocidad de molido, y la razón esferas/precursor, en peso. Así mismo se analizó la estructura, morfología y algunas propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO, con el fin de correlacionar las propiedades físicas de las películas con su actividad fotocatalítica, la cual fue evaluada mediante la fotodegradación de una solución de prueba, preparada a base de azul de metileno a una concentración 2.5×10^{-5} M.

Las soluciones de partida empleadas para la preparación de las películas fueron preparadas disolviendo el precursor (acetil acetato de Zn) en una mezcla de metanol, ácido acético y agua, 88.5:1.5:10 en volumen. Las películas fueron depositadas a diferentes temperaturas, 375, 400 y 450 °C a un tiempo constante de 6 min. La caracterización física de las películas se realizó mediante difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis, microscopia de fuerza atómica, AFM, y microscopia electrónica de barrido, SEM. La respuesta fotocatalítica de las películas de ZnO fue monitoreada siguiendo la degradación del azul de metileno durante un periodo de 5 h, en intervalos de 1 h, bajo radiación UV. Como resultado, se obtuvo un incremento en la degradación del azul de metileno para todas las películas depositadas a partir del precursor molido, comparadas con el precursor no molido. En conclusión, el empleo de un proceso mecanoquímico implementado a las técnicas químicas convencionales mejoró la respuesta fotocatalítica de las películas de ZnO.

Abstract

In this work, the photocatalytic properties of nanostructured ZnO thin films deposited by the ultrasonic chemical spray technique were studied. The influence of the mechanical milling of the starting precursors used for the preparation of the solutions on the photocatalytic response was analyzed. The milling time, milling speed and the balls/precursor ratio, in weight, were the variables studied. Structural, morphological and some optical properties of the thin ZnO films were analyzed in order to correlate the physical properties of the films with the photocatalytic activity, which was evaluated by the photo degradation of a testing solution, prepared from an aqueous dilution of methylene blue at a concentration 2.5×10^{-5} M.

The starting solutions used for the preparation of the ZnO thin films were prepared by dissolving zinc acetylacetonate in a mixture of methanol, acetic acid and water, 88.5:1.5:10, in volume. The films were deposited at different temperatures, 375, 400 and 450 ° C, at a constant time of 6 min. The physical characterization of the films was carried out by X-ray diffractometry, UV-Vis spectroscopy, atomic force microscopy, AFM, and scanning electron microscopy, SEM. The photocatalytic response of the ZnO films was monitored following the degradation of methylene blue for a period of 5 h, at intervals of 1 h, under UV radiation. As a result, an increase in the degradation of methylene blue was obtained for all the films deposited from the milled precursor, compared to the unmilled precursor. In conclusion, the use of a mechanochemical process implemented to conventional chemical techniques improved the photocatalytic response of ZnO films.

Capítulo I

1.1 Introducción

La conservación de los recursos naturales constituye hoy en día una de las principales preocupaciones sociales. La necesidad de preservar dos de los recursos vitales, agua y aire, ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de éstos. La contaminación del agua es un problema de gran impacto social, ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas. Las cuales las fuentes principales de contaminación son las aguas residuales domésticas e industriales. [1.1] [1.2] [1.3]

En años recientes ha habido una intensa búsqueda de nuevos y más eficientes métodos para la eliminación de sustancias contaminantes en aguas residuales, generadas principalmente en actividades industriales; muchas de estas sustancias son altamente tóxicas y difíciles de ser degradadas espontáneamente de manera natural.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente mediante diversos mecanismos, por plantas de tratamiento biológico, adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). [1.4]

Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan insuficientes para alcanzar el grado de pureza requerido para consumo humano. Por ello, los recientes desarrollos de tratamientos químicos de aguas residuales han dado

lugar a un incremento en la eficiencia de la degradación oxidativa de compuestos orgánicos disueltos o dispersos en medios acuosos. [1.5]

Dentro de estos nuevos métodos de oxidación llamados “procesos avanzados de oxidación” o “tecnologías avanzadas de oxidación”, destaca la fotocatalisis heterogénea, la cual tiene un alto valor medioambiental, ya que está clasificada como tecnología sustentable. Dicha distinción se debe a que es un proceso fisicoquímico, capaz de producir cambios profundos en la estructura del contaminante mediante la participación de un semiconductor, teniendo como fin la mineralización total de la materia orgánica en un medio acuoso, gracias a la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, como son los radicales hidroxilos. [1.6] [1.7]

No obstante, basados en los numerosos estudios realizados hasta la fecha, se tiene claro que no es un proceso estándar para los diferentes compuestos químicos existentes, puesto que, según la naturaleza del contaminante (pH, concentración del fotocatalizador y del agente oxidante) es necesario determinar las condiciones particulares del sistema para obtener su máxima degradación. [1.8] [1.9] [1.10]

En esta tesis se presentan los resultados de la caracterización de películas delgadas de ZnO por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU), con un tratamiento previo de molienda de los precursores, y su evaluación como fotocatalizador en una solución acuosa de azul de metileno. El presente trabajo se plantea bajo la hipótesis de que las diferentes condiciones de molido de los precursores empleados para la preparación de las soluciones de partida, así como la temperatura de depósito de las películas delgadas de ZnO puedan conducir a una mejora en la actividad fotocatalítica.

Este trabajo está conformado de cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve introducción sobre el tema que se aborda en este trabajo,

así como el objetivo general y los objetivos particulares de esta investigación. En el capítulo dos se presenta el marco teórico, dando una visión general sobre los problemas relacionados con la contaminación de agua y los diferentes mecanismos para su tratamiento. Así mismo, se presenta una breve revisión de los trabajos reportados en la literatura científica sobre el empleo del ZnO para su uso específico en la degradación de diversos contaminantes de agua.

En el tercer capítulo se presenta la metodología empleada en el trabajo experimental para la síntesis de las películas delgadas de ZnO, asimismo se describen los equipos utilizados en las diferentes técnicas de caracterización morfológica, estructural, óptica y fotocatalítica. En el capítulo cuatro se presentan los resultados de la caracterización morfológica, estructural, óptica y fotocatalítica de los polvos molidos y de las películas de ZnO depositadas por rocío pirolítico ultrasónico. En el quinto y último capítulo se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación así como el trabajo a futuro.

Finalmente, se presenta un apartado de anexos en donde se incluyen las participaciones en congresos y artículos publicados relacionados a este trabajo.

1.2 Objetivo general

- Estudiar las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de ZnO depositadas mediante la técnica de rocío químico ultrasónico y analizar la influencia de la molienda mecánica de los precursores.

1.3 Objetivos particulares:

- Sintetizar películas delgadas de ZnO nanoestructurado, obtenidas mediante la técnica de RPU.
- Estudiar el efecto del tiempo y velocidad de molido del precursor sobre las propiedades físicas y fotocatalíticas de las películas de ZnO.
- Analizar la estructura y morfología de las películas delgadas de ZnO.
- Correlacionar las propiedades físicas (estructura y morfología) de las películas con su actividad fotocatalítica.

1.4 Referencias

- [1.1] Luis Fernando Garcés, Giraldo. Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Santamaría Arango la fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista lasallista de investigación Vol 1, Núm. 1.
- [1.2] Luz Edith Barba Ho. Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición. Universidad del valle. Facultad de ingenierías, Santiago de Cali, 2012.
- [1.3] ¿Cuáles son las principales fuentes de contaminación? Mi ambiente nuestro planeta [www. Fandelagua.com](http://www.Fandelagua.com) 10 May 2017.
- [1.4] María Teresa leal Ascencio, tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. Instituto mexicano de tecnología del agua.
- [1.5] María Irene Litter, tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. Comisión nacional de energía atómica.
- [1.6] W.H. Glaze, Environ. Sci. Technol., 21,224, (1987).
- [1.7] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin. Ozone Sci. & Technol., 9, 335, (1987)
- [1.8] Rubiano H., et al estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Gestión y ambiente vol 8. núm 1, 2005 pp 105, 121.
- [1.9] Kunal Mondal and Ashutosh Sharma, Photocatalytic oxidation of pollutant dyes in water by TiO₂ and ZnO nano-materials- a mini-review.
- [1.10] Jean-Marie Herman. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis today 53 (1999)115-129.

Capítulo II. Marco Teórico

En este capítulo se abordan diversos problemas relacionados con la contaminación de agua y se describen brevemente los diferentes mecanismos para su tratamiento, abundando en la fotocatalisis heterogénea que será abordada en este trabajo de tesis. Así mismo, se presenta una breve revisión de los trabajos reportados en la literatura científica sobre el ZnO y azul de metileno para su uso específico en la degradación de diversos contaminantes de agua.

2.1 Marco Teórico

En la actualidad, la sociedad se ha visto afectada a consecuencia de la contaminación ambiental, especialmente la contaminación del agua, siendo ésta uno de los recursos más importantes, sin embargo, la cantidad del recurso que puede ser consumible es escaso, sólo el 0.007% de toda el agua de la Tierra, es de fácil acceso [2.1].

La contaminación del agua es un problema de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas. Según la organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), para el 2050 la disponibilidad de agua dulce se verá aún más restringida, ya que 40 % de la población global vivirá en cuencas con severos problemas de escasez del vital líquido. Adicionalmente, se pronostica que la demanda mundial de agua aumentará en un 55%, principalmente debido a la creciente demanda de la industria (400 %), la generación de energía termoeléctrica (140%) y el uso doméstico (130%). La presencia de contaminantes industriales en las fuentes de agua es una situación común, en particular en los países con una legislación ambiental débil. Según el Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la

Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) [1.2] en los países en desarrollo, el 70% de los desechos industriales se descargan en ríos, mares y lagos sin que se realice algún tratamiento a éstos.

Entre las fuentes principales de contaminación de los recursos hídricos, se pueden mencionar las siguientes:

(a) Aguas residuales domésticas: éstas son generadas en casas habitación, en el lugar de trabajo y en los lugares públicos, y en general, se descargan a los sistemas municipales de alcantarillado.

(b) Los lixiviados de los basureros: son líquidos que se producen por la descomposición de la basura y que se filtran al suelo.

(c) Las aguas residuales de las actividades productivas: éstas provienen principalmente de la industria, la agricultura y la actividad minera.

Todas estas fuentes de contaminación pueden causar diferentes afectaciones a los humanos, como: disrupciones hormonales, afectaciones al desarrollo del feto, o cáncer.

Las aguas contaminadas pueden ser tratadas por diversos métodos, como son los biológicos, físicos o químicos; pero muchas veces estos procedimientos no logran alcanzar los requerimientos para su reutilización después del tratamiento. Debido a estas razones se están utilizando cada vez más las tecnologías avanzadas de oxidación, pues estos métodos se pueden utilizar para la remoción de agentes contaminantes del agua, sobre todo a pequeña y mediana escala, pero también se pueden utilizar para la descontaminación del aire, el suelo, así como la desactivación de bacterias y virus.

2.2 Tecnologías modernas para el tratamiento del agua

Los tratamientos de agua se clasifican en función de sus componentes, como, preliminar, primario, secundario y terciario, dependiendo del tipo de contaminantes eliminados durante el proceso, y de la calidad del efluente obtenido, ver tabla 2.1. Entre los sistemas convencionales de tratamiento de agua se tienen los siguientes:

- (i) Sedimentación, coagulación y floculación para la eliminación de sólidos en suspensión.
- (ii) Sistemas de lodos activados para la filtración de algunos compuestos orgánicos y nutrientes.
- (iii) Sistemas de aireación para la oxidación de compuestos orgánicos.
- (iv) Desinfección para la eliminación de patógenos.

La integración de estos procesos en una planta de tratamiento de aguas corresponde al tratamiento primario y secundario, que son los más comunes en la actualidad, produciendo efluentes que son adecuados para algunas reutilizaciones, como riego restringido, aplicaciones industriales o para descarga en cursos de agua. Por otro lado, se establecen estándares de calidad más altos, por lo que se necesita un tratamiento terciario. Además, la presencia de compuestos recalcitrantes en fuentes de agua ha promovido el desarrollo y uso de tecnologías avanzadas altamente eficientes.

En estas tecnologías avanzadas, los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al medio ambiente [2.3].

Tratamiento	Características	Tecnologías
Preliminar	Remoción de trapos, palos, flotables, arena y grasa	Cribado, remoción de arena, trituración, flotación.
Primario	Eliminación parcial de sólidos en suspensión y materia orgánica	Sedimentación, decantación, coagulación, floculación.
Secundario	Eliminación de materia orgánica biodegradable y sólidos en suspensión,	Sedimentación secundaria, floculación, degradación biológica, tratamiento de lodos.
Terciario	Eliminación de sólidos residuales suspendidos, y desinfección	Eliminación de nitrógeno, fosforo, coagulación química, filtración profunda y de superficie.
Avanzado	Eliminación de los materiales disueltos y en suspensión que quedan después del tratamiento biológico normal	Filtración por membrana, intercambio iónico, adsorción, oxidación química, tecnologías avanzadas de oxidación.

Tabla 2.1. Características y clasificación de los sistemas de tratamiento de agua [2.4].

2.3 Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO)

Las tecnologías que se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos y organometálicos, constituyen una herramienta de reciente desarrollo.

Éstos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Glaze y colaboradores [2.5-2.7] definieron las TAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias muy oxidantes, principalmente el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$; este radical puede ser generado por medios

fotoquímicos y posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [2.8]. Actualmente, la utilización de las TAO, es uno de los recursos tecnológicos más prometedores para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias no biodegradables [2.9].

Las TAO presentan ventajas importantes con respecto a los métodos convencionales para la eliminación de contaminantes, algunas de estas son:

- No cambia de fase al contaminante
- Se consigue la mineralización completa
- No se forman subproductos de reacción, o se forman a baja concentración.

La importancia de estas tecnologías radica en que el proceso de oxidación de contaminantes es muy rápido en comparación con otras tecnologías de oxidación tradicionales. Algunas de estas tecnologías emergentes (fotoquímicas y no fotoquímicas) son [2.10]:

- Ozonización en medio alcalino [2.11-2.12]
- Ozonización con peróxido de hidrógeno [2.11, 2.13]
- Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados [2.11,2.14]
- Oxidación electroquímica [2.11,2.15]
- Radiólisis [2.11,2.16]
- Radiación UV con H_2O_2 [2.11,2.17]
- Radiación UV con Ozono [2.11]
- Fotocatálisis heterogénea mediante catalizadores semiconductores [2.18-2.20].

De la lista de tecnologías dada arriba, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, tiene alta eficiencia, y permite degradar soluciones a base de más de un compuesto [2.21]. En la tabla 2.2 se

muestra la estimación cualitativa del costo de los procesos de algunas tecnologías avanzadas de oxidación.

PROCESO	COSTO DEL OXIDANTE	COSTO DE RADIACIÓN UV
O ₃ /UV	Alto	Medio
O ₃ /H ₂ O ₂	Alto	0
H ₂ O ₂ /UV	Medio	Medio
Oxidación fotocatalítica	Muy bajo	Medio

Tabla 2.2. Comparación cualitativa de los costos de algunos procesos de oxidación avanzada [2.22].

2.4. Fotocatálisis heterogénea

Ohtani [2.23] ha definido la fotocatalisis como «la reacción química inducida por la fotoabsorción de un material sólido, o fotocatalizador, que permanece sin cambios durante la reacción»; mientras que la **fotocatálisis heterogénea** se define como la fotocatalisis que tiene lugar en la frontera interfacial entre dos fases diferentes (líquido y sólido). Usualmente el catalizador está en una fase sólida y el reactivo/ contaminante se encuentra en una fase líquida. Generalmente, los óxidos semiconductores son los materiales más usados como fotocatalizadores. Las reacciones químicas que constituyen el proceso se desarrollan en la interfaz fotocatalizador-solución [2.24]. Un fotocatalizador, es una sustancia capaz de producir, mediante la absorción de radiación electromagnética, transformaciones químicas de los participantes de la reacción, entrando en contacto repetidamente con los cuantos de luz, en interacciones químicas intermediarias y regenerando su composición química después de cada ciclo de interacción.

El fenómeno de la fotocatalisis heterogénea ocurre cuando un semiconductor fotocatalítico absorbe fotones con energía igual o mayor a su ancho de banda prohibida (E_g), promoviéndose el transporte de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo cual genera pares electrón/hueco. Estos pares electrón/hueco reaccionan para formar radicales libres, muy reactivos, en la superficie del semiconductor, dando como resultado la degradación de contaminantes orgánicos. La Figura 2.1 muestra un diagrama esquemático del proceso de fotocatalisis.

2.4.1 Mecanismo fotocatalítico

En el tratamiento del agua, las reacciones fotocatalíticas siguen los principios de la catálisis heterogénea, donde el proceso ocurre en la interface del sólido (catalizador) y del fluido (medio acuoso) [2.25]. Una descripción más detallada de las etapas del mecanismo de reacción fotocatalítica puede ser resumido de la siguiente manera [2.26-2.28]:

- Excitación fotónica (Ultravioleta, UV). Producción de un par electrón-hueco generado por la irradiación del óxido semiconductor u óxido metálico (OM) con luz UV



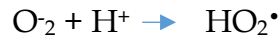
- Captura. Las cargas generadas (e^- , h^+) son atrapadas, ya sea por el oxígeno disponible en el fluido o adsorbidas en la superficie del semiconductor,



o



- Reacciones de los radicales. Se reportan varias reacciones después del atrapamiento de los hueco y electrones, tales, como:



- Reacciones con especies orgánicas e inorgánicas.

Contaminante + OH^\bullet , $\bullet\text{HO}_2$, $\bullet\text{O}_2^-$ \rightarrow intermediario y productos finales (incluidos $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

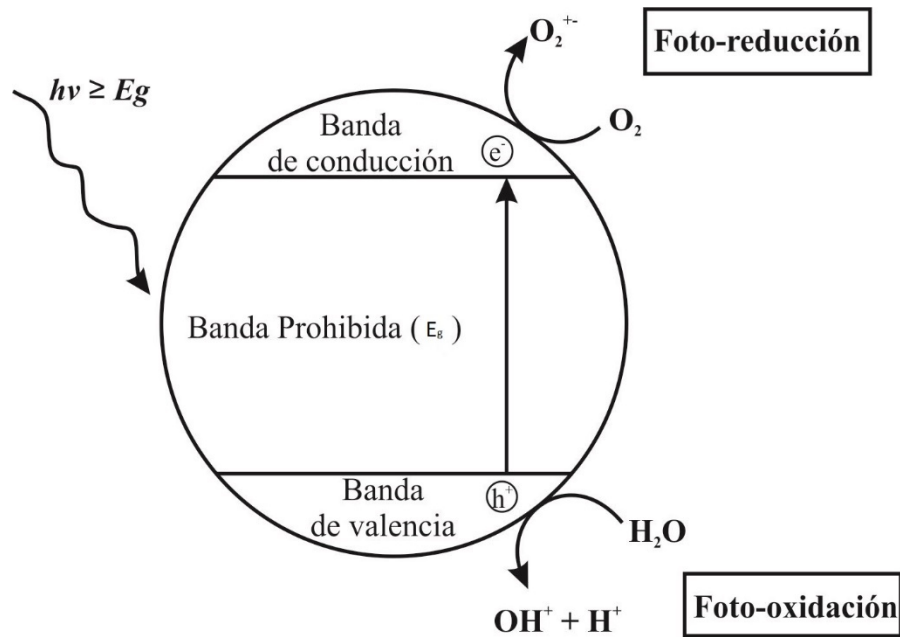


Figura 2.1. Esquema del proceso fotocatalítico

La cinética de degradación fotocatalítica sigue generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Un gran número de reacciones siguen la cinética o

pseudo cinética de primer orden sobre ciertos rangos de condiciones experimentales. El modelo cinético es mostrado en la siguiente ecuación,

$$-r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{kKC}{1+KC} \quad (1.10)$$

Donde:

r = Tasa de degradación (g/L.s, mol/L.s)

C = Concentración de la fase líquida (g/L, mol/L)

t = Tiempo de iluminación

k = Constante de velocidad de reacción

K = Coeficiente de adsorción

Integrando la ecuación tenemos

$$t = \frac{1}{Kkr} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{C_0 - C}{kr} \quad (1.11)$$

Cuando se tienen bajas concentraciones, el término KC es mucho menor que 1, la reacción se convierte en una reacción de orden 1, de tal forma que la ecuación puede escribirse:

$$\ln \left(\frac{[C]_0}{[C]} \right) = [k]_r K t = k' t \quad (1.13a)$$

Donde $k' =$ representa constante de velocidad de primer orden

Este modelo matemático, conocido como de "Langmuir-Hinshelwood" será usado en este trabajo para cuantificar la velocidad de reacción de nuestro proceso fotocatalítico.

Factores que afectan el proceso de fotocatalisis

Existen diversos parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis, resultando determinante en la eficiencia global del proceso. Dentro de los más importantes se encuentran los siguientes:

1. **Masa del catalizador:** las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la cantidad de catalizador hasta cierta cantidad “m”, por encima de ésta, la velocidad se estabiliza y se vuelve independiente de la cantidad de catalizador usado.

2. **Longitud de onda:** es necesario emplear radiación mayor o igual que el ancho de banda (E_g) del catalizador a usar.

3. **Valor del ancho de banda prohibida.** El E_g determina la longitud de onda máxima a partir de la cual el semiconductor puede absorber luz. Valores de E_g bajos tendrían la ventaja de que la fotoexcitación podría ser producida por luz visible, lo que implicaría un gran aprovechamiento de la luz solar, pero, como contrapartida, serían muy pocas las especies oxidables y/o reducibles. Por este motivo, es deseable un valor alto de E_g , ya que permite al fotocatalizador oxidar y reducir un gran número de especies [2.29].

4.-Características morfológicas del catalizador

La velocidad de recombinación de pares e^-/h^+ generados por la absorción de un fotón es un factor que puede limitar la fotorreactividad y, generalmente, es el que más la afecta [2.30]. Además, diferentes muestras de un mismo tipo de

material semiconductor pueden exhibir diferentes actividades fotocatalíticas. Estas diferencias se atribuyen a diferencias en morfología, fases cristalinas presentes, área superficial específica, tamaño de agregados de partículas, densidad superficial de grupos hidroxilo (OH^\bullet), porosidad, cantidad de radiación luminosa absorbida por la suspensión, grado de dispersión de fotones, entre las más destacadas, las que podrían surgir como resultado de los distintos procedimientos de síntesis y tratamientos posteriores a que hayan sido sometidas las muestras.

El tamaño de los agregados de partículas en el catalizador juega un papel muy importante en la actividad fotocatalítica. Dado que la fotocatalisis es un proceso que ocurre en la superficie de las partículas, son deseables grandes áreas para facilitar la adsorción en la superficie del catalizador (en nuestro caso película de ZnO)[2.31].

5.-Agente oxidante: La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes. La presencia de oxígeno es esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Después del oxígeno, los agentes oxidantes más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, y el ozono [2.32].

6.-Temperatura: siendo la fotocatalisis un proceso activado por un flujo de fotones, la variación en la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, permitiendo su realización incluso a temperatura ambiente. La energía de activación de la mayoría de los procesos fotocatalíticos es estable entre $20^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$.

7.- **pH.** Este parámetro afecta tanto las propiedades superficiales del semiconductor como las condiciones del compuesto a degradar y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador [2.33].

8.-**Diseño del reactor.** Factores como la geometría, la óptica, la distribución de la luz, el tipo del flujo, afectan el rendimiento de la reacción.

Los reactores fotocatalíticos para el tratamiento de aguas pueden ser clasificados de acuerdo a sus características de diseño:

1.- Estado del catalizador

- Suspendido
- Fijo

2.-Tipo de fuente de luz

- Lámparas UV
- Luz solar

3.- Posición de la fuente de radiación (Distancia de la fuente de luz y arreglo muestra-solución de prueba)

4.- De acuerdo a la forma de operación

- Estático
- Dinámico

Estado del catalizador

En un reactor con catalizador suspendido las partículas están dispersadas en el fluido y la fotocatalisis es integrada en el líquido, en este tipo de reactores se requiere una operación posterior para la recuperación del catalizador.

Los reactores con catalizador fijo funcionan de manera continua ya que los procesos de recuperación y filtración del catalizador no son necesarios.

Tipo de fuente de luz

Todo proceso fotocatalítico requiere de una fuente que proporcione la energía necesaria para efectuar la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y así generar los pares e^-/h^+ , y posteriormente los radicales para la degradación de los contaminantes. Para esto es necesaria una fuente de luz con energía igual o superior al ancho de banda prohibida del fotocatalizador. Las fuentes utilizadas comúnmente son, luz solar y luz artificial.

Luz artificial- Lámparas de luz ultravioleta (UV)

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatalisis se emplean lámparas como fuente de luz. Las lámparas más empleadas son de mercurio, xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, esencial para la excitación del catalizador.

De acuerdo a la posición de la fuente de luz

La forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico son fundamentales para obtener una intensidad de iluminación del fotocatalizador afectando la cinética de reacción. Las configuraciones que se pueden tener son las siguientes (Ver Figura 2.2),

- a) Fuente en el exterior del reactor, con un camino óptico corto
- b) Fuente en el interior del reactor y coaxial a éste
- c) Fuente en el exterior del reactor (luz solar)

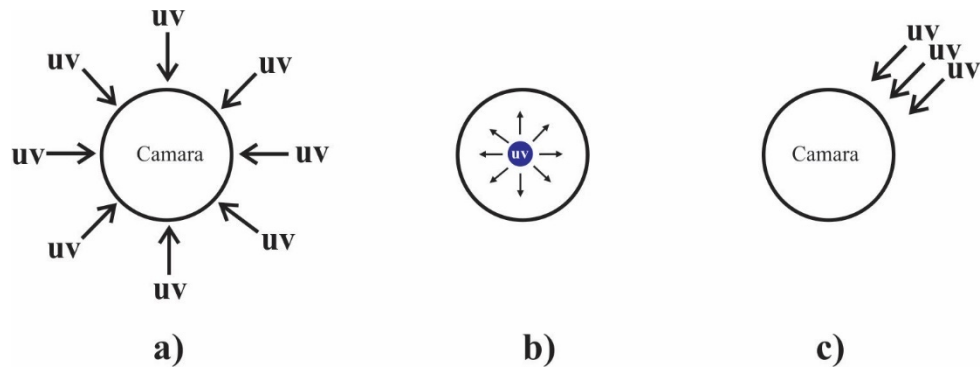


Figura 2.2. Formas de iluminar un reactor fotocatalítico.

De acuerdo a la forma de operación.

Existen dos funcionamientos: Estático y dinámico. El funcionamiento *estático* consiste en adicionar los reactivos, una vez en el interior esperar el tiempo necesario para que se dé la reacción y vaciar el contenido, la masa de la mezcla se mantiene constante. En el proceso *dinámico*, entra y sale un flujo de materia de forma continua durante todo el periodo de operación.

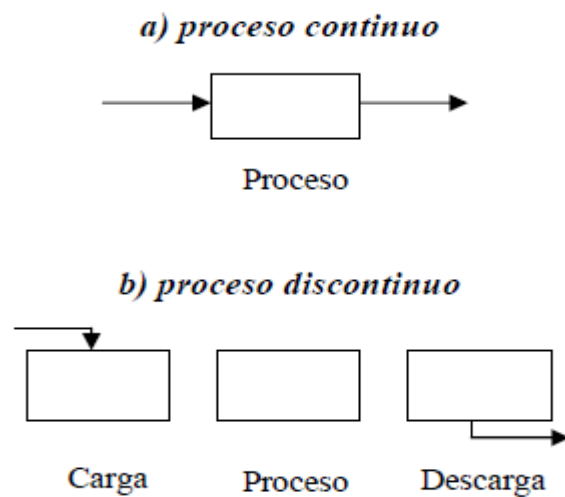


Figura 2.3. Formas de operación del reactor

2.4.2 Semiconductores fotocatalíticos

Los semiconductores de interés en la fotocatalisis son de tipo calcogenuros (óxidos y sulfuros) como el ZrO_2 , WO_3 , SrO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CdS , ZnO y ZnS . La fotocatalisis heterogénea con semiconductores resulta más interesante respecto a otros métodos de oxidación convencionales, debido a que los semiconductores presentan atractivas ventajas como: bajo costo, inocuidad, no presentan una pérdida sustancial de su actividad fotocatalítica y la principal y más atractiva es la posibilidad de recuperar el sólido, mediante procesos de separación sencillos (filtrado o centrifugado); o en el caso de películas delgadas sin ningún proceso de recuperación posterior, permitiendo su uso en varios ciclos.

En particular el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los más utilizados debido a su buena respuesta a la luz UV, permite la degradación de una amplia variedad de compuestos, además de ser un material de bajo costo [2.34], no obstante, en los últimos años, se han incrementado las investigaciones relacionadas con el ZnO , obteniéndose resultados sobresalientes [2.35-2.36].

2.4.3 El óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un óxido semiconductor que presenta propiedades fotocatalíticas importantes, por lo que puede utilizarse para la degradación de contaminantes orgánicos. Adicionalmente, el ZnO en forma de película delgada, ha sido usado ampliamente por sus atractivas propiedades ópticas y eléctricas en electrodos transparentes tales como celdas solares, pantallas de cristal líquido y dispositivos opto electrónicos.

El ZnO es un semiconductor de la familia de compuestos II-VI. Debido a la diferencia de electronegatividades entre el Zinc y el Oxígeno se produce un

alto grado de ionicidad en el enlace. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurzita. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera, a lo largo del eje c , una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc, los cuales se encuentran a lo largo del eje c (figura 2.4).

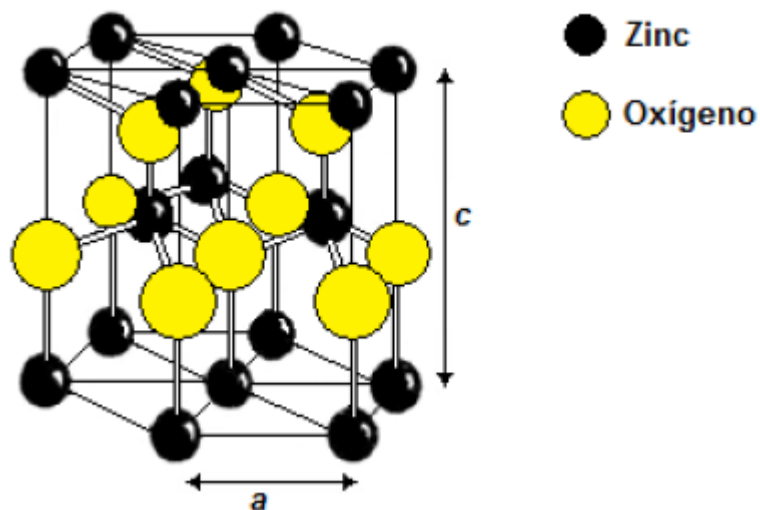


Figura 2.4. Estructura cristalina de ZnO, hexagonal tipo wurzita

En la fotocatalisis, el ZnO ha recibido mucha atención en la degradación y mineralización completa de elementos contaminantes del medio ambiente, ya que posee un ancho de banda prohibida de energía grande, 3.3 eV. También posee una transmisión óptica alta en el visible y alta reflectancia en el infrarrojo. Estudios recientes han confirmado que el ZnO como fotocatalizador

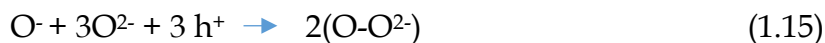
tiene mejor eficiencia que el TiO₂ en la degradación de algunos colorantes [2.37-2.38].

Por ejemplo, Sakthivel et al [2.39] encontraron que es más activo en la degradación fotocatalítica del ácido marrón comparado con otros semiconductores, tales como TiO₂, α-Fe₂O₃, ZrO₂, CdS, WO₃ y SnO₂. El orden de la actividad fotocatalítica obtenida para estos compuestos fue, ZnO > TiO₂ > α-Fe₂O₃ > ZrO₂ > CdS > WO₃ Y SnO₂.

Este material posee varias ventajas, respecto a otros óxidos semiconductores, en las que se pueden mencionar:

- ZnO Tiene una alta fotosensibilidad, asociada a su capacidad de absorber una grande fracción del espectro solar
- Puede obtenerse una alta relación superficie/volumen
- Es ampliamente disponible
- No es tóxico
- Es de bajo costo
- Para un número importante de compuestos, ha mostrado ser más activo que el TiO₂

Entre las desventajas que presenta el ZnO como fotocatalizador es que la fotocorrosión en solución acuosa bajo irradiación UV disminuye su eficiencia para el tratamiento de aguas residuales. Esta fotocorrosión se explica en 4 pasos, como sigue (Gerischer, 1966) [2.40]:



La reacción general para la disolución del ZnO puede ser expresada como sigue:



Se puede ver que la reacción entre los huecos y el oxígeno superficial de ZnO es el factor clave para la disolución de ZnO. Además, los sitios vacantes en la superficie de ZnO también conducen a la fotocorrosión del ZnO [2.41]. Se han realizado varios estudios para reducir la fotocorrosión del ZnO mediante la modificación superficial, como son, el empleo de una capa de polianilina, carbón gráfico, fullereno, u óxido de grafeno reducido [2.42, 2.43]. La presencia de alguna de estas capas reduce la velocidad de la foto-corrosión en la superficie del ZnO [2.44].

2.4.4 Azul de metileno como indicador

Los colorantes textiles e industriales representan una clase importante de contaminantes acuosos en la descarga de aguas residuales industriales a los mantos freáticos. Una gran cantidad de colorante industrial se pierde en el proceso de teñido. En la industria textil, esta pérdida puede ser del 4% del colorante utilizado [2.45]. Los colorantes sintéticos con mayor importancia industrial son nitrados, azoicos, índigos, azufrados, fosforados y de antraquinona [2.46]. Aproximadamente, 700,000 toneladas de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos se producen anualmente en el mundo [2.47].

Estos colorantes son altamente estables y no se eliminan por completo en los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Los colorantes y sus subproductos formados a partir de la transformación durante el tratamiento, puede tener un efecto tóxico sobre los organismos del medio ambiente [2.48].

En la investigación sobre fotocatalisis, el azul de Metileno se emplea a menudo como un compuesto de ensayo preliminar, o indicador, para asegurar que una configuración del proceso o fotorreactor tiene el potencial de aplicarse a sistemas reales. Además, cuando se disuelve en agua, el blanqueo del tinte durante la reacción proporciona una respuesta cualitativa, rápida y directa, permitiendo determinar los datos cinéticos a partir de mediciones de absorbancia, realizadas mediante espectrofotómetros UV-Vis. Cabe mencionar que un estudio completo requiere de la identificación de las especies mineralizadas para medir el grado de toxicidad, así como la degradación real del contaminante.

El azul de metileno (MB) es un colorante básico de anilina con la fórmula molecular, $C_{16}H_{18}ClN_3S$. A temperatura ambiente, aparece como un polvo sólido, inodoro, de color verde oscuro que produce una solución azul cuando se disuelve en agua. Tiene diversos usos en diferentes campos. Por ejemplo, los químicos lo usan para detectar agentes oxidantes, y los biólogos lo utilizan para manchar muestras de tejidos y detectar ácidos nucleicos. En medicina, se utiliza como tratamiento para diversas enfermedades y trastornos, incluyendo la metahemoglobinemia, esquizofrenia, cálculos renales e infecciones de herpes. En acuicultura, se utiliza para evitar que los huevos de peces de agua dulce sean infectados por bacterias y hongos. El azul de metileno también se ha utilizado como colorante para los tintes temporales del cabello, algodón, lana, cuero y papel.

No es fácil eliminar el azul de metileno de las aguas residuales debido a la alta estabilidad y solubilidad en agua. Tiene alta toxicidad y carácter carcinógeno, causando considerables daños a la salud humana y otros seres vivos. En la tabla 2.3 se presentan algunas propiedades físicas del colorante.

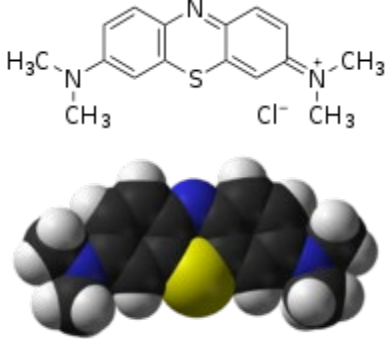
Azul de metileno	
	
Formula empírica	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Peso molecular	319.86 g/mol
Punto de fusión	100 °C
Punto de ebullición	Se descompone

Tabla 2.3. Propiedades físicas del azul de metileno.

2.5 Estado del arte de la Fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea, por su sencillez y sostenibilidad ambiental, ha favorecido el incremento de los estudios sobre este tema. La primera publicación sobre el proceso de degradación de contaminantes la realizó Carey et al. en 1976 [2.49].

Un análisis histórico de la evolución del desarrollo de las investigaciones, realizado por Nevárez et al. [2.50], sobre fotocatálisis para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas de estudio.

En la primera etapa, comprendida entre los años 1976 y 1985, apenas aparecen algunas publicaciones sobre fotocátalisis; no se vislumbra una aplicación concreta.

Una segunda etapa, desde mediados de la década de los 80, hasta principios de los 90, coincidente con una incesante preocupación científica por los temas ambientales. Aquí se plantea el poder aplicar un tratamiento fotocatalítico a las aguas contaminadas.

La tercera etapa, que alcanza hasta finales de los 90, se produce una cantidad elevada de resultados contradictorios, generando un verdadero debate acerca de los principios fisicoquímicos del proceso.

La cuarta etapa, abarcando desde principios de la década de los 2000 hasta el presente, supone una visión más conservadora y realista de las posibilidades. No se cree que el proceso de fotocátalisis, tal y como se conoce, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.

En la figura 2.5, se puede observar la tendencia que ha seguido la investigación sobre fotocátalisis hasta el 2017.

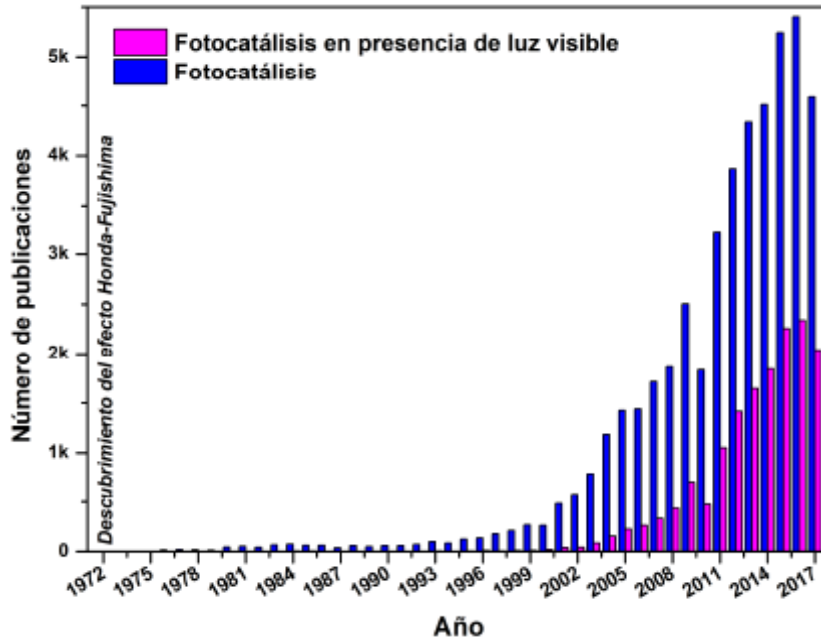


Figura 2.5. Evolución del número de publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatalisis en el periodo 1976-2017.

Enseguida se presenta un breve resumen de los resultados de diferentes investigaciones que están relacionadas con el trabajo desarrollado en esta tesis, en cuanto a películas delgadas de ZnO, con el fin de mostrar el nivel de avance de las investigaciones en el campo de la fotocatalisis.

Nina Kaneva et al. [2.51] Prepararon películas nanoestructuradas de ZnO mediante rocío pirolítico y sol gel, las películas obtenidas a 350°C por rocío pirolítico mostraron mejor actividad fotocatalítica que las obtenidas por sol-gel degradando el verde de malaquita y el negro reactivo (RB5), las películas tuvieron mejor desempeño en la degradación del RB5 que en MG, y mostraron que la morfología y el grado de cristalinidad tiene mayor influencia que los tamaños de los cristalitas.

Alexandru Enesca et al. [2.52] realizaron el estudio sobre películas de un monocomponente, bicomponente y películas híbridas conteniendo SnO₂, ZnO,

CuO y sulfato de cobre depositadas mediante rocío pirolítico. La actividad fotocatalítica fue probada en azul de metileno y naranja de metilo mostrando que la máxima eficiencia (45%) corresponde a las muestras híbridas (Zn-Cu-Sn), atribuyéndolo a una triple contribución: morfología, ancho de banda adecuado y múltiples inyecciones de portadores de carga.

M. Bizarro et al. [2.53] depositaron películas de ZnO y ZnO:Al mediante rocío pirolítico neumático, demostrando que la adición de 5% de Al mejora las propiedades como fotocatalizador del ZnO, reduciendo el tiempo de decoloración de naranja de metilo de 5 h a 3 h bajo iluminación UV atribuyéndolo a las impurezas de Al.

K.Thunsuriwong et al. [2.54] depositaron películas de ZnO usando varias concentraciones (0.1 M, 0.2 M y 0.3 M) por la técnica de sol-gel. Éstas fueron empleadas para la degradación del azul de metileno, resultando mejor las películas depositadas a 0.1 M, ya que se obtuvieron tamaños de granos menores y por lo tanto mostraron mayor área superficial debido a su superficie rugosa, mejorando la actividad fotocatalítica sobre el azul de metileno.

G. Kenanakis et al. [2.55] obtuvieron diferentes nanoestructuras de ZnO variando la técnica y condiciones de depósito utilizando sol-gel, rocío pirolítico ultrasónico y crecimiento en solución acuosa para la degradación de ácido esteárico. Se obtuvieron películas densas por la técnica de sol-gel, por rocío pirolítico ultrasónico se obtuvieron nanopétalos y por crecimiento en solución acuosa, nanotubos, demostrando que la textura y morfología dependen fuertemente de la técnica de depósito y parámetros experimentales. Reportan que los nanotubos exhiben la mejor actividad fotocatalítica debido a su alto relación de superficie-volumen.

P. Mongkolserm et al. [2.56] mostraron que las películas dopadas con Sn deterioran la cristalinidad del ZnO teniendo una menor actividad fotocatalítica

en la degradación de la malaquita. Muestran que la morfología tiene un mayor dominio en las propiedades fotocatalíticas que el tamaño de los cristalitos.

Jianguo Lv et al. [2.57] depositaron películas de ZnO sobre Si y cuarzo mediante la técnica de sol-gel, las cuales posteriormente fueron calcinadas a 400, 600 y 800 °C. La degradación fotocatalítica fue probada en naranja de metilo bajo iluminación UV, los resultados mostraron que el tamaño de grano, la relación superficie- volumen y la rugosidad aumentaron con la temperatura, mejorando la degradación fotocatalítica; siendo la película depositada a 800 °C la que mostró mejor eficiencia.

D.Y. Torres Martinez et al. [2.58] depositaron películas de ZnO-SnO₂ mediante la técnica de sol-gel. Posteriormente realizaron un tratamiento de recocido a temperaturas de 450, 500 y 550 °C. Los estudios demostraron que la mejor combinación para la degradación del azul de metileno fue la preparada a una relación Zn:Sn (80:20) y recocido a 500 °C. Este resultado lo atribuyeron directamente a la rugosidad, demostrando que es uno de los factores más importantes en la eficiencia de un fotocatalizador.

Prashant Pradhan et al. [2.59] probaron el uso de diferentes fuentes de luz como: luz UV, luz blanca y luz solar en la degradación del naranja de metilo; depositaron películas de ZnO y ZnO: Al mediante la técnica de rocío pirolítico, obteniendo que las películas de ZnO degradaron un 60 % en luz UV y luz solar, degradando muy poco en la luz blanca, mientras que las películas dopadas con Al presentaron 100 % de degradación en luz UV y solar, y alcanzando un 90 % en luz blanca. Estos resultados los atribuyeron a los defectos intrínsecos en la matrix del ZnO por el dopado, demostrando que el dopado de las películas de ZnO podría mejorar las propiedades para poder ser usado con luz solar.

Francisco A. Cataño et al. [2.60] obtuvieron diferentes morfologías mediante el electrodeposito de ZnO, las cuales variaron de nanoagujas a nanobarras. Demostraron que las películas con mayor área superficial y menor ancho de banda mostraron una mayor degradación en el naranja de metilo, así también demostraron que la actividad fotocatalítica depende de los planos cristalográficos expuestos a la molécula contaminante, siendo los planos polares (0002) con terminación en oxígeno o zinc los que mostraron mayor actividad que los planos no polares.

Durgam Komaraiah et al. [2.61] depositaron películas de ZnO mediante la técnica de rocío pirolítico; las películas fueron depositadas a 350 °C y después recibieron un tratamiento térmico a 450 °C. En este trabajo se comparan las películas sin y con tratamiento térmico, demostrando que las películas tratadas térmicamente mostraron una mejora en la degradación del azul de metileno del 90 al 93 %, lo cual atribuyen, principalmente, a un menor ancho de banda.

Referente a películas delgadas de ZnO depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y su uso como fotocatalizador se encuentra muy poca literatura es por eso que este trabajo trata de abarcar esta área y complementar los trabajos de investigación hasta hoy realizados.

2.6 Molienda

En la búsqueda de obtener una mejor eficiencia de degradación se han intentado diversas rutas que conducen a lograr el objetivo, un área sin explorar es la molienda de precursor, la cual logra modificar sus propiedades físicas, de modo que se espera obtener un efecto del proceso de molido, así como de las

condiciones, sobre las propiedades de las películas. Esto abre las puertas para la manufactura de fotocatalizadores con mayor eficiencia de degradación. Por lo que se aborda en esta parte el tema del molido, bajo la modalidad de molino planetario, a fin de tener información sobre las modificaciones que conducen el molido del precursor.

Generalidades

El término molienda puede ser referido como el rompimiento o fractura de un material hasta alcanzar un tamaño de partícula más pequeño.

En el mecanismo de molienda se tensiona el máximo número de partículas individuales de una masa de polvo, las cuales experimentan una deformación plástica o inician una fractura con una energía mínima.

2.6.1 Procesos mecanoquímicos

Los procesos mecanoquímicos son aquellos en los que se emplea la energía mecánica para inducir una transformación en los reactivos de partida; se dividen en dos procesos principales: la mecanosíntesis y la activación mecánica, los cuales se explican a continuación.

2.6.1.1 Mecanosíntesis

La mecanosíntesis se refiere a aquellos procesos en los que se induce una reacción química en los materiales o compuestos de partida, debido únicamente a la acción de molienda continua [2.62].

2.6.1.2 Activación mecánica

La activación mecánica está definida como un incremento en la capacidad de reacción de la sustancia, pero no se produce un cambio químico en los reactivos de partida.

2.6.2 Molinos

Para poder llevar a cabo los procesos de síntesis mecanoquímica se utilizan dispositivos mecánicos conocidos como molinos, los cuales utilizan la energía centrífuga o la inercia como principio.

Existen diferentes tipos de molinos; los molinos de esferas (A), que constan de un contenedor en el cual se introducen esferas que actúan como dispositivos mecánicos, funciona por el principio de impacto, la reducción de medida se obtiene por impacto al caer las bolas desde arriba del cilindro, el molino planetario (B) se hablara más a fondo en la siguiente parte, el molino vibratorio (C) realiza un movimiento de atrás hacia adelante junto con un movimiento lateral, es decir un movimiento en as tres direcciones, en cada cambio, las bolas impactan con las muestras, el molino attritor o de agitación (D), lo más característico de este molino son las hélices que posee en su interior proporcionando el movimiento y la velocidad a las bolas, en este proceso la mezcla es agitada mediante las hélices que giran a una velocidad elevada originado fuerzas de impacto sobre el material. Los molinos espigados (E), en éstos se produce un movimiento en su propio eje que provoca que los reactivos colisionen con las espigas dispuestas a lo largo del área interna del molino, y el molino de rodillos (F), consiste en dos rodillos que están enfrentados y que

giran con velocidades opuestas, el material a moler cae por gravedad entre ambos. En la figura 2.6 se ilustran los diferentes tipos de molinos.

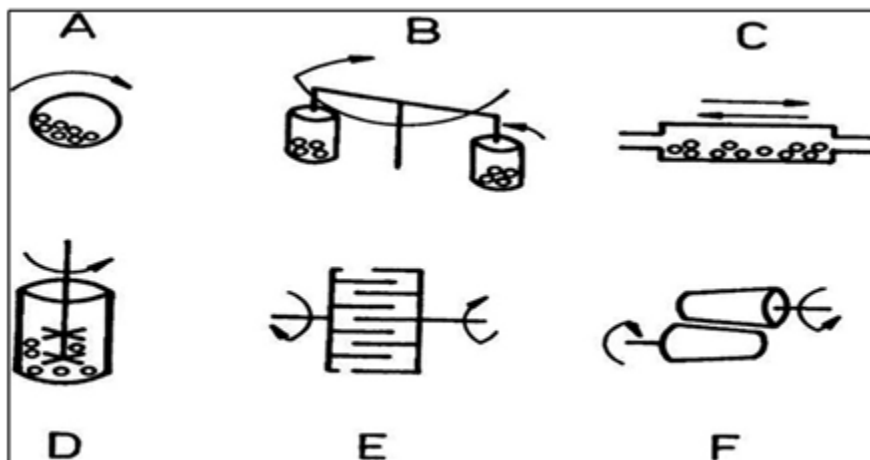


Figura 2.6. Tipos de molinos: (A) Molino de bolas. (B) Molino planetario. (C) Molino de vibración. (D) Molino de agitación. (E) Molino espigado. (F) Molino de laminación. [2.63].

El molino planetario (Figura B) es el equipo de mayor empleo en laboratorios para la síntesis mecanoquímica, y es el que fue usado en este trabajo. Este equipo se basa en el principio de la aceleración centrífuga, en el cual el contenedor y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, lo cual aumenta la fuerza que actúa sobre las bolas dispuestas en el contenedor, gracias a la combinación de ambos campos centrífugos (Figura 9); como resultado existe un rozamiento de las bolas con las paredes del contenedor (efecto fricción) y un desprendimiento y proyección libre de las bolas (efecto impacto).

Para el empleo de un molino planetario se debe tener en consideración los siguientes aspectos:

- La relación entre la masa de las esferas y la masa de los reactivos (ME:MR), la cual para aplicaciones prácticas en equipos de laboratorio, se reportan entre 5-50:1 [1.62].
- El volumen de espacio libre del contenedor, debe ser del orden de 50, con el fin de permitir que tanto las bolas como el polvo se muevan libremente.
- Material de fabricación del contenedor y esferas. La selección del medio de molienda se basa en la abrasividad de los materiales y las condiciones de molido deseadas.

En Tabla 2.4 se muestra una lista de los diferentes materiales empleados para la fabricación de contenedores para molinos planetarios (molienda de alta energía) y sus propiedades físicas.

Material	Composición	Densidad (g/cm³)	Resistencia a la abrasión
Agata	SiO ₂	2.65	Buena
Corindón	Al ₂ O ₃	>3.8	Bastante bueno
Óxido de zirconio	ZrO ₂	5.7	Muy bueno
Acero inoxidable	Fe, Cr, Ni	7.8	Bastante bueno
Acero templado	Fe, Cr	7.9	Bueno
Carburo de tungsteno	WC, Co	14.7-14.9	Muy bueno

Tabla 2.4. Medio de molienda del molido de alta energía (www. Fritsh.com)

- **Atmósfera de molienda.** El empleo de una inadecuada atmósfera podría provocar la aparición de fases indeseables en el material sintetizado; suelen emplearse gases nobles o presiones bajas.

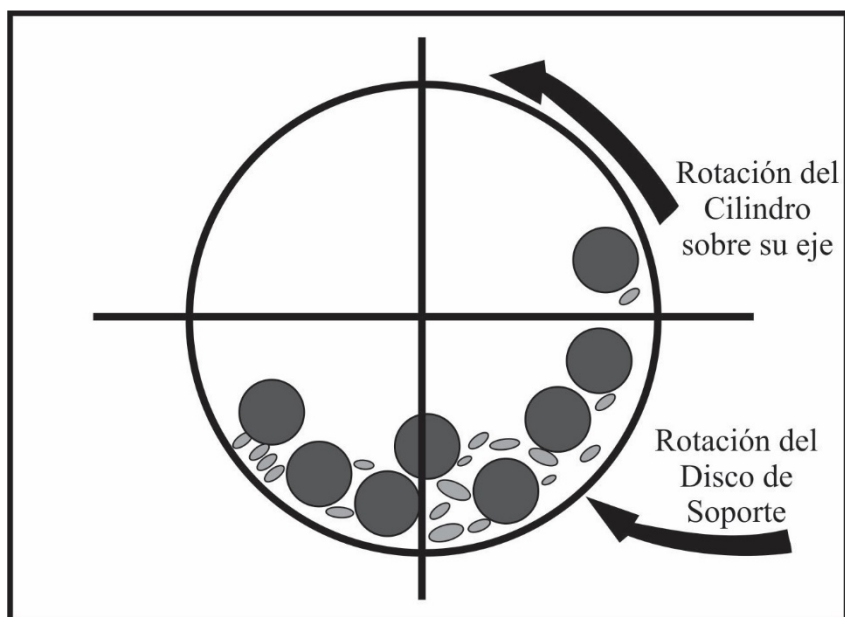


Figura 2.7. Funcionamiento del molino planetario.

- Velocidad de molienda. Al sobrepasar la velocidad crítica, las esferas se alojan en las paredes del recipiente y no ejercen ningún impacto sobre los reactivos, mientras que por debajo de ese punto la velocidad y la intensidad de impacto serán elevadas. Velocidades de molienda elevadas inducen un aumento de la temperatura del sistema.
- Tiempo de molienda. El tiempo de molienda es el parámetro más importante en la síntesis mecanoquímica. Tiempos largos de molienda pueden provocar la formación de fases indeseables, además de que el tamaño de partícula está directamente relacionado con el tiempo, siendo mayor en periodos largos de reacción.

Enseguida se presenta un resumen de trabajos publicados relacionados con el efecto de la molienda mecánica en diversos materiales para diferentes aplicaciones.

Sheela et al. [2.64] estudiaron el efecto de la energía de molienda de la activación mecánica del $\text{Mo} + \text{Si}_3\text{N}_4$ en la obtención del compuesto MoSi_2 , utilizando diferentes medios de molienda (contenedor y esferas) de carburo de tungsteno (WC), ZrO_2 y acero como resultado obtuvieron que, al moler en un medio de WC, se obtuvo una reducción en la temperatura de pirolisis del compuesto de 100-200 °C menor que la requerida para medios de ZrO_2 y de acero. Adicionalmente, se presentó mayor contaminación con estos últimos.

Hashemzadefini et al. [2.65] demostraron el efecto del tiempo de molienda en la recuperación del oro, obteniendo un incremento de la recuperación de éste debido a la activación mecánica, atribuida a un aumento en el área de superficie. En la muestra no molida sólo el 17.4% del oro se recuperó, mientras que, mediante un molido durante 60 min, la recuperación fue de 73.26 %, después de 16 h de lixiviación, en ambos casos.

Glushenkov et al. [2.66] mostraron que el proceso de molienda puede ser una etapa clave para la obtención de nanohilos, ya que sin este tratamiento no se obtendrían. Como resultado de la molienda mecánica, los polvos tienen tamaños de partícula más pequeños y áreas de superficie mucho más altas. Esto generalmente conduce a una mayor volatilidad y reactividad química de los polvos obtenidos, en comparación con los polvos comerciales originales. El efecto de una mayor volatilidad inducida por el molido puede usarse para hacer crecer los nanohilos en el método de depósito en fase vapor a una temperatura más baja. Como consecuencia de la volatilidad modificada, los nanohilos pueden crecer con éxito a una temperatura más baja o bajo las condiciones en las que la formación de nanohilos es normalmente imposible.

S. K. Nath et al. [2.67] estudiaron el efecto de la activación mecánica sobre la síntesis de cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). El método más común de preparación de cordierita es la reacción de estado sólido, usando como fuente

alúmina, sílice y magnesia, que requiere una temperatura de 1350 ° C o superior. Con la ayuda de la activación mecánica, la cordierita pudo ser sintetizada a una temperatura relativamente más baja (1200 °C) mediante el método de reacción de estado sólido. La activación mecánica también condujo a un incremento de la conversión de la fase de cordierita, confirmado mediante análisis de rayos X. Así, demostraron que la molienda ayuda a modificar y reordenar la estructura de los materiales precursores y, a tener una reducción de la temperatura de sinterización de la cordierita, sin el uso de algún aditivo.

Xuan-hai Li et al. [2.68] estudiaron el efecto del tiempo de activación mecánica (0 a 60 min) en la disolución del residuo de lixiviación neutra de zinc calcinado (NLRZC). Los experimentos de lixiviación muestran que la activación mecánica mejora significativamente la reactividad de lixiviación de NLRZC usando la extracción de zinc como índice de evaluación. Observaron que después del molido durante 30 y 60 min, la eficiencia en la lixiviación del zinc aumentó de 43.8 (0 min) a 57.6 y 64.7 %, respectivamente. Cambios en las propiedades fisicoquímicas del NLRZC se produjeron después de la molienda, mejorando la reactividad del NLRZC. Por lo tanto, el aumento en la extracción de zinc puede atribuirse a la mayor reactividad de la ferrita de zinc y del sulfuro de zinc, y a la generación de superficies nuevas previamente no expuestas en NLRZC inducidas por la molienda. Concluyeron que el efecto de la molienda en la disolución de NLRZC es significativo.

Volkan Murat et al. [2.69] mostraron que la disolución del manganeso aumenta de un 69 a un 100% en lixiviación ácida a 1 M de H₂SO₄ a 70 °C después de 30 min de activación mecánica, debido a una mayor área superficial y a la amorfización en la estructura.

En este trabajo se emplea el molido del precursor de Zn (Acetil acetato de zinc) como una posible alternativa para mejorar las propiedades fotocatalíticas, bajo la suposición de que se inducirán cambios en la reactividad del precursor, tanto en la fase líquida como en el proceso de crecimiento de las películas, conduciendo así, a diferencias en la respuesta fotocatalítica. Al respecto, se reporta que este proceso puede inducir reacciones químicas y cambios estructurales en los compuestos molidos. Adicionalmente, durante el proceso de crecimiento de las películas, se mejora la difusión de los adátomos*, permitiendo el crecimiento y nucleación de un compuesto a una menor temperatura [2.70].

*Adátomo: átomo, moléculas o cúmulo que llega a la superficie en la primera etapa de crecimiento.

2.7 Rocío Piroclítico Ultrasónico

La técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU) es la técnica elegida para el depósito de las películas de ZnO en este trabajo. Dicha elección es basada en la experiencia acumulada por más de 25 años del grupo de trabajo donde se desarrolla esta tesis.

El RPU garantiza un tamaño de gota más uniforme que el clásico sistema de atomización por presión neumática, ya que es la energía de excitación sónica la que determina el tamaño de la gota. La uniformidad de la película, su adherencia y las propiedades de transporte mejoran sustancialmente con esta variante de atomización. La limitante del RPU es el tamaño de la boquilla, se necesita una alta tasa de nebulización para conformar un frente de depósito uniforme frente al sustrato. El gas de arrastre de la solución debe tener una magnitud de flujo que garantice la uniformidad del frente de depósito, y la

boquilla debe estar lo más cerca posible del sustrato, para garantizar un depósito uniforme.

En todas las variantes de la técnica el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato es un factor que presenta ventajas y desventajas. Un sustrato sujeto a alta temperatura puede romperse por el impacto frío de la solución e incluso la solución puede evaporarse antes de tocar la superficie, lo que produciría un depósito en forma de polvo con muy mala adherencia al sustrato.

El RPU no demanda altos costos de producción, puede en teoría depositarse cualquier compuesto soluble en una atmósfera fácilmente controlada (no requiere alto vacío), y las películas que se producen pueden tratarse térmicamente posteriormente al proceso de depósito.

Los parámetros que deben controlarse en la técnica son los siguientes:

a. Concentración de la solución

La concentración de la solución tiene una relación directamente proporcional con la tasa de crecimiento de las películas, si esta es muy pequeña la cinética de reacción es muy lenta, además de que la cantidad de precursores que inciden sobre el sustrato es muy pequeña generando así una película muy delgada, en contrapuesta, si la concentración es elevada, se complica el transporte a lo largo del sistema debido al aumento de su viscosidad y muy probablemente gran parte de los precursores no logran descomponer para generala la pirolisis.

b. Flujo de la solución precursora

Determina la cantidad de solución que es enviada al sustrato, el flujo de la solución tiene que ver con la tasa de depósito de la película, esté no puede ser

muy fuerte ya que la solución nebulizada chocaría con la superficie del sustrato sin tener suficiente tiempo para depositarse y tampoco puede ser muy débil para evitar la evaporación del solvente antes de llegar a la superficie.

c. Distancia boquilla-sustrato

Esta altura puede afectar la tasa de depósito, ya que si la distancia es muy pequeña, causa que la reacción de pirolisis no se lleve a cabo debido a que no le da tiempo suficiente de reaccionar con el oxígeno, y si es muy alta puede que la solución no alcance a llegar al sustrato y el depósito sea mínimo.

d. Temperatura del sustrato

Este parámetro es determinante en el depósito, ya que es la fuente de energía para que un depósito de material sea posible, y su magnitud va a determinar la tasa de descomposición de los reactivos, así como la razón de depósito. Se debe cuidar que la temperatura del sustrato sea uniforme. La magnitud de la temperatura del sustrato va a definir el proceso de reacción durante el depósito, bajo los siguientes esquemas:

A. Para temperaturas bajas, las gotas llegan al sustrato en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.

B. Para temperaturas mayores, a la considerada en el esquema A, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato y los precipitados alcanzan al sustrato de forma sólida.

C. Para temperaturas suficientemente altas y componentes de la solución suficientemente volátiles, la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren consecutivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una fase gas-sólido heterogéneas para producir el compuesto final. Este es un caso típico de depósito químico en fase vapor, CVD.

D. A temperaturas excesivamente altas, la reacción química se efectúa antes de que los vapores alcancen al sustrato. El producto de dicha reacción se deposita sobre el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener una película en cada uno de los cuatro casos descritos arriba, la adherencia es muy pobre en los casos A, B y D. La adherencia posiblemente puede mejorarse mediante tratamientos térmicos apropiados, aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas muy pobres. Por otro lado, el material obtenido mediante la reacción ilustrada por el esquema C, tiene excelente adherencia y buena calidad óptica, sin la necesidad de subsecuentes tratamientos térmicos.

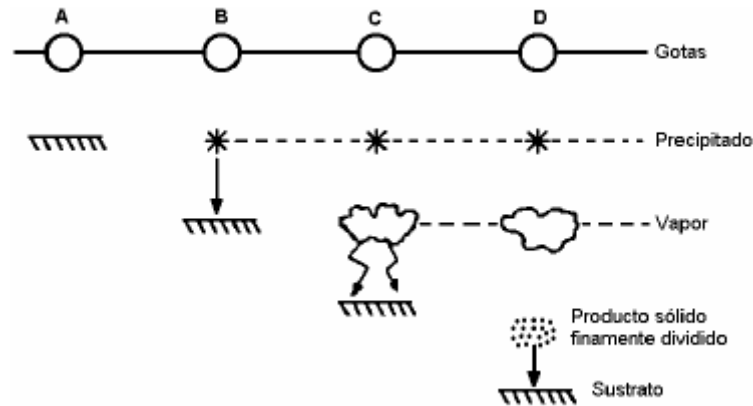


Figura 2.8. Esquema de depósito de la solución nebulizada para el proceso de Rocío Pirolítico.

Al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de CVD. Las razones de la importancia de la técnica de CVD son su versatilidad para depositar una variedad de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas, en la forma de capas tanto amorfas como cristalinas, contando con un alto grado de perfección y pureza.

Como las películas que se obtienen no son precisamente duras, esta técnica se aplica principalmente a recubrimientos con propiedades optoelectrónicas,

semiconductoras o superconductoras y no para recubrimientos sometidos a esfuerzos mecánicos.

2.8 Referencias

- [2.1] Comisión Nacional Del Agua, CONAGUA, <https://www.gob.mx/>
- [2.2] S. and C. O. U. UN water. United Nation Educational, "World Water Assessment Programme," 2012.
- [2.3] Pavas Gil, Edison. Fotocatálisis: Una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos.
- [2.4] D. Metcalf & Eddy. Tchobanoglous, George. Burton, Franklin L and Stensel, "wastewater engineering: An overview," in Wastewater engineering, treatment and reuse, Fouth., New York: Mc Graw Hill International editions, 2003, pp. 1-24.
- [2.5] Glaze, W. H., Kang, J.H., Chapin, D.H. Ozone science and technology. No 4 (1987); p.335.
- [2.6] W.H. Glaze, Environ. Sci. Technol. 21:224, (1987).
- [2.7] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, Waste Management, 13, 361-377 (1993).
- [2.8] Jaramillo Páez, Cesar Augusto., Taborda Ocampo, Gonzalo. La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. En: Revista Universidad de Caldas. (Ene-Dic. 2006); p. 71-88.
- [2.9] Ballesteros Martin, María de la Menta. Eliminación de plaguicidas no biodegradables en aguas mediante acoplamiento de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Almería, 2008, 189p. Tesis doctoral. Universidad de

Almería. Facultad de ciencias experimentales. Departamento de Ingeniería Química.

[2.10] M.I.Litter, N.Quici, Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Recent patents on Engineering.4 (2010) 217-241.

[2.11] Xavier Domenech, Wilson F. Jardim y Marta J Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.

[2.12] S. Krishnan et al. Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants, 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.

[2.13] Remtavares, Aplicación de ozonización en el tratamiento de aguas: descripción y funcionamiento.

[2.14] Julián Camilo García Herrera, Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono, 2014.

[2.15] López-Ojeda, Ma. R. Gutiérrez-Lara y A. Duran-Moreno, Efecto del pH sobre la oxidación electroquímica de fenol empleando un ánodo dimensionalmente estable de SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, UNAM.

[2.16] Pedro (ed.) Ramos Castellanos, Gestión del medio ambiente (1996-2005).

- [2.17] C. W. Jones, *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*, royal society of chemistry, oct 31, 2007.
- [2.18] Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango. *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*.
- [2.19] Sze-Mun Lam, Jin-Chung Sin, Ahmad Zuhairi Abdullah, Abdul Rahman Mohamed, *Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review*; 2012.
- [2.20] Aracely Hernández-Ramírez, Iliana Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors, Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Editors, 2015.
- [2.21] Blanco Gálvez Julián, *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea, estado del arte 2004*.
- [2.22] R. Munter, "Advanced Oxidation Processes - Current status and prospects," *Proc. Est. Acad. Sci. Chem*, vol. 50, no. 2, pp. 59-80, 2001.
- [2.23] B. Ohtani, "Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation," *Chem. Lett.*, vol. 37, no. 3, pp. 216-229, 2008.
- [2.24] D.E. Skinner, D.P. Colombo, J.J. Cavaleri, R.M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 99, 7853 (1995).
- [2.25] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, and M. a. Hashib, "Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 215, no. 1-4, pp. 3-29, May 2010.
- [2.26] Hoffmann, M.R., et al., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. *Chemical Reviews*, 1995. 95(1): p. 69-96.
- [2.27] Turchi, C.S. and D.F. Ollis, *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*. *Journal of Catalysis*,

1990. 122(1): p. 178-192.

[2.28]47. Bhatkhande, D.S., et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001. 77: p. 102.

[2.29] A.M. Senn, L. de la Fuente, N. Quici, S. Ferraro, M.I. Litter Evaluación de un reactor fotocatalítico a escala piloto aplicando la reacción de foto-Fenton, Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 105, Editorial: AIDIS Argentina, 37-40 (2010).

[2.30] M.I. Litter, J.A. Navío, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 84, 183-193 (1994).

[2.31] J.A. Navío, C. Cerrillos y G. Colón, Trends Photochem. Photobiol., 3, 445-465 (1994).

[2.32] Herrmann, Jean. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Francia: Laboratorio de Química de Medio Ambiente. 158 p.

[2.33] Blanco Gálvez Julián, Malato Rodríguez Sixto, Estrada Gasca Claudio A., Bandala Erick R., Gelover Silvia y Leal Teresa; "purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte". En: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. M. B., editor. CYTED, 2002.

[2.34] S. Rehman, R. Ullah, a M. Butt, and N. D. Gohar, "strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active." J. Hazard. Mater. vol. 170, no. 2-3, pp 560-569, oct 2009.

[2.35] C.C. Chen, Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions, J. Mol. Catal. A: Chem. 264, 82-92 (2006).

[2.36] C.A.K. Gouvêa, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Durán, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, Semiconductor assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, Chemosphere 40, 433-440 (2000).

[2.37] Poullos, I.; Makri, D.; Prohaska, X. Global NEST, 1, 55-62 (1999).

[2.38] Carraway, E. R.; Hoffman, A. J.; Hoffmann, M. R. Environ. Sci. Technol., 28, 786- 793. doi:10.1021/es00054a007 (1994).

- [2.39] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol.* 77 (2003) 65.
- [2.40] Gerischer, H., 1966. Electrochemical behavior of semiconductors under illumination. *J. Electrochem. Soc.* 113 (11), 1174e1182.
- [2.41] Bai, X., Wang, L., Zong, R., Lv, Y., Sun, Y., Zhu, Y., 2013. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization. *Langmuir* 29 (9), 3097e3105.
- [2.42] Zhang, H., Zong, R.L., Zhu, Y.F., 2009a. Photocorrosion inhibition and photoactivity enhancement for zinc oxide via hybridization with monolayer polyaniline. *J. Phys. Chem. C* 113, 4605e4611.
- [2.43] Fu, H.B., Xu, T.G., Zhu, S.B., Zhu, Y.F., 2008. Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8064e8069.
- [2.44] Rudd, A.L., Breslin, C.B., 2000. Photo-induced dissolution of zinc in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 45 (10).
- [2.45] Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
- [2.46] Comber, R.D. & Haveland-Smith, R.B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane, and xanthene dyes. *Mutation Res.*, 98, 101-248.
- [2.47] Carneiro, P.A., Pupo Nogueira, R.F. & Zanoni, M.V.B. (2007). Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiance. *Dyes and Pigments*, 74, 127-132.
- [2.48] Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U-S., & Baltes, W. C. (1999). Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human & Experimental Toxicology*, 18(9), 552-559.
- [2.49] J.H. Carey, J. Lawrence y H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*

- [2.50] María C. Nevárez-Martínez, Patricio J. Espinoza-Montero², Francisco J. Quiroz-Chávez, Bunsho Ohtani⁴ Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂ Avances en Química, 12(2-3), 45-59 (2017)
- [2.51] Nina Kaneva, Irina Stambolova, Vladimir Blaskov, Yanko Dimitriev, Sasho Vassilev, Ceco Dushkin. Photocatalytic activity of nanostructured ZnO films prepared by two different methods for the photoinitiated decolorization of malachite green. Journal of Alloys and Compounds 500 (2010) 252–258.
- [2.52] Alexandru Enesca, Luminita Isac, Hybrid structure comprised of SnO₂, ZnO and Cu₂S thin film semiconductors with controlled optoelectric and photocatalytic properties; Thin solid films 542 (2013)31-37.
- [2.53] Monserrat Bizarro. High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis; Applied Catalysis B: Environmental, Volume 97, Issues 1–2, 9 June 2010, Pages 198–203.
- [2.54] K. Thongsuriwong, P.Amornpituksuk, S. Suwanboon. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dep coating method. Advanced powder technology 24 (2013) 275-280.
- [2.55] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvaukis, N. Katsarakis, photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes. Catalysis today 151 (2010) 34-38.
- [2.56] P.Mongkolserm, S. Pabchanda. Influence of tin doping on the photocatalytic activity of Zinc oxide thin films under UV light. J. Chem. Chem Eng. 6(2012) 631-637.
- [2.57] Jianguo Lv, Wanbing Gong, Kai Huang, Jianbo Zhu, Fanming Meng, Xueping Song, Zhaoqi Sun. Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method, Superlattices and Microstructures 50 (2011) 98–106.

- [2.58] D.Y. Torres Martineza, R. Castanedo Perez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel. Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO-SnO₂ thin films prepared by the sol-gel technique, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 235 (2012) 49– 55.
- [2.59] Prashant Pradhan, Juan Carlos Alonso, and Monserrat Bizarro Photocatalytic Performance of ZnO: Al Films under Different Light Sources, Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Photoenergy* Volume 2012, Article ID 780462.
- [2.60] Francisco A. Cataño, Humberto Gomez, Enrique A. Dalchiele, Ricardo E. Marotti, Morphological and Structural Control of Electrodeposited ZnO Thin Films and Its Influence on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 534 – 548.
- [2.61] Durgam Komaraiah, Eppa Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M. V. Ramana Reddy Optical, Structural and Morphological Properties of Photocatalytic ZnO Thin Films Deposited by spray Pyrolysis Technique, *R. Sayanna Modern Research in Catalysis*, 2016, 5, 130-146.
- [2.62] Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J. C., et al (1999) some recent developments in mechanical and mechanochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 305-314.
- [2.63] Boldyrev, V.V., 1986. Mechanochemistry of inorganic solids. *Proc. Indian natn. Sci. Acad.* 52 A, 400–417.
- [2.64] Sheela Singh, M.M. Godkhindi, R.V. Krishnarao, B.S. Murty. Effect of milling energy on mechanical activation of (Mo + Si₃N₄) powders during the synthesis of Si₃N₄-MoSi₂ in situ composites. *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2069–2077.
- [2.65] M. Hashezadehfini, Jana Ficeriova, Emad Abkhoshk, Behrouz Karimi Shahraki, effect of mechanical activation on thiosulfate leaching of gold from complex sulfide concentrate. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 2744-2751.

- [2.66] A. Glushenkov and Y. Chen. Synthesis of ZnO nanowires using ball-milling and annealing method materials. Forum volume 30 – 2006.
- [2.67] S K Nath, Sanjay Kumar and Rakesh Kumar, Effect of mechanical activation on cordierite synthesis through solid-state sintering method. Bull. Mater. Sci., Vol. 37, No. 6, October 2014, pp. 1221-1226.
- [2.68] Xuan-hai LI¹, Yan-juan Zhang ², Liu-ping PAN¹, Yan-song. Effect of mechanical activation on dissolution kinetics of neutral leach residue of zinc calcine in sulphuric acid. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23(2013) 1512–1519.
- [2.69] Volkan Murat, Faith Apaydin, Effect of Mechanical Activation on Manganese Extraction from Manganese Carbonate Ore In Acidic Media, Indian Journal in Chemical Technology. Vol. 21, May 2014, pp 215-219.
- [2.70] Juhasz, A.Z., 1974. Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding. Aufbereitungs-Technik 10, 558-562.

Capítulo III. Desarrollo Experimental

En este capítulo se presenta la metodología empleada en este trabajo para la síntesis de las películas delgadas de ZnO, incluyendo el proceso de molido del precursor y como se realizaron las mediciones de la respuesta fotocatalítica de éstas.

3.1 Preparación de sustratos

Es importante que los sustratos en los cuales se va a depositar el material estén libres de polvo y grasa, dado que esto influye en la calidad del depósito, evitando que la película se contamine, degrade o incluso se desprenda del sustrato durante los procesos posteriores a los que son sometidas.

El proceso de limpieza de los sustratos de vidrio que se llevó a cabo incluye los siguientes pasos:

- a.- En primer lugar, los sustratos se lavan con agua desionizada (DI) y detergente neutro (Extran) para remover polvo y grasa, frotando la superficie manualmente sin maltratar el sustrato.
- b.- Enseguida se enjuaga con agua DI pura en un sistema de ultrasonido (Cleaner Misonix), para remover el residuo de jabón, durante 5 min.
- d.- Posteriormente, se secan los sustratos bajo un chorro de nitrógeno, de calidad industrial.
- e.- Una vez limpios y secos, se almacenan en una atmósfera cerrada (caja Petri).

3.2 Depósito de las películas delgadas de ZnO

Previo al depósito de las películas, se preparan las soluciones de partida, para las cuales se emplea la sal precursora de zinc, previamente molida de manera mecánica. Enseguida se describen las condiciones de molido, de preparación de las soluciones y las condiciones de depósito.

3.2.1 Molido de los precursores

El molido del precursor de zinc se realizó en un molino planetario de alta energía (Pulverisette 7), con vasijas y esferas de carburo de tungsteno. El diámetro y peso de las esferas es de 10 mm y 7.8 g, respectivamente. Las variables controladas en el proceso de molienda fueron, velocidad, tiempo y razón número de esferas/peso del precursor (gr). La molienda se realizó en atmósfera de aire, bajo las condiciones reportadas en la tabla 3.1.

POLVO	VELOCIDAD DE MOLIDO	TIEMPO DE MOLIDO (h)	RELACIÓN EN PESO DE ESFERAS/POLVO
M0	Sin moler	-	-
M1	300	1	3.4/1
M2	300	3	3.4/1
M3	600	1	3.4/1
M4	600	3	3.4/1
M5	300	1	13.5/1
M6	300	3	13.5/1
M7	400	1	13.5/1
M8	400	3	13.5/1
M9	500	1	13.5/1

M10	500	3	13.5/1
M11	600	1	13.5/1
M12	600	3	13.5/1

Tabla 3.1. Condiciones de la molienda del polvo precursor de zinc.

Cabe aclarar que inicialmente las con condiciones de molido se realizaron solo a 300 y 600 rpm para las dos relaciones esferas/peso mostradas, posteriormente se realizaron las pruebas de fotocátalisis a estas películas obtenidas, en donde se observó que las películas depositadas a partir de las relación 13.5/1 presentaban mejores resultados que las películas depositadas a partir de la elación 3.4/1, por lo que se decidió expandir las velocidades de molido de la relación 13.5/1, es por eso que bajo estas condiciones, las velocidades que se muestran son 300, 400, 500 y 600 rpm.

3.2.2 Preparación de las soluciones de trabajo

En primer lugar, se prepararon 13 diferentes soluciones concentradas a 0.2 M de acetil acetato de zinc hidratado 98%(alfa Aesar Lancaster) a partir de los precursores molido y del precursor sin moler. El solvente consistió en una mezcla 885:15:100 (en ml) de metanol, ácido acético glacial 99.9% (J.T.Baker) y agua DI.

3.2.3 Depósito de las películas de ZnO

El proceso de elaboración de las películas delgadas se llevó a cabo mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. El sistema se basa en un humidificador comercial que funciona a una frecuencia constante de 30 KHz la cual es adecuada para atomizar la solución. Los sustratos se calentaron sobre un baño de estaño cuya temperatura fue controlada y monitoreada mediante un par

termoeléctrico tipo-K, el flujo de la solución fue de 1ml/min y la distancia entre la boquilla y el sustrato fue de 15 cm, nitrógeno fue usado como gas a acarreador (90 psig).

El depósito de las películas de ZnO se realizó sobre sustratos de vidrio (Corning glass), a tres distintas temperaturas, a saber, 375, 400 y 450 °C y un tiempo de depósito constante de 6 min.

Un diagrama esquemático del sistema de depósito empleado es mostrado en la figura 3.1.

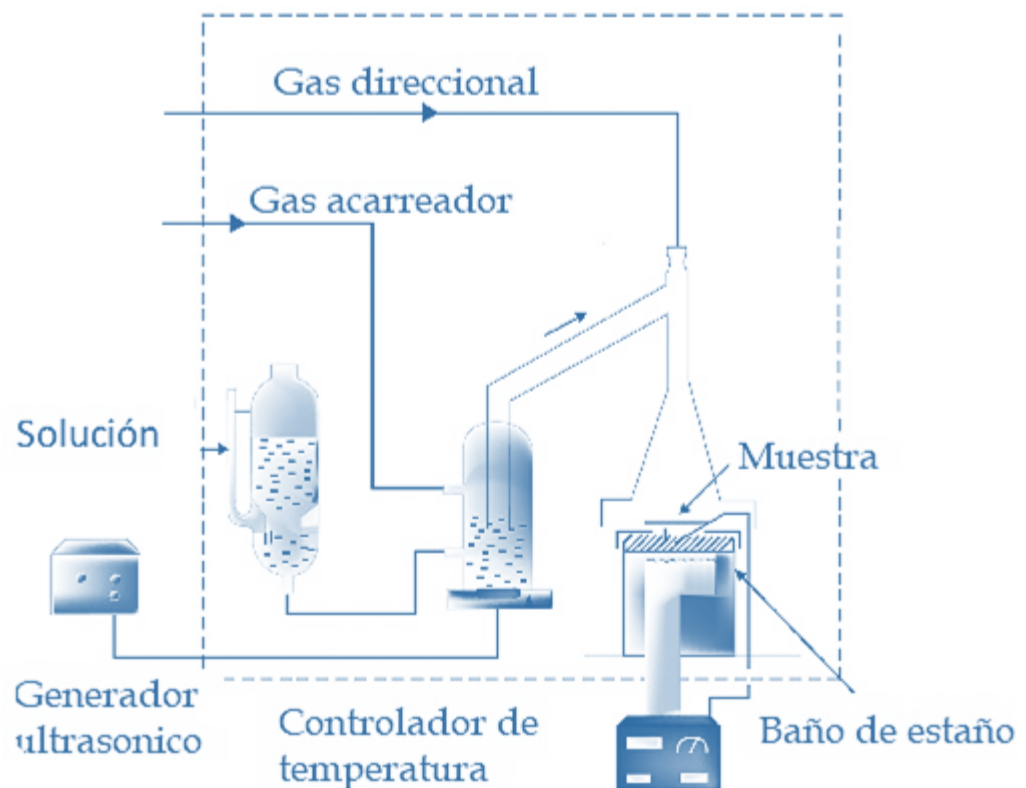


Figura 3.1. Esquema de equipo de rocío químico ultrasónico.

En la Tabla 3.2 se dan las condiciones de depósito y la nomenclatura usada para la identificación de las muestras en este trabajo. Dicha nomenclatura se

define de la siguiente manera: número de esferas (5 y 20), velocidad de molido (300, 400, 500 y 600 rpm), tiempo de molido (1 y 3), y finalmente temperatura de depósito (375,400 y 450 °C).

	Condiciones de molienda		
	Velocidad (rpm)	Tiempo de molienda (H)	Temperatura de depósito (°C)
Utilizando 5 esferas para moler			
S5-300-1-375	300	1	375
S5-300-1-400	300	1	400
S5-300-1-450	300	1	450
S5-600-1-375	600	1	375
S5-600-1-400	600	1	400
S5-600-1-450	600	1	450
S5-300-3-375	300	3	375
S5-300-3-400	300	3	400
S5-300-3-450	300	3	450
S5-600-3-375	600	3	375
S5-600-3-400	600	3	400
S5-600-3-450	600	3	450
Utilizando 20 esferas para moler			
S20-300-1-375	300	1	375
S20-300-1-400	300	1	400
S20-300-1-450	300	1	450
S20-400-1-375	400	1	375
S20-400-1-400	400	1	400
S20-400-1-450	400	1	450
S20-500-1-375	500	1	375
S20-500-1-400	500	1	400
S20-500-1-450	500	1	450

S20-600-1-375	600	1	375
S20-600-1-400	600	1	400
S20-600-1-450	600	1	450
S20-300-3-375	300	3	375
S20-300-3-400	300	3	400
S20-300-3-450	300	3	450
S20-400-3-375	400	3	375
S20-400-3-400	400	3	400
S20-400-3-450	400	3	450
S20-500-3-375	500	3	375
S20-500-3-400	500	3	400
S20-500-3-450	500	3	450
S20-600-3-375	600	3	375
S20-600-3-400	600	3	400
S20-600-3-450	600	3	450

Tabla 3.2. Nomenclatura de las películas delgadas de ZnO, bajo las diferentes condiciones de obtención.

3.3 Caracterización espectroscópica, estructural y morfológica

Las características de los equipos empleados para el análisis de las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y fotocatalíticas de las películas delgadas de ZnO depositadas mediante RPU, se describen mencionan a continuación.

3.3.1 Espectroscopía UV-Visible

Las propiedades ópticas de nuestro material fueron caracterizadas con un espectrofotómetro UV-Vis 2000PC-Shimadzu en el rango espectral de 350-900 nm. Este rango se justifica por rango de absorción del sistema empleado en este trabajo, película de ZnO-solución de azul de metileno

Las mediciones de espesor se realizaron con un Talistep o perfilómetro KLA Tencor, modelo P15, con una resolución de 0.15 nm

3.3.2 Difracción de rayos X

El análisis estructural de los polvos molidos, así como de las películas delgadas de ZnO se realizó en un difractómetro PANanalytical usando radiación Cu-K α con una longitud de onda de 1.5405, las películas se analizaron en el modo de haz rasante con incrementos de 0.039°/s, en un intervalo 2 θ de 20 a 80°.

El tamaño de cristal fue estimado con la ecuación de Scherrer [3.1];

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde d es el tamaño promedio de los cristalitas, K es una constante que depende de la geometría promedio de los cristales, usualmente tomada como 0.9 para una geometría esférica, λ la longitud de onda de los rayos X (Cu K α = 1.54056 Å), θ la posición del pico de difracción en estudio y β el ancho del pico, medido a la mitad de su altura, en radianes.

La textura o grado de orientación preferencial fue obtenido mediante el análisis de textura utilizando la fórmula de Harris:

$$Tc(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

Donde $Tc(hkl)$ es el coeficiente de textura, $I(hkl)$ es la intensidad del pico (hkl) presentada en el espectro, $I_0(hkl)$ es la intensidad estándar del plano (hkl) , tomado de la carta de JCPDS, y n es el número de picos de difracción presentes en el espectro.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología del precursor molido y de las películas de ZnO fueron analizadas usando un microscopio (HRSEM- AURIGA) operando a un voltaje entre 1 y 20 kV. El tamaño de grano fue estimado a partir de las micrografías de SEM usando el software ImageJ.

3.3.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA)

El análisis de las muestras se realizó en un equipo NT-MDT Modelo solver next. Los barridos se realizaron en modo de contacto intermitente, lo que permitió obtener imágenes en tres dimensiones de la morfología superficial de las películas.

3.4 Caracterización del proceso fotocatalítico

Al sistema utilizado para la caracterización fotocatalítica es llamado "reactor". El reactor utilizado en este trabajo fue diseñado y manufacturado por el grupo de trabajo. Ver Fig. 3.2.

La actividad fotocatalítica fue estudiada por el fotoblanqueo de la solución de azul de metileno (AM) a partir de una solución 2.5×10^{-5} M, la cual se vierte en

una celda de cuarzo de dimensiones 12x12x38 mm, colocando en su interior la película (catalizador) con un área aproximada de 2 cm², exponiéndola a una radiación UV con una lámpara germicida G15T8 de 15 W (ver Fig. 3.2). La distancia entre la lámpara y la celda fue de 4 cm. El decremento de la concentración del azul de metileno se determinó, indirectamente, a través de la variación de la altura del pico de absorción característico del AM ($\lambda=664$ nm); en un intervalo de tiempo de 5 horas, realizando mediciones cada hora.

Con el fin de comprobar la estabilidad de las películas, esto es, si las películas de ZnO mantienen su eficiencia fotocatalítica después varios procesos de medición, éstas se sometieron a 3 ciclos continuos de fotodegradación. Al finalizar cada ciclo, las películas se enjuagaron con agua DI, y se secaron en bajo un chorro de nitrógeno, para ser colocadas nuevamente en el reactor con una solución de AM nueva.

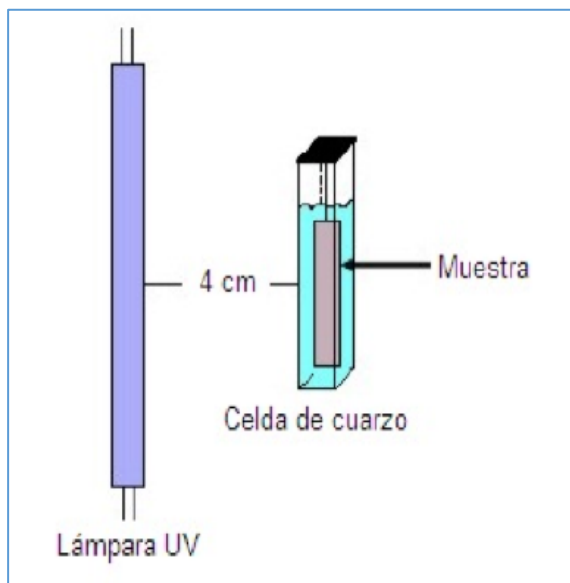


Figura 3.2. Reactor fotocatalítico usado en este trabajo.

3.4.1 Curva de calibración de la degradación de azul de metileno

La evaluación de la degradación del azul de metileno como función del tiempo de exposición del catalizador a la luz UV, se obtiene del monitoreo de la intensidad del pico de absorción principal que se presenta a 664 nm.

La curva de calibración se obtuvo a partir de soluciones con diferentes concentraciones iniciales de AM, midiendo la altura máxima del pico de absorción principal. La Fig. 3.3 presenta la gráfica de dicha curva de calibración para concentraciones que van desde 5×10^{-6} hasta 2.5×10^{-5} M, la cual presenta un comportamiento lineal, $y=mx$, donde y es la absorbancia y x la concentración.

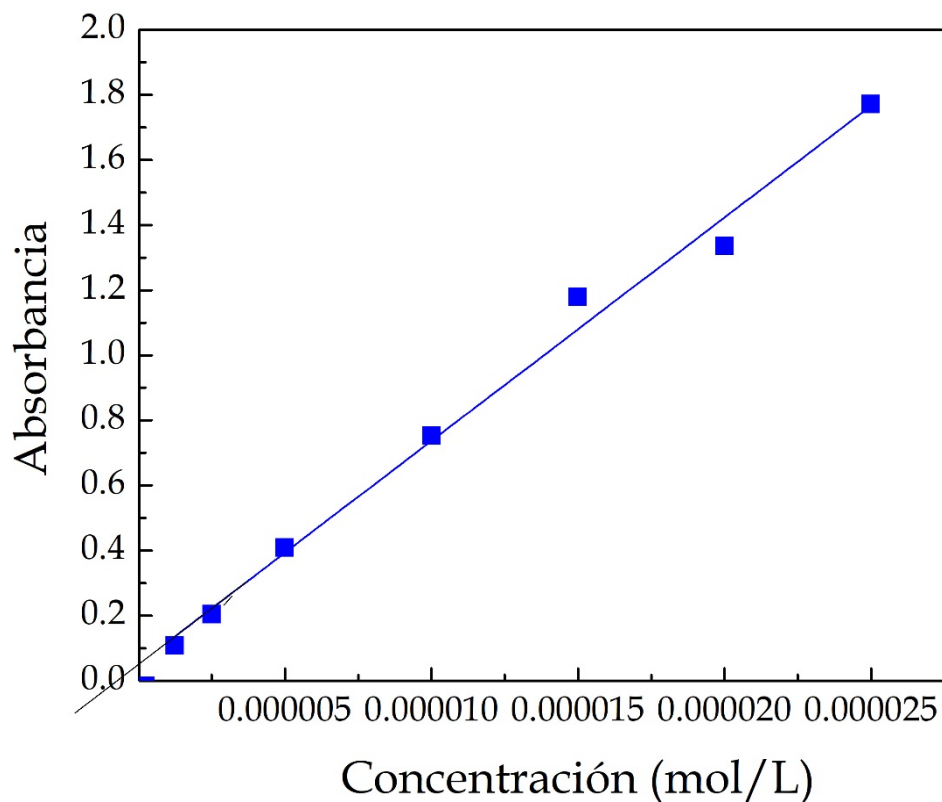


Figura 3.3. Gráfica de calibración del colorante azul de metileno.

La gráfica 3.3 presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación, $R^2=0.9903$. A partir de la ecuación de la recta obtenida con la curva de calibración es posible calcular la concentración de la solución degradada, posteriormente se grafican la relación de concentración final entre la concentración inicial (C/C_0) como función del tiempo, y con este cálculo se conoce el avance de la reacción.

Capítulo IV. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización morfológica y estructural del precursor de zinc (pentanodionato de zinc), antes y después del proceso de molido y de las películas de ZnO. Asimismo, se presenta la caracterización espectroscópica en el intervalo infrarrojo, IR, con el fin de detectar las transformaciones sufridas por los polvos como resultado de la molienda. Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización óptica y fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO.

4.1 Caracterización del precursor de Zinc (acetil acetato de zinc)

A continuación, se muestra la caracterización estructural y morfológica del precursor sin moler y molido a dos razones de peso (gr) de esferas/sal precursora, 3.4/1 y 13.5/1.

4.1.1 Análisis estructural del precursor de zinc

En la figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los polvos del precursor de zinc (pentanedionato de zinc) sin moler y molido bajo las diferentes condiciones de molienda. Todos los espectros de difracción muestran una estructura monoclinica, de acuerdo a la carta cristalográfica número 00-041-1634. Se puede observar que el precursor sin moler presenta una orientación preferencial en el plano (-301), y una vez sometido al proceso

de molido esta dirección preferencial cambia hacia el plano (211). El proceso de molido provoca fractura en las partículas, lo que provoca que pierdan su orientación preferencial, además de un aumento en el número de estas generando cambios en la intensidad de los rayos difractados. [4.1-4.3]. No obstante, no se observan nuevos picos como resultado de la molienda, por lo que se puede descartar la formación de nuevas fases. Sin embargo, algunos picos muestran ensanchamiento y disminución en la altura para una misma cantidad de muestra analizada; esto podría asociarse con una parcial amorfización de la sal, ya que la distorsión de la red podría ser provocada por el impacto y colisiones de las esferas [4.4].

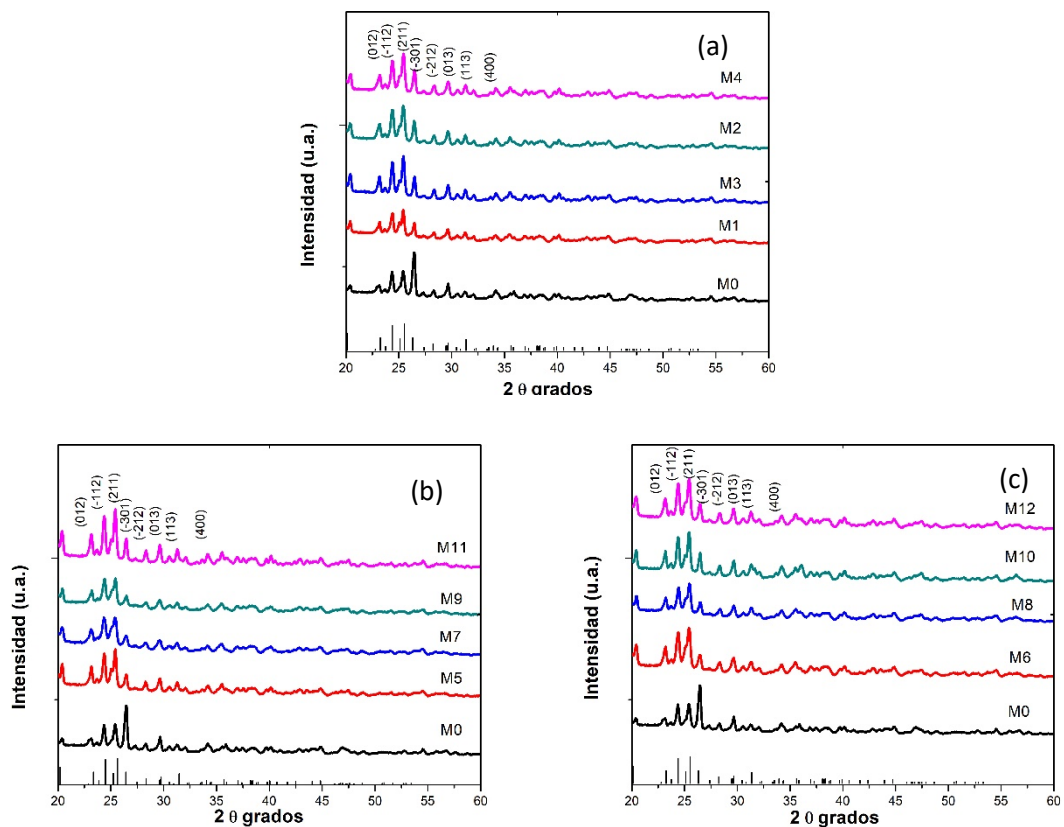


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de la sal precursora de zinc, antes (M0) y después de ser molida a diferentes condiciones (M1-12).

4.1.2 Morfología

Las micrografías del precursor no molido y molido a diferentes condiciones son mostradas en la figura 4.2. En esta serie de imágenes de SEM se puede observar que el precursor de zinc sin moler (M0) presenta una estructura alineada en forma de fibras. Para las muestras M1 y M2, con una relación de peso de esferas/sal precursora de 3.4:1 y velocidades de molidas bajas (300 rpm), la configuración de fibras se mantuvo, tanto para tiempos de 1 h como de 3 h, mientras que para velocidades altas (600 rpm) el arreglo cambio a una estructura tipo esponja. La transformación se puede asociar al entrelazamiento de las fibras, no obstante se puede observar que, es difícil estimar la longitud de éstas.

El precursor molido con una relación de peso en gr. de esferas/sal precursora de 13.5:1, se tiene que, conforme aumenta la velocidad de molido, las fibras van perdiendo el arreglo original, entrelazándose hasta alcanzar una estructura porosa, tipo esponja. A las más altas velocidades y/o tiempos de molienda empleadas, se observa una aglomeración de las fibras, probablemente debido al agua presente en el compuesto precursor.

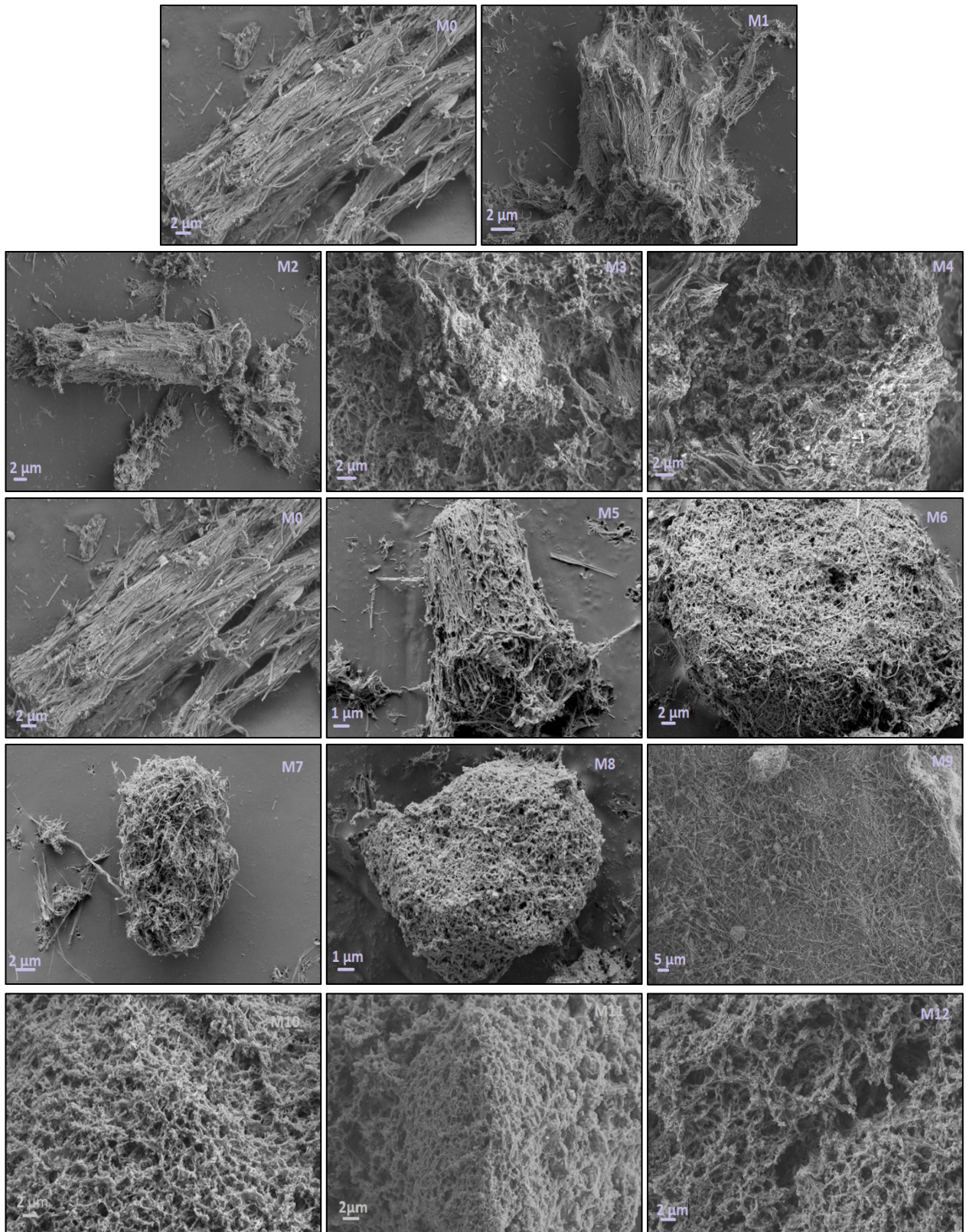
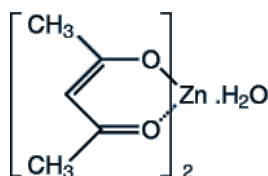


Figura 4.2. Micrografías del precursor de zinc sin moler (M0) y molido a diferentes condiciones (M1-10).

4.1.3 Caracterización IR

La caracterización IR se realizó con el fin de detectar la formación de nuevos grupos en el precursor molido. Para esta caracterización se prepararon pastillas mediante prensado mecánico, mezclando el precursor de zinc con KBr; la medición se hizo en un rango de 500 a 4000 cm^{-1} . En la figura 5.3 se muestran dos espectros típicos obtenidos, correspondientes al precursor no molido y molido a 500 rpm durante 1 h.

La diferencia entre los espectros obtenidos se justifica de la siguiente manera, al moler se tiene una mayor relación de superficie/volumen, y esto conduce a que un mayor número de partículas estén disponibles en la superficie, y por esta razón el estrés superficial se incrementa, por lo que las frecuencias correspondientes a los precursores molidos son más altas que la del precursor sin moler, como se puede ver en los espectros. Los picos correspondientes al grupo carbonilo, C=O, presentados en las muestras M0y M9 se ubican en las posiciones 1589 y 1592 cm^{-1} , respectivamente el pico débil a 3421 cm^{-1} es asignado a las vibraciones de O-H, [4.5] los picos residuales son representativos de grupos metil y metileno del acetilacetionato de zinc, de acuerdo a la fórmula del Catálogo Alfa Aesar:



En la tabla 4.1 se muestra la asignación de los grupos del espectro del acetilacetonato de Zn.

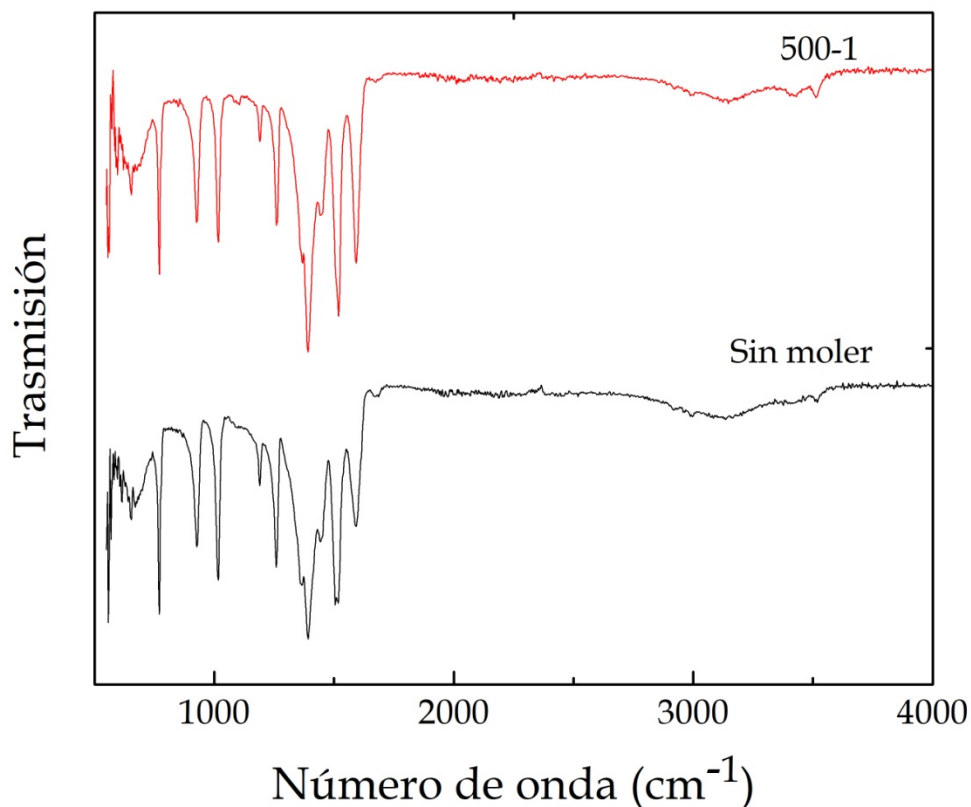


Figura 4.3. Espectro IR del precursor de Zn, sin moler y molido a 500 rpm durante 1 hora, muestras M0 y M9, respectivamente.

Sin moler	500-1	Asignación de grupos
557	555	$\nu(\text{M-O})$
613	620	$\nu(\text{M-O})+\delta(\text{C-CH}_3)$
653	655	
769	771	Fuera de Plano $\delta(\text{C-H})$
927	929	En plano $\delta(\text{C-H})$
1018	1018	En plano $\delta(\text{C-H})$ del anillo heterocíclico
	1097	

1189	1191	ν (C-CH ₃)
1259	1261	ν (C-CH ₃) + ν (C-C) acac
1367	1367	δ CH ₃ + Estiramiento del anillo heterocíclico + - H
1392	1394	
1449	1450	Estiramiento del anillo heterocíclico + - H
1508	1519	ν (C-C) acac+ Estiramiento del anillo heterocíclico + - H
1589	1592	ν (C=O)
	3421	OH

Tabla 4.1 Frecuencias vibracionales y asignación de bandas de IR del acetilacetato de zinc. [4.6]

Resumen

De acuerdo a nuestros resultados, la molienda de las sales precursoras inducen un cambio aparente de su morfología. Adicionalmente, no se detectaron nuevas fases en las muestras molidas, independientemente de las condiciones del proceso, pero si se observa un desorden en la estructura del cristal, evidenciado en los espectros de rayos X.

Se reporta que el proceso de molienda conduce a incrementar la volatilidad y reactividad química del compuesto, en comparación con el polvo original comercial [4.7-4.8]. Dicho de otra manera, la activación mecánica aumenta la reactividad de las especies.

Entre los beneficios del proceso de molido se incluyen, una disminución de temperatura de reacción, un aumento en la velocidad de reacción y en la eficiencia de disolución, así como la formación de compuestos solubles en agua [4.9-4.10].

4.2 Películas de ZnO depositadas a partir del precursor sin moler

Los resultados presentados en esta sección serán la referencia para la comparación con los correspondientes a las películas depositadas a partir de polvos molidos a diferentes condiciones, lo cual nos permitirá evaluar la influencia del proceso de molido sobre las propiedades físicas y su respuesta fotocatalítica. Cabe recordar que las películas fueron depositadas a un tiempo fijo de 6 min, dando lugar a espesores variables, según la temperatura de depósito (ver Tabla 4.2). Las películas depositadas a la más baja temperatura, 375°C; presentan un aspecto opaco (blanquecinas y alta rugosidad) ocasionado por la formación incompleta de la fase, mientras que a altas temperaturas el espesor disminuye, pero la calidad se mejora (alta transmitancia en la región visible y mejor apariencia física), debido a una evaporación idónea de los solventes en la solución precursora durante el proceso de depósito.

4.2.1 Estructura cristalina

En la figura 4.4 se muestra un arreglo de los patrones de rayos X de las películas de ZnO obtenidas a partir de una solución 0.2 M de acetilacetonato sin moler, depositadas a 375, 400 y 450 °C. Los difractogramas revelan una naturaleza policristalina para todas las películas, la posición de los picos confirman una estructura tipo wurtzita, según número de carta 01-089-0510. Las películas presentan una orientación (002), indicando que el eje C es perpendicular al plano del sustrato, Yoo et al. [4.11]. Esta orientación preferencial de crecimiento es atribuida a la baja energía de superficie del plano (002), favoreciéndose el crecimiento a lo largo de esta dirección. De manera general, la intensidad de los picos se incrementa con temperatura de depósito. Los resultados muestran que el aumento en la temperatura favorece la difusión de los átomos

absorbidos en el sustrato y acelera la migración de átomos a las posiciones favorables de energía, indicando una mejora en la calidad cristalina de las películas de ZnO; este resultado es corroborado mediante las mediciones ópticas.

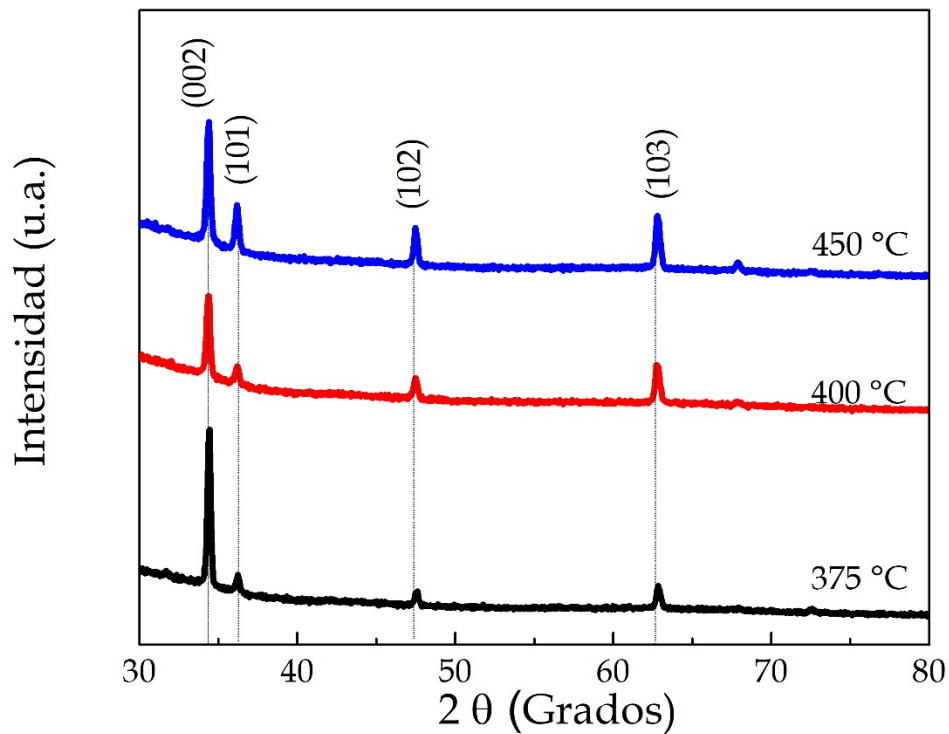


Figura 4.4 Rayos X de las películas de ZnO sin molido del precursor

El tamaño de los cristalitas, estimado mediante la ecuación de Scherrer, dada en la ecuación (4.1), varió desde 27 hasta 31 nm.

Con el fin de corroborar al crecimiento preferencial a lo largo del plano (002) se calculó el coeficiente de textura, para el cual, valores mayores a la unidad demuestra la orientación preferencial.

La tabla 4.2 reporta los espesores, tamaño de grano y coeficiente de textura de las películas caracterizadas en esta etapa del trabajo.

4.2.2 Propiedades ópticas

En la figura 4.5 se muestra la transmitancia óptica en el intervalo UV-Visible (300-900 nm) de las películas depositadas sin tratamiento de molienda; se puede observar que las películas depositadas a 400 y 450 °C presentan una transmitancia máxima de alrededor del orden de 85 % con franjas de interferencia débiles, debido a las bajas magnitudes de los espesores. Las películas depositadas a 375 °C presentan una transmitancia de 65 %, resultado que es asociado a la pobre calidad y mayor espesor, 236 nm, comparado con los 220 y 119 nm de las películas depositadas a 400 y 450 °C, respectivamente. El ancho de banda fue de 3.22 para las películas depositadas a 375 y 450 °C y de 3.24 eV para la película depositada a 400 °C.

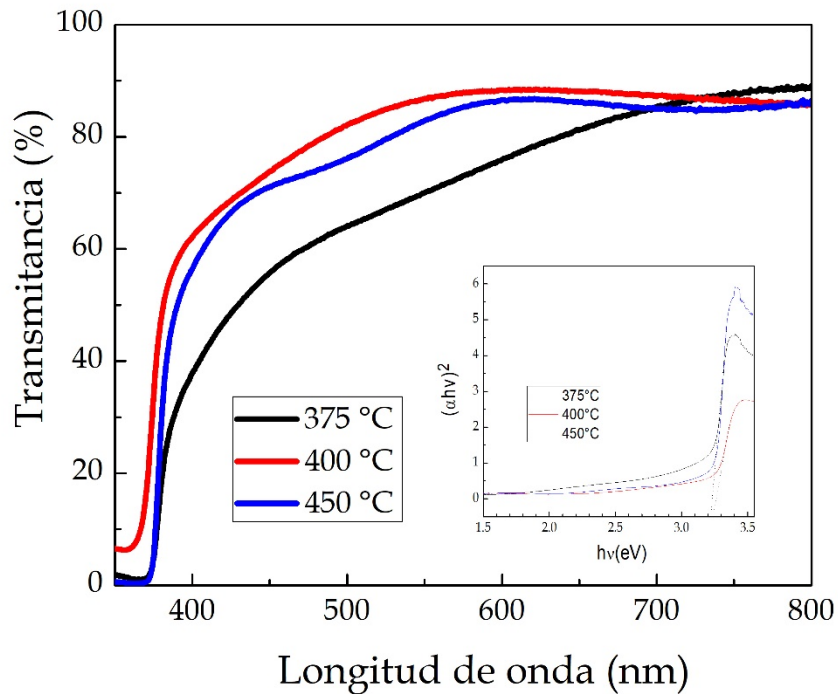


Figura 4.5. Transmitancia óptica de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas, sin tratamiento previo de molido del precursor de zinc.

4.2.3 Morfología

La figura 4.6 muestra las micrografías obtenidas por SEM para las películas de ZnO depositadas a las tres temperaturas empleadas. Las micrografías muestran que la superficie de las películas es compacta y presentan un alto grado de facetamiento. La películas depositadas a 375 °C (Fig. 4.6(a)) muestran una tendencia a formar granos con un tamaño promedio de 280 nm, con una morfología hexagonal y un crecimiento en forma helicoidal en la dirección (001), (00-1) y (10-1), tal como lo explica A. Smith et al. [4.12]. Las películas depositadas a 400 °C muestran una morfología tipo hojuelas hexagonales con un tamaño de grano promedio de 210 nm. Finalmente, las películas depositadas a 450 °C presentan una combinación de las morfologías anteriores, plana y helicoidal; el tamaño de grano es del orden de los 230 nm. Estas micrografías confirman el crecimiento preferencial en la dirección (002), esto es, hexágonos perpendiculares al sustrato.

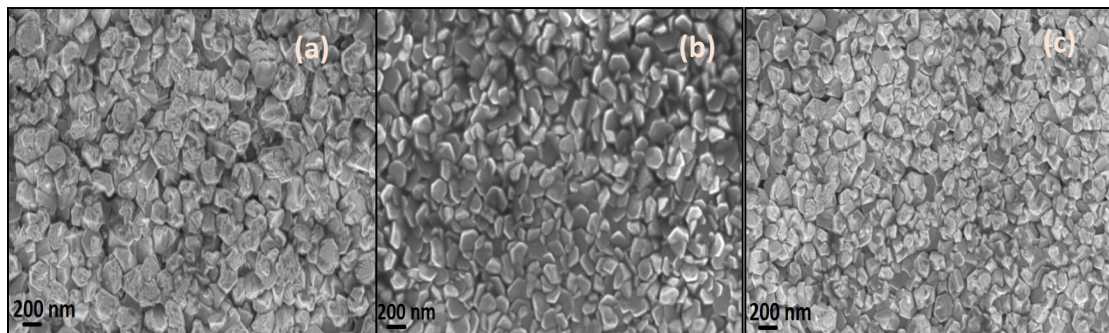


Figura 4.6 Morfología de las películas de ZnO depositadas a: (a) 375, (b) 400 y (c) 450 °C, sin tratamiento previo de molienda.

PELÍCULA DE ZNO	TAMAÑO DE GRANO(nm)	ESPELOR (nm)	COEFICIENTE DE TEXTURA
375	288	236	2.43
400	210	220	1.04
450	230	119	1.02

Tabla 4.2 Tamaño de grano, espesor y coeficiente de textura de las películas de ZnO depositadas sin tratamiento previo de molido.

4.2.4 Propiedades fotocatalíticas

Recordemos que el objetivo propuesto en este trabajo es sintetizar películas delgadas de ZnO para ser utilizadas en la degradación fotocatalítica de una solución diluida de azul de metileno. Al respecto, es importante la separación de la respuesta de la solución bajo la luz UV sin la presencia del catalizador (películas de ZnO), llamada fotólisis; así como la absorción del colorante en la superficie de las películas en ausencia de la luz UV. Por lo que ambas condiciones deben ser evaluadas con el fin de conocer la actividad fotocatalítica real del material semiconductor.

4.2.4.1 Fotólisis

Para determinar si la degradación del colorante se atribuye total o parcialmente a la radiación utilizada, o bien, es debida al efecto del catalizador activado por la luz UV (fotocatálisis), se realizaron pruebas de fotólisis; la cual consiste en exponer la solución a la lámpara UV, sin la adición del semiconductor. Esta medición se realizó en el mismo reactor, tal como se describió en la sección, 3.3.

4.2.4.2 Adsorción

De manera similar a la medición de la fotólisis, para obtener la respuesta fotocatalítica, es necesario conocer la adsorción del colorante en la superficie del catalizador ya que repercute en el decremento de la concentración del colorante en la solución, ésta se logra mediante mediciones de absorbancia en ausencia de la luz UV u oscuridad. La figura 4.7 muestra la adsorción del AM en la superficie de una película de ZnO depositada a 450 °C a partir del precursor sin moler, y de la película s20-500-1-375 bajo las condiciones mencionadas. Se puede ver en la figura 4.7 que las películas alcanzan una adsorción aproximadamente de un 4% de la solución de metileno en la primera hora, alcanzando una saturación y manteniéndose constante en las siguientes horas. De este resultado, es que en lo consiguiente consideramos que la contribución de la adsorción en la medición de la degradación fotocatalítica es poco significativa.

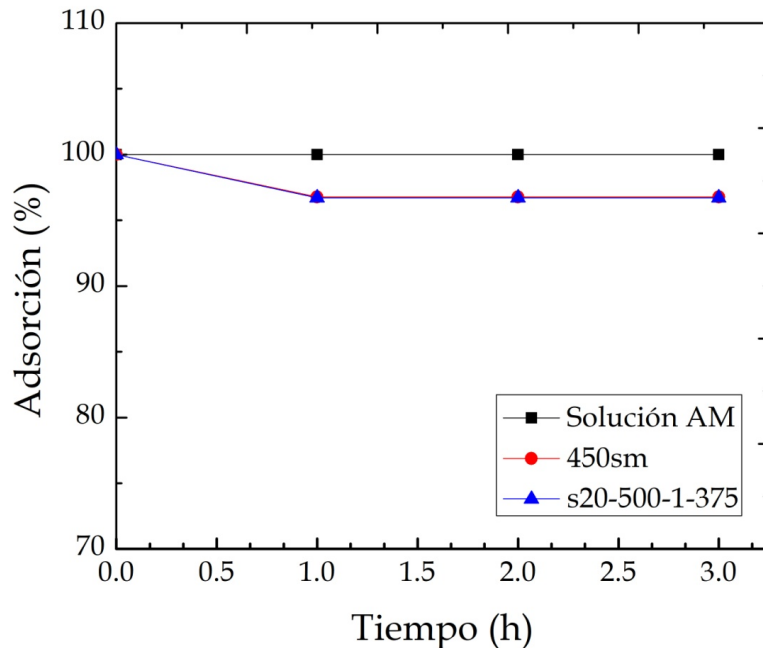


Figura 4.7. Adsorción del Azul de Metileno en la oscuridad.

En la figura 4.8 se muestran los espectros de absorción óptica en el intervalo de 300 a 900 nm. En estos espectros se observa la presencia de un pico principal centrado en 664 nm, el cual va disminuyendo conforme se degrada la solución. El color de la solución se vuelve menos intenso (efecto hipocrómico) cuando todos o parte de los grupos auxocrómicos (metilo o metilamina) se degradan. [4.13].

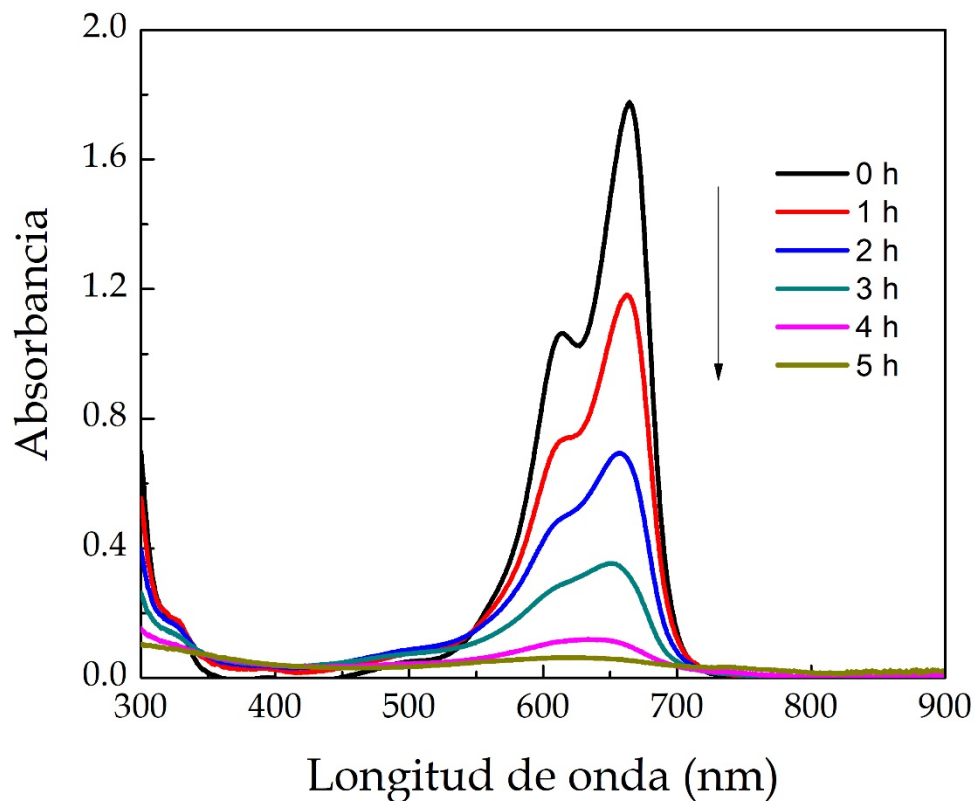


Figura 4.8. Variación del espectro de absorción UV-vis en la degradación fotocatalítica del azul de metileno expuesto a 5 h de reacción.

A partir de estos espectros se calcula la degradación de la solución de prueba, mediante la razón de cambio de intensidades del pico principal (C/C_0), centrado a 664 nm.

En la figura 4.9 se muestran los resultados de la degradación (C/C_0) y $\ln(C/C_0)$ y se observa que la decoloración del AM en ausencia de películas de ZnO (fotolisis) es de un 30 % en 5 h. Las películas depositadas a partir del precursor sin moler (Fig 4.9a) muestran que, a mayor temperatura de depósito, mejora el efecto fotocatalítico. La película depositada a 450 °C degrada casi el 100 % del colorante a las 5 h, mientras que la depositada a 400 °C logra un 80 %. La película depositada a 375 °C mostró la degradación más baja, de apenas 60%, para las mismas 5 h.

Generalmente una alta actividad fotocatalítica se favorece por una gran área de superficie y una alta cristalinidad, altas temperaturas de depósito favorecen una mejora en la cristalinidad como se puede observar en la película depositada a 450 °C aunque también tienden a una pequeña área de superficie. La baja eficiencia mostrada por la película depositada a 375 °C podría ser atribuido a una menor cristalinidad, la cual presenta mayor concentración de defectos, los cuales actúan como centro de recombinación para los pares e^- / h^+ generados [4.14].

En conclusión la combinación correcta entre grado de cristalinidad y área superficial mejoran la eficiencia fotocatalítica.

La Fig. 4.9b presenta las tendencias gráficas de la velocidad de reacción $\ln(C/C_0)$ como función del tiempo de irradiación.

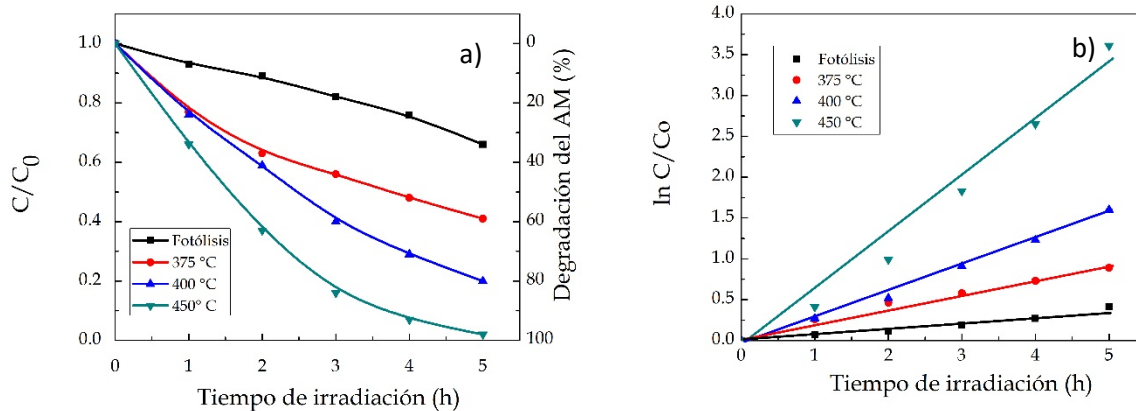


Figura 4.9. (a) Degradación fotocatalítica normalizada (C/C_0), (b) velocidad de reacción de las películas de ZnO sin tratamiento previo de molido, como función del tiempo de irradiación con luz UV.

En la [tabla 4.3](#) se presentan las magnitudes de la velocidad de reacción obtenida para las películas de ZnO depositadas sin tratamiento de molienda del precursor, depositadas a las diferentes temperaturas. Se puede observar que la velocidad de reacción de fotólisis es muy baja, 0.07, aumentando a 0.66 para la película depositada a 450 °C. De lo anterior, se puede confirmar la potencial aplicación de las películas de ZnO en la degradación fotocatalítica del AM.

PELÍCULA DE ZNO TEMPERATURA DE DEPÓSITO (°C)	VELOCIDAD DE REACCIÓN k (h ⁻¹)
Fotólisis	0.07
375	0.21
400	0.31
450	0.66

Tabla 4.3. Velocidad de reacción de las películas depositadas sin previo tratamiento de molienda.

Resumen

Las películas depositadas de ZnO sin tratamiento de molienda presentaron una estructura hexagonal tipo wurtzita; la película depositada a 450 °C presentó mayor grado de cristalinidad, con una combinación de morfologías de grano de hojuelas hexagonales, y/o un crecimiento helicoidal, y un tamaño de grano de 230 nm. Esta película mostró la mejor eficiencia fotocatalítica, obteniéndose una degradación del orden de 99 % en 5 h de exposición a la luz UV. El espesor de las películas disminuye conforme aumenta la temperatura de depósito.

En las siguientes secciones se presentan los resultados de la caracterización de las películas depositadas a partir del precursor molido a diferentes razones de peso de esferas/peso de precursor.

4.3 Películas de ZnO obtenidas a partir del precursor molido a una razón de peso de esferas/sal precursora de 3.4

En esta sección y la siguiente se presenta la caracterización estructural, óptica, morfológica y fotocatalítica de las películas depositadas a diferentes temperatura, 375, 400 y 450 °C, a partir del precursor molido a diferentes condiciones, durante 1 y 3 h, para dos razones de peso de esferas y sal precursora, 3.4/1 y 13.5/1. Cabe mencionar que inicialmente se trabajó con la razón 3.4/1, utilizando solo dos velocidades, 300 y 600 rpm. Posteriormente, para la razón de 13.5/1 se propusieron cuatro velocidades, a saber, 300, 400, 500 y 600 rpm.

El tiempo de depósito se mantuvo fijo para todos los depósitos, no obstante, la magnitud del espesor mostró siempre una disminución con el aumento de la temperatura de depósito, independientemente de las condiciones de molido del precursor de Zn. Los valores de espesor son reportados más adelante en la tabla 4.4.

4.3.1 Estructura cristalina

En la figura 4.10 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas depositadas a partir del precursor de Zn molido a 300 y 600 rpm a tiempos de 1 y 3 h. De los difractogramas se puede observar que todas las películas corresponden a la fase ZnO y presentan una estructura hexagonal tipo wurtzita con una orientación preferencial en el plano (002). Esta orientación preferencial está relacionada con la energía libre superficial de cada plano; el plano (002) es el más energéticamente estable para el ZnO. De los espectros se puede observar que las películas depositadas a partir de la molienda a 600 rpm presentan

mayor grado de cristalinidad que las películas obtenidas a partir del precursor molido a 300 rpm.

El tamaño de cristalito calculado para las películas delgadas oscila entre 28 y 32 nm.

Con el fin de corroborar el crecimiento preferencial a lo largo del plano (002) se calculó el coeficiente de textura, para el cual, valores mayores a la unidad demuestran la orientación preferencial. Estos valores se muestran en la tabla 4.4.

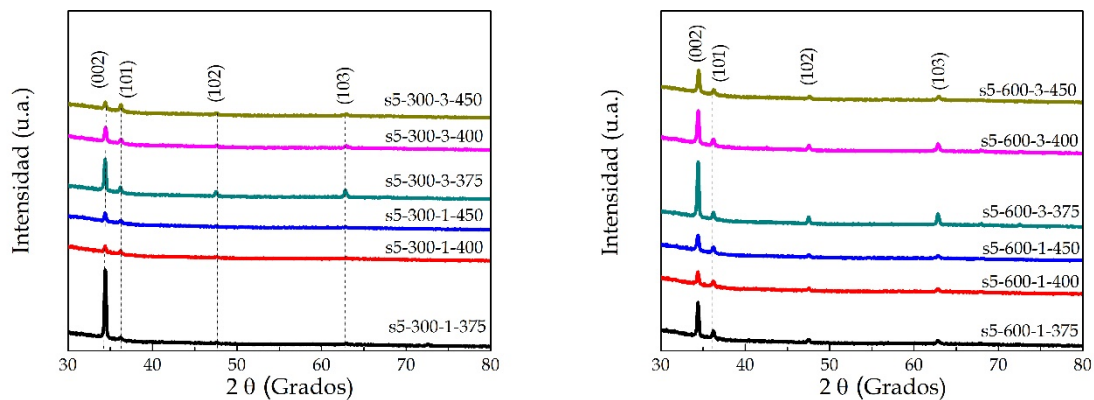


Figura 4.10. Difracción de rayos x de las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h.

4.3.2 Propiedades ópticas

En la figura 4.11 se muestran los espectros de transmitancia de las películas obtenidas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h. Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm, se puede ver que estas películas presentan una transmitancia en el intervalo de 50-70 % y no

se observan franjas de interferencia. La ausencia de las franjas de interferencia se puede deber, principalmente, a dos razones, una es el espesor bajo, y otra la pobre calidad cristalina de las películas. La baja transmitancia presentada por las películas depositadas a partir del precursor molido durante tiempos de 1 h se puede asociar a una descomposición incompleta del precursor, o bien, a la formación incompleta de ZnO, ocasionando una alta absorbancia en la región del espectro visible. Adicionalmente, las magnitudes de la transmitancia también son influenciadas por las diferencias de espesor que presentan las películas. El ancho de la banda prohibida para las películas depositadas a partir del precursor molido a 1 h no fue posible determinar, debido a que los espectros no muestran un borde de absorción abrupto que permita realizar el cálculo mediante el método de Tauc; mientras que para las películas depositadas a partir del precursor molido durante 3 h el ancho de banda varió entre 3 y 3.1. Para las películas obtenidas a partir del precursor molido a 600 rpm y 1 h, la transmitancia alcanzó un valor máximo de 80 %, mientras que las molidas durante 3 h, la transmitancia osciló entre 65 y 90%.

De los espectros de transmitancia se puede observar que, la mayoría registran un desplazamiento hacia arriba, hasta en un 20%, a longitudes de onda cercanas al borde de máxima absorción. Se descarta que este corrimiento esté asociado al equipo y/o forma de tomar la medición, ya que los resultados fueron corroborados en otro espectrofotómetro. Este corrimiento se podría asociar a la presencia de una fase diferente al ZnO, con una baja concentración, ya que no es detectable mediante difracción de rayos X

El ancho de la banda prohibida para estas películas varió entre 3.1 y 3.18 eV.

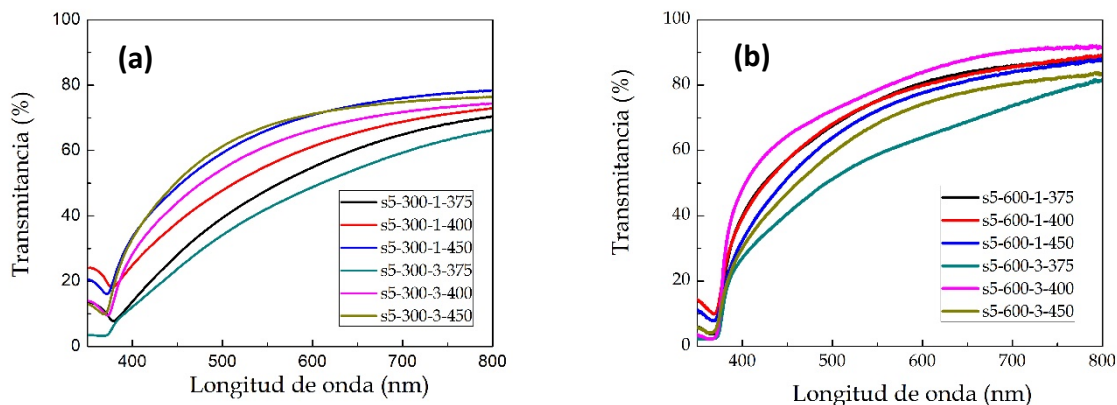


Figura 4.11. Transmitancia de las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h.

4.3.3 Morfología

En la figura 4.12 se muestra la morfología de las películas depositadas a 375, 400 y 450 °C a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h para una razón de peso de esferas / precursor de 3.4/1. Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm durante 1 h se obtuvo un crecimiento con granos de forma irregular; a 375 °C se observan hojuelas hexagonales en combinación con grandes aglomerados de partículas; a 400 °C se obtienen hojuelas hexagonales bien definidas; y al aumentar a 450 °C nuevamente se obtienen aglomeraciones de partículas pero de menor tamaño que las obtenidas a 375 °C. De las imágenes de SEM se puede estimar el tamaño de grano promedio, obteniéndose que las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm y 1 h a 375, 400 y 450 °C, fue de 347, 325 y 246 nm, respectivamente. Para 3 h de molido se obtienen películas con morfologías más uniformes, con una combinación de geometrías de los granos, presentando plaquetas hexagonales planas y otras mostrando apilamientos de plaquetas en forma piramidal, también hexagonales pero cada vez de menor tamaño. Este tipo de crecimiento piramidal va disminuyendo con el aumento de la

temperatura de depósito. Los tamaños de grano promedio estimados fueron de 298, 235 y 262 nm, para 375, 400 y 450°C, respectivamente. Se puede apreciar que, en general, estas muestras presentan un tamaño de grano menor, en comparación con las películas depositadas a partir de precursores con un tiempo de molido de 1 h.

De las micrografías de las películas depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm durante 1 y 3 h se puede observar que éstas son más compactas, respecto a las depositadas a 300 rpm. Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 1 h se observa que a 375 °C se presenta una morfología con poliedros irregulares; al aumentar la temperatura a 400 °C surgen formas hexagonales en combinación con crecimientos helicoidales; y a 450 °C la formación de granos hexagonales pequeños y planos es evidente. Las películas depositadas con el precursor molido a 3 h muestran una morfología más compacta y con un mayor número de granos de forma helicoidal. En conclusión, para 600 rpm se obtienen películas más uniformes y de mejor calidad, mismo resultado confirmado por rayos X.

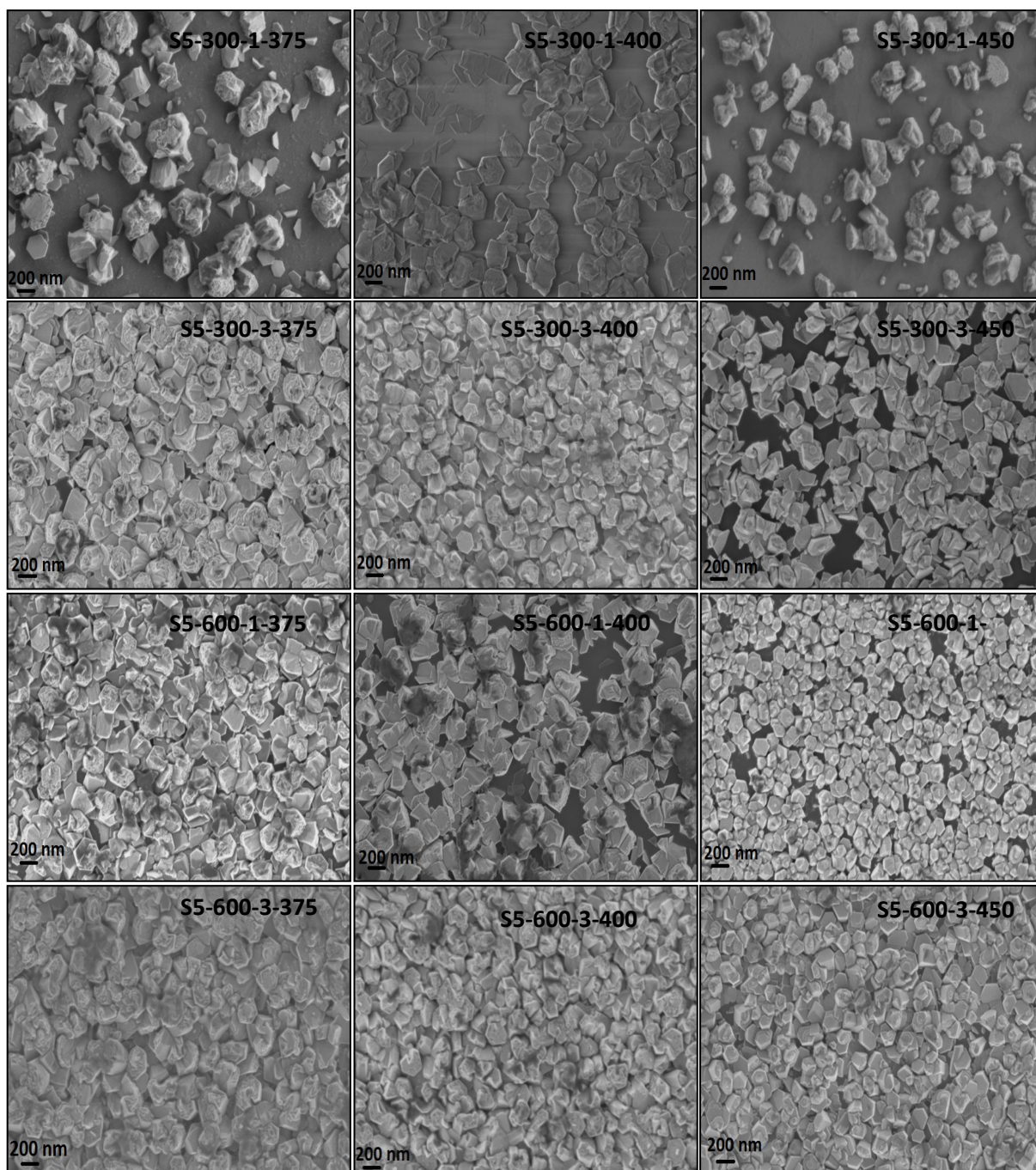


Figura 4.12. Micrografías de las películas depositadas a diferentes temperaturas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.

PELÍCULAS DE ZNO	ESPESOR (nm)	TAMAÑO DE CRISTALITO (nm)	COEFICIENTE DE TEXTURA	TAMAÑO DE GRANO (nm)	MORFOLOGÍA
s5-300-1-375	292	32	4.39	347	Grandes aglomeraciones de grano, con pequeñas hojuelas hexagonales
s5-300-1-400	160	32	1.98	325	Hojuelas hexagonales
s5-300-1-450	130	32	2.15	246	Poliedros irregulares
s5-300-3-375	205	37	2.32	298	Poliedros irregulares, en combinación con apilamiento de plaquetas hexagonales
s5-300-3-400	153	28	2.41	235	Poliedros irregulares, lisos
s5-300-3-450	120	37	1.74	262	hojuelas hexagonales, lisas
s5-600-1-375	200	32	2.78	226	Poliedros irregulares, en combinación con apilamiento de plaquetas hexagonales
s5-600-1-400	150	32	1.99	283	Granos irregulares, pocas hojuelas hexagonales
s5-600-1-450	120	37	2.24	173	Hojuelas hexagonales, planas

s5-600-3- 375	270	27	3.08	307	Apilamiento de plaquetas hexagonales
s5-600-3- 400	220	32	1.9	231	Apilamiento de plaquetas hexagonales
s5-600-3- 450	202	31	2.92	184	Granos lisos y ligero apilamiento de hojuelas hexagonales

Tabla 4.4. Tamaño de grano, espesor y coeficiente de textura de las películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.

4.3.4 Caracterización fotocatalítica

En la figura 4.13 se muestran los resultados de la degradación fotocatalítica de las películas depositadas a tres diferentes temperaturas (375, 400 y 450 °C) a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h.

Efecto de la velocidad de molido del precursor de zinc

Se puede ver que las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm y 1 h presentan una degradación que varía en el rango de 75 a 90 %, independientemente de la temperatura de depósito; mientras que las películas obtenidas a partir del precursor molido a 300 rpm y 3 h, muestran una mejora en la degradación, obteniéndose que la película depositada a 375 °C alcanza casi el 100% de degradación a las 5 h de exposición a la luz UV, mientras que las películas depositadas a 400 y 450 °C presentan el 94% de degradación.

Las películas depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm durante 1 h muestran una degradación que oscila entre 96 y 98 %; y en comparación con las obtenidas a 300 rpm, éstas presentan espesores y tamaño de grano menores y son más uniformes. Para un molido de 3 h se alcanza un 97 % de degradación para las películas depositadas a 375 y 400 °C, mientras que la película depositada a 450 °C solo alcanzó un 90 % de degradación. En contraste con las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm durante 3 h, éstas presentan una morfología más compacta, sin presencia de poros y un espesor mayor.

En conclusión, a una velocidad de molido de 300 rpm, la eficiencia fotocatalítica se incrementa para tiempos de molienda mayores, esto debido a la mejora en la calidad cristalina de las películas, como se puede confirmar de las imágenes de SEM. Mientras que a 600 rpm el aumento en el tiempo de molido del precursor no favorece la actividad fotocatalítica de las películas, a las condiciones de trabajo utilizadas.

Efecto del tiempo de molido del precursor de zinc

Comparando el efecto del tiempo de molienda, para 1 y 3 h, sobre las características de las películas depositadas a 300 rpm, la película obtenida a partir del precursor molido a 3 h presenta un menor tamaño de grano, mayor uniformidad y es más compacta que las depositadas a partir del precursor molido a 1 h, como resultado alcanza una mayor eficiencia fotocatalítica. De lo anterior, las películas depositadas a partir del precursor molido durante 3 h son más convenientes para la aplicación de interés.

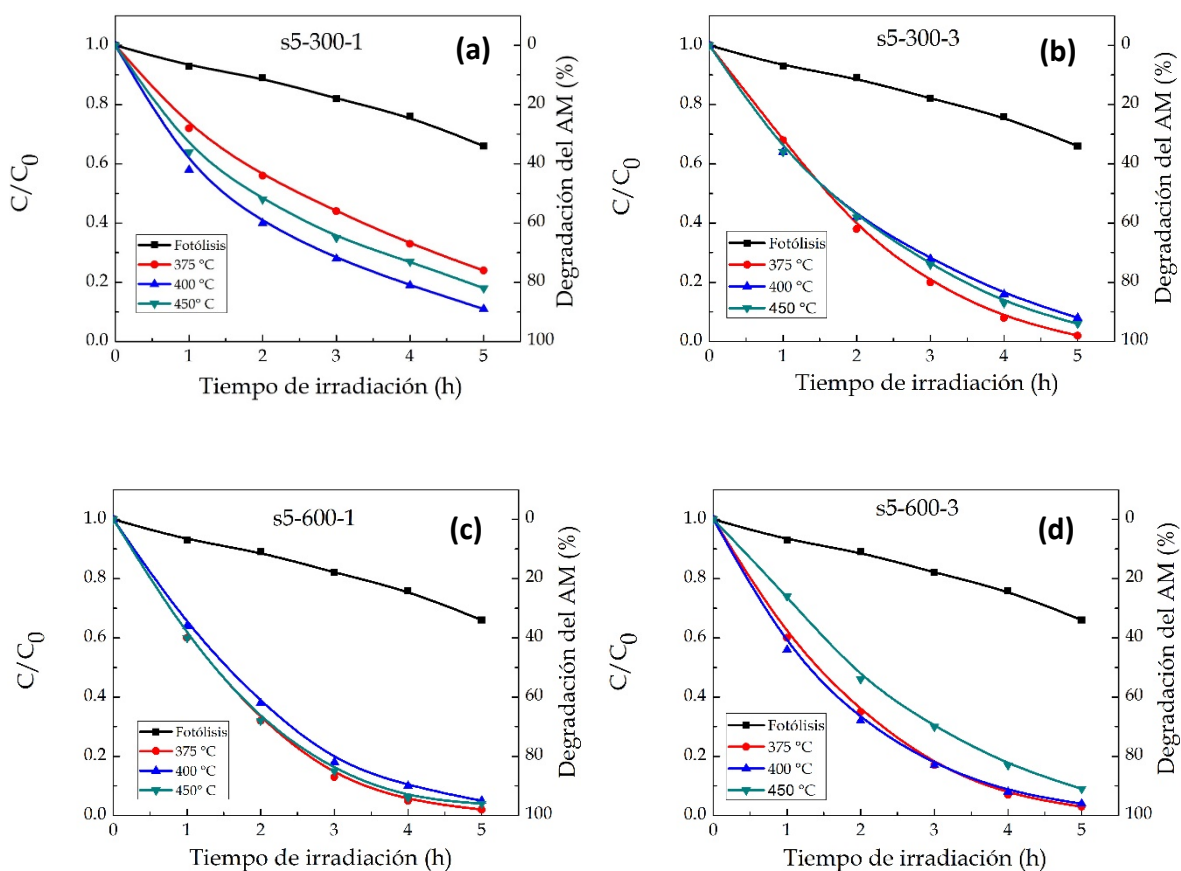


Figura 4.13. Degradación fotocatalítica de las películas de ZnO a partir del precursor molido a 300 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.

Respecto a las películas depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm, las depositadas a partir del precursor molido durante 3 h presentaron un tamaño de grano ligeramente mayor que las de 1 h, y su eficiencia fotocatalítica es ligeramente menor. En general, las películas depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm durante 1 h resultaron ser las mejores.

Efecto de la temperatura de depósito de las películas

El efecto de la temperatura para las películas depositadas a partir de 300 rpm y 1 h no es evidente, por lo que se puede decir que no se observa alguna relación entre la temperatura depósito y la degradación fotocatalítica, como en el caso de las películas procesadas a partir del precursor sin moler, donde una mayor temperatura conduce a una mejor eficiencia. Para el resto de las condiciones de molienda (300-3, 600-1 y 600-3) la película depositada a 375°C presentó un ligero incremento en la degradación fotocatalítica, aun así no se observa un efecto marcado de la temperatura sobre la degradación bajo estas condiciones.

Las películas que mejor eficiencia de degradación mostraron para esta relación esferas-polvo precursor, fueron las depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm durante 1 h.

En la tabla 4.5 se muestran las velocidades de reacción de las películas correspondientes a la molienda de 300 y 600 rpm durante 1 y 3 h a una relación de bolas peso 3.4:1. Para 300 rpm se puede ver que las películas depositadas a partir de moliendas de 1 h presentan muy baja actividad como se observó en las gráficas de degradación; la película depositada a 375 °C, a partir del precursor molido durante 3 h, fue la que presentó la velocidad más alta, mientras que las películas obtenidas a partir del precursor molido a 600 rpm mejoraron la eficiencia, siendo las películas depositadas a bajas temperaturas las que degradaron más rápido.

Película de ZnO	Velocidad de reacción k(^{h-1})
S5-300-1-375	0.27
S5-300-1-400	0.43

S5-300-1-450	0.34
S5-300-3-375	0.66
S5-300-3-400	0.47
S5-300-3-450	0.52
S5-600-1-375	0.7
S5-600-1-400	0.58
S5-600-1-450	0.65
S5-600-3-375	0.66
S5-600-3-400	0.63
S5-600-3-450	0.41

Tabla 4.5. Velocidad de reacción de las películas depositadas a partir de precursor molido a 600 rpm durante 1 y 3 h.

Resumen

Las películas presentaron una estructura hexagonal tipo wurtzita con orientación preferencial en el plano (002). Las mejores condiciones para esta relación de número de esferas/peso de precursor fue el uso de una velocidad de 600 rpm, para las que se obtuvo una película con mayor grado de cristalinidad y más uniforme que las depositadas a partir de 300 rpm. De los resultados obtenidos se observa que no existe alguna relación directa entre el tamaño de grano y la eficiencia fotocatalítica.

La película s5-600-1-375, con un tamaño de grano promedio de 226 nm, mostró la máxima eficiencia. De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que tanto las características morfológicas como las estructurales influyen sobre la respuesta fotocatalítica de las películas.

4.4 Películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a una razón de peso de esferas/sal precursora de 13.5

En esta sección, de manera similar a la anterior, se reportan las características estructurales, ópticas y morfológicas de las películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a una relación de peso de esferas/polvo precursor, de 13.5/1. No obstante, a diferencia de la etapa anterior, aquí se utilizaron cuatro diferentes velocidades de molido para el precursor.

4.4.1 Estructura Cristalina

Del espectro de rayos X (figura 4.14) se confirmó la fase hexagonal tipo wurzita, según la carta número 01-089-0510. Cuatro picos son observados a ángulos 2θ de 34.42, 36.25, 47.50 y 62.85°, correspondientes a los planos (002), (101), (102) y (103), con una clara orientación preferencial en el plano (002). No se observaron picos correspondientes a otras fases del ZnO u otros elementos. El tamaño de cristal varió de 28 a 36 nm. Ningún cambio significativo entre los espectros es presentado para las diferentes temperaturas de depósito, velocidades y tiempos de molido del precursor.

Con el fin de corroborar el crecimiento preferencial a lo largo del plano (002) se calculó el coeficiente de textura, para el cual, valores mayores a la unidad demuestran la orientación preferencial. Estos valores se muestran en la tabla 4.6.

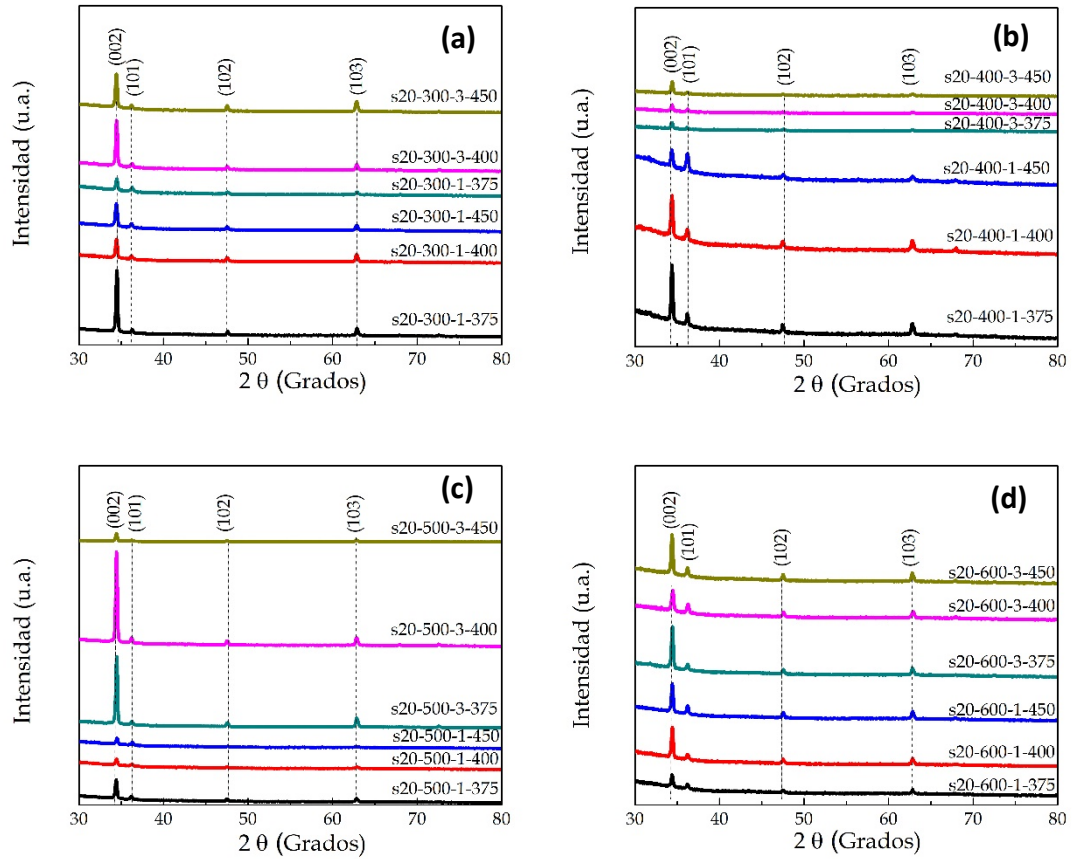


Figura 4.14. Espectros de rayos X de las películas depositadas a diferentes temperaturas, a partir del precursor molido a: (a) 300, (b) 400, (c) 500, y (d) 600rpm durante 1 y 3 h.

4.4.2 Propiedades ópticas

En la figura 4.15 se muestran los espectros de transmitancia de las películas depositadas a partir del precursor molido a 300, 400, 500 y 600 rpm durante tiempos de 1 y 3 h. Se puede observar que las películas depositadas a partir de

velocidades de molienda de 300 rpm muestran en general la mayor transmitancia comparada con las demás condiciones; la transmitancia máxima promedio osciló entre 70 -90%. En las películas depositadas a partir de 400 rpm la transmitancia disminuyó para todas las películas con respecto a las depositadas a 300 rpm, obteniéndose valores promedio de 55 a 80 %; el bajo nivel de transmitancia de estas películas tal vez sea el resultado de una variable fuera de control, no se observaron franjas de interferencia. Para 500 y 600 rpm la transmitancia varió de 60 a 85 %. El espesor de las películas se reporta en la tabla 5.9.

En general, el ancho de la banda prohibida para todas las películas depositadas en esta etapa del trabajo varió de 3.1 a 3.2 eV.

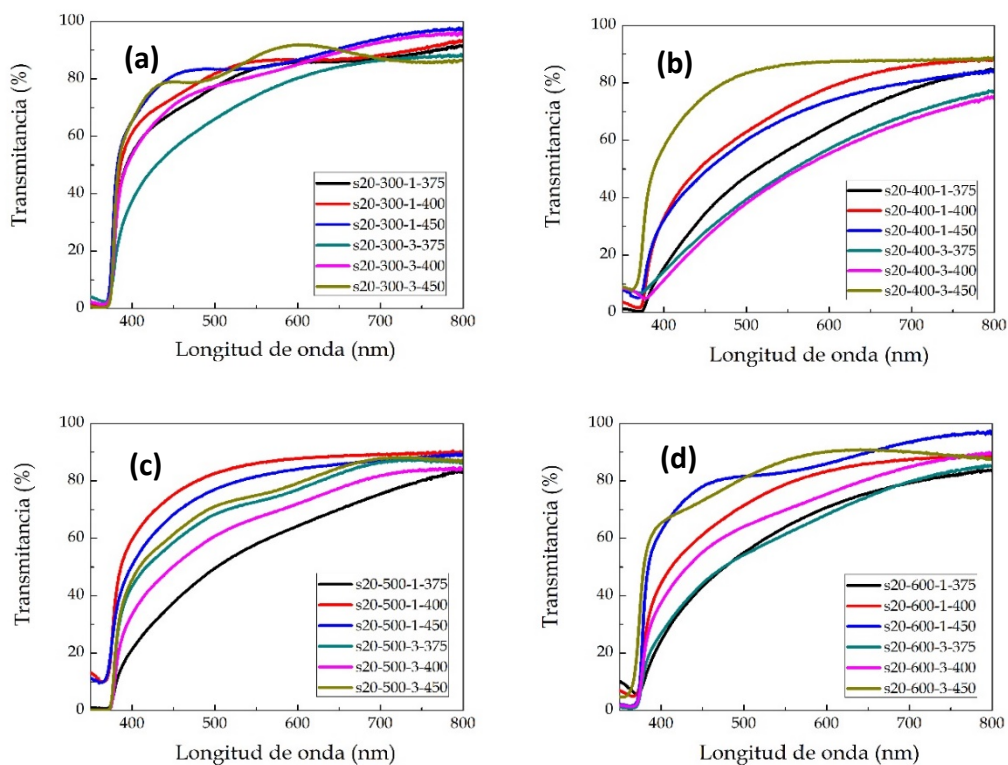


Figura 4.15 Espectros de transmitancia de las películas depositadas a las diferentes temperaturas a partir del precursor molido a: (a) 300, (b) 400, (c) 500, y (d) 600 rpm durante 1 y 3 h.

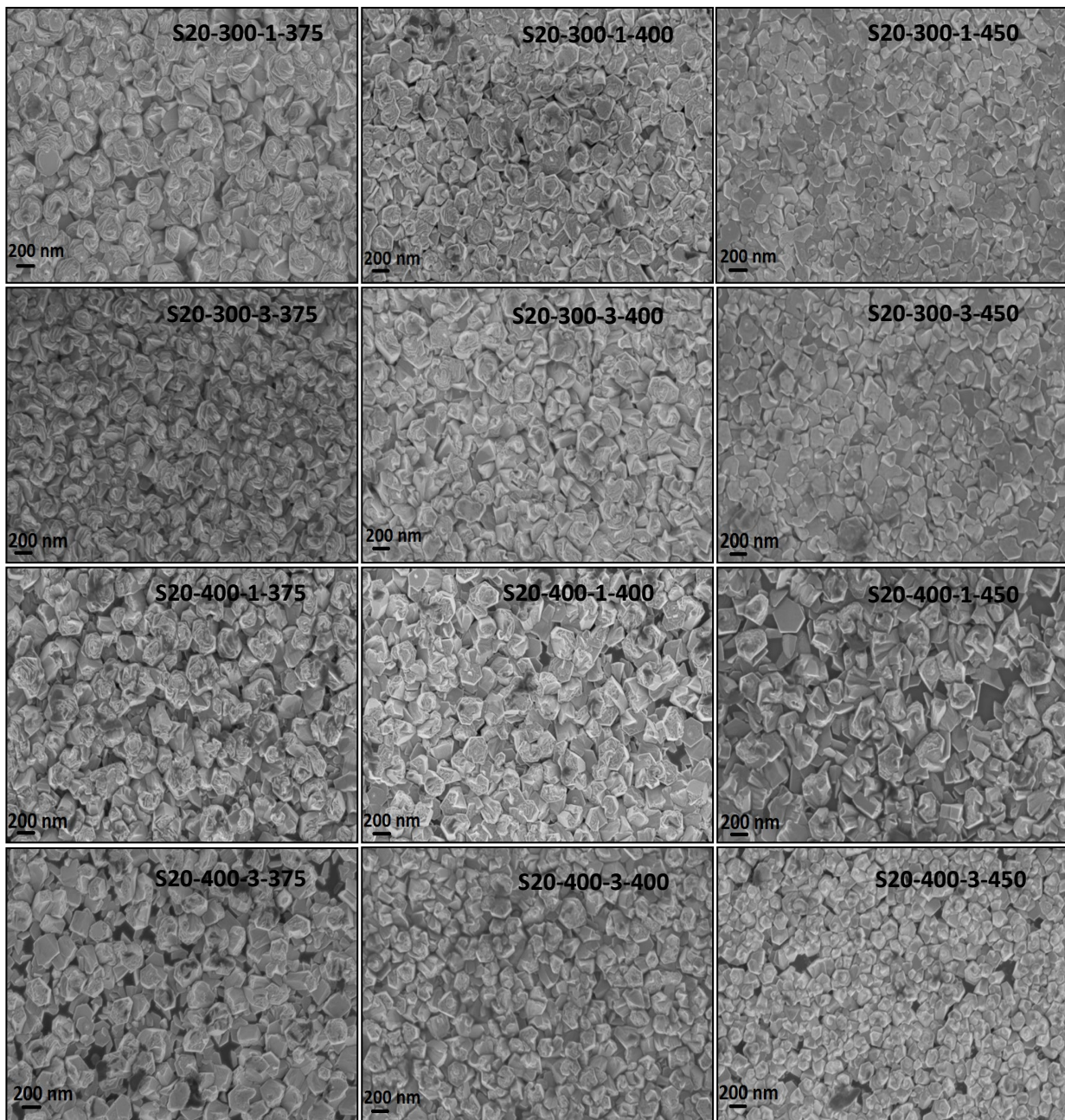
4.4.3 Morfología

A continuación, en la figura 4.16, se muestran las morfologías, analizadas por SEM, de las películas depositadas a partir del precursor molido a 300, 400, 500 y 600 rpm, a tiempos de 1 y 3 h. Para las películas depositadas a 300 rpm se puede observar que para un molido a 1 h se presenta un crecimiento tipo flor de rosa; al aumentar la temperatura a 400 °C esta morfología se mantiene, pero a 450 °C se presenta una morfología basada en granos planos. Este mismo comportamiento se presenta para las películas depositadas a partir de la molienda del precursor a 3 h.

De lo anterior, se puede inferir que la temperatura de sustrato controla significativamente la movilidad de los átomos adsorbidos en el sustrato, por lo que se tiene una influencia en la morfología de la película. Al depositar a menores temperaturas se tienden a formar estructuras con una rugosidad de la superficie relativamente más alta. El incremento en la rugosidad es debido al facetado, el cual no alcanza una completa terminación de la estructura hexagonal. Por otro lado, a temperaturas de sustrato más altas, la energía que poseen los átomos en la superficie les confiere movilidad, disminuyendo así la rugosidad, mejorando la calidad de la película, y obteniendo una superficie más lisa.

La morfología hexagonal, consistente con la orientación en el eje-c observada por rayos X se puede observar en las imágenes.

El tamaño de grano para las películas depositadas a partir del precursor molido a 1 h disminuye conforme aumenta la temperatura, cambiando de 333 a 229 nm, mientras que para las películas depositadas a partir de tiempos de molido a 3 h aumenta de 212 a 276 nm.



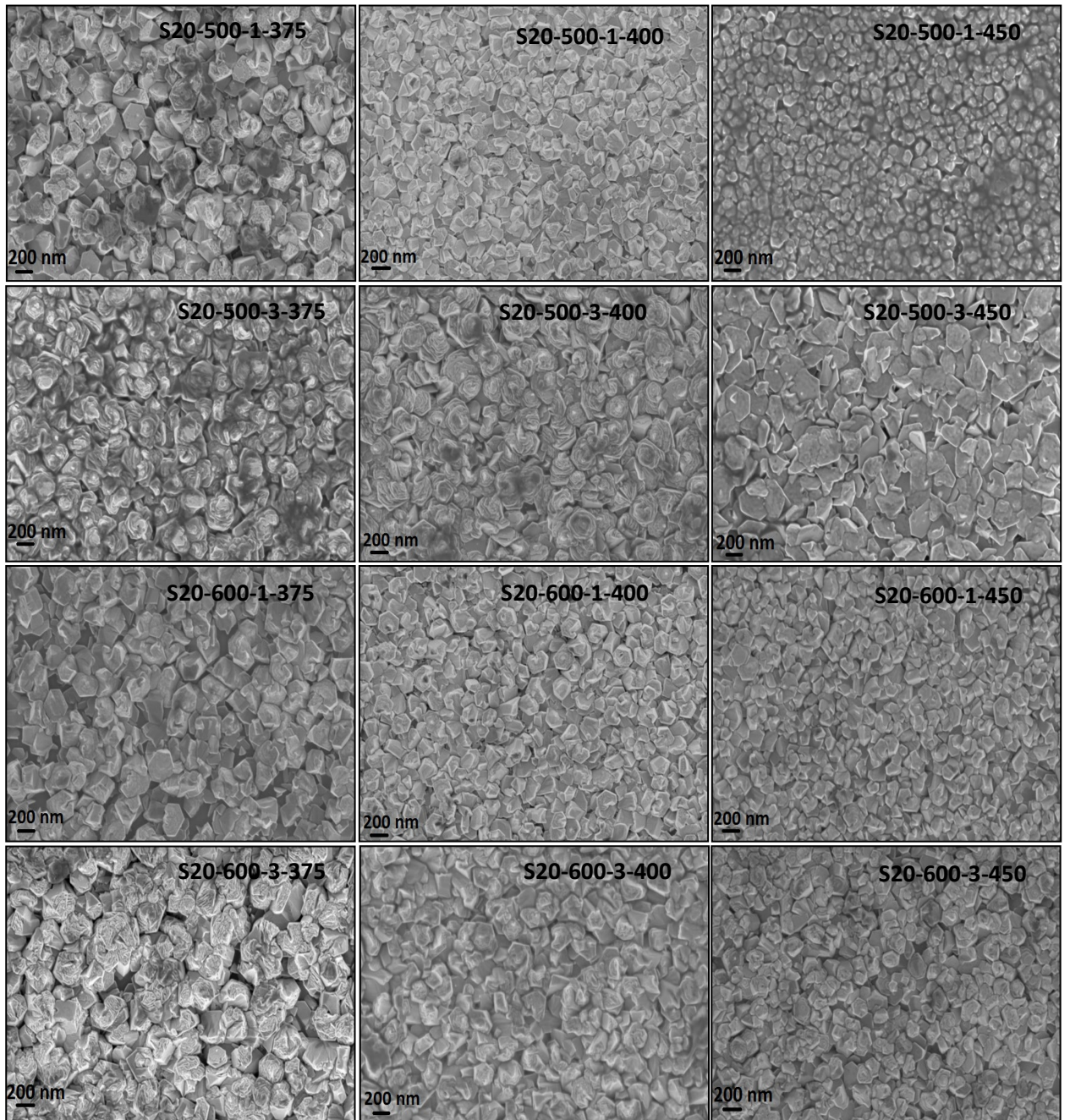


Figura 4.16. Micrografía de las películas obtenidas a partir de la molienda del precursor a 300, 400, 500 y 600 rpm durante, 1 y 3 h.

Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 400 rpm a 1 y 3 h, se puede ver que se presentan diferentes morfologías tales como: placas hexagonales bien definidas, poliedros irregulares y crecimiento columnar. Las películas depositadas a partir del precursor molido a 1 h y depositadas a 375 °C presentan una morfología de apilamiento de placas hexagonales, la cual se mantiene en las películas depositadas a temperaturas mayores, 400 y 450 °C. Para las películas depositadas a partir de 3 h de molienda a 375 y 400 °C, se obtuvieron poliedros irregulares con pocos apilamientos y algunas placas hexagonales, a 450 °C se obtiene un crecimiento en columna obteniendo una reducción en el tamaño de grano.

Según Magnfalt et al., el proceso de cristalización de películas delgadas se puede dividir en tres etapas: la nucleación, el crecimiento inicial y los procesos de coalescencia [4.8], por lo que la textura podría formarse ya en la primera etapa de nucleación, impulsada por la minimización de la energía superficial. Se cree generalmente que el plano (002) es el plano cristalino energéticamente más estable en el ZnO, por lo que una nucleación orientada en el plano (002) podría ser favorecida. Incluso cuando la nucleación ocurre con orientaciones aleatorias, solo los granos con energía superficial inferior pueden persistir durante el siguiente proceso de crecimiento.

Los cristalitas en el plano (002) podrían crecer hasta el tope del recubrimiento por sobrecrecimiento de cristales orientados de forma diferente, resultando en una textura columnar y buena cristalinidad de la película. Como en el caso de la película S20-400-3-450. Si el Proceso de coalescencia no pudo suceder, debido a una energía o materiales insuficientes durante el depósito, los recubrimientos son más propensos a ser engrosados por partículas solapadas y su calidad de cristal sería inferior.

Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 500 rpm durante 1 y 3 h se puede observar que, las películas depositadas a partir del precursor

molido a 1 h y a 375 °C presentan granos de forma hexagonal en combinación con granos de forma tipo rosa, al aumentar la temperatura a 400 °C, la forma se mantiene igual, pero el tamaño de grano disminuye, y al llegar a 450 °C tenemos granos más pequeños y uniformes. Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 3 h el tamaño de grano aumenta debido a una aglomeración de partículas, la superficie es más densa o compacta y más rugosa, además de mostrar una forma como de rosa para las películas depositadas a 375 y 400 °C, mientras que para la película depositada a 450 °C los granos son planos y con forma irregular, manteniendo un tamaño de grano muy similar para todas entre 318 y 339 nm.

Las películas depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm muestran buena uniformidad y una superficie densa, mostrando menos rugosidad superficial, comparada con las películas depositadas bajo el resto de las condiciones. Para las películas obtenidas a partir del precursor molido durante 1 h, se observa una estructura conformada por granos hexagonales bien definidos; para 3 h de molido se observa una superficie más rugosa y cubierta de granos de tamaño ligeramente mayor a los observados a partir de 1 h de molido. Para ambas condiciones, 1 y 3 h de molido, el tamaño de grano disminuye conforme aumenta la temperatura de depósito.

En la tabla 4.6 se reporta el tamaño de grano de las películas depositadas a 300, 400, 500 y 600 rpm a tiempos de molido de 1 y 3 y a temperaturas de depósito de 375, 400 y 450 °C.

MUESTRA	ESPELOR (nm)	TAMAÑO DE CRISTALITO	COEFICIENTE DE TEXTURA	TAMAÑO DE GRANO(nm)	MORFOLOGÍA
S20-300-1-375	335	32	0.86	333	Tipo flor de rosa
S20-300-1-400	307	32	2.32	255	tipo flor de rosa
S20-300-1-450	290	32	2.87	229	Placas lisas
S20-300-3-375	380	31	2.12	212	Tipo flor de rosa
S20-300-3-400	370	36	3.03	270	Tipo flor de rosa
S20-300-3-450	357	32	2.51	276	Placas y poliedros lisos
S20-400-1-375	250	36	2.43	295	Placas hexagonales
S20-400-1-400	245	36	2.59	294	Placas hexagonales
S20-400-1-450	204	32	1.94	318	Placas hexagonales
S20-400-3-375	240	36	2.2	283	Poliedros irregulares, placas hexagonales
S20-400-3-400	220	36	2.09	211	Poliedros irregulares, placas hexagonales
S20-400-3-450	210	36	2.73	187	Crecimiento h grano pequeño,
S20-500-1-375	280	28	2.43	308	Granos grandes, tipo rosa
S20-500-1-400	200	32	2.22	186	Granos grandes, tipo rosa
S20-500-1-450	190	31	2.74	154	Placas planas irregulares
S20-500-3-375	435	36	2.17	339	Tipo rosa

S20-500-3-400	485	28	3.54	319	Tipo rosa
S20-500-3-450	440	28	2.35	333	Granos planos y forma irregular
S20-600-1-375	170	37	1.84	288	Poliedros irregulares, hojuelas hexagonales incompletas
S20-600-1-400	210	32	2.92	220	Poliedros irregulares, hojuelas hexagonales incompletas
S20-600-1-450	280	32	2.53	208	Granos lisos y pequeños
S20-600-3-375	210	32	3.25	353	Granos grandes y rugosos
S20-600-3-400	222	31	2.21	261	Poliedros irregulares, poco rugosos
S20-600-3-450	395	32	2.76	220	Apilamiento de placas

Tabla 4.6. Tamaño de grano y cristalito, espesor, coeficiente de textura y morfología de las películas de ZnO depositadas a partir del precursor molido a 300,400, 500 y 600 rpm durante 1 y 3 h.

4.4.4 Caracterización fotocatalítica

La figura 4.17 muestra la degradación del azul de metileno en función del tiempo de exposición a la luz UV, para las películas depositadas a partir del precursor molido a 300, 400, 500 y 600 rpm, durante 1 y 3 h.

Efecto de la velocidad de molido

Se puede ver de la gráfica 5.17a que para las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm durante 1 h, se alcanza un 99% de degradación en las 5 h de exposición a la luz UV, para tiempos de molienda de 3 h no se

presenta una reducción en el tiempo de degradación, alcanzando también un 99% de degradación a las 5 h.

Para las películas depositadas a partir de la molienda a 400 rpm y 1 h de molido, las películas depositadas a 375 y 400 °C presentaron una degradación total a 4 h, de exposición a la luz UV, mientras que la depositada a 450 °C presenta un 95% de degradación en 5 h. Las películas depositadas a partir de la molienda a 3 h no muestran una tendencia clara de la respuesta fotocatalítica, ya que la película depositada a 375 °C solo alcanza un 75% de degradación, un 95% para la película depositada a 450 °C, y finalmente, la película depositada a 400 °C alcanzó la degradación completa a las 5 h.

A 500 rpm, la película depositada a 375 °C a partir del precursor molido durante 1 h, alcanza una degradación total a las 3 h de exposición a la luz UV, mientras que las películas depositadas a 400 y 450 °C alcanzan la degradación total hasta las 5 h. Para el precursor molido durante 3 h, se alcanza la degradación total a las 4 h de exposición, independientemente de la temperatura de depósito.

Para las películas depositadas a partir del precursor molido a 600 rpm, se puede observar que ninguna de las tres películas depositadas a diferentes temperaturas alcanza la degradación total del azul de metileno después de las 5 h de exposición a la luz UV; éstas alcanzan apenas un 95-98 %.

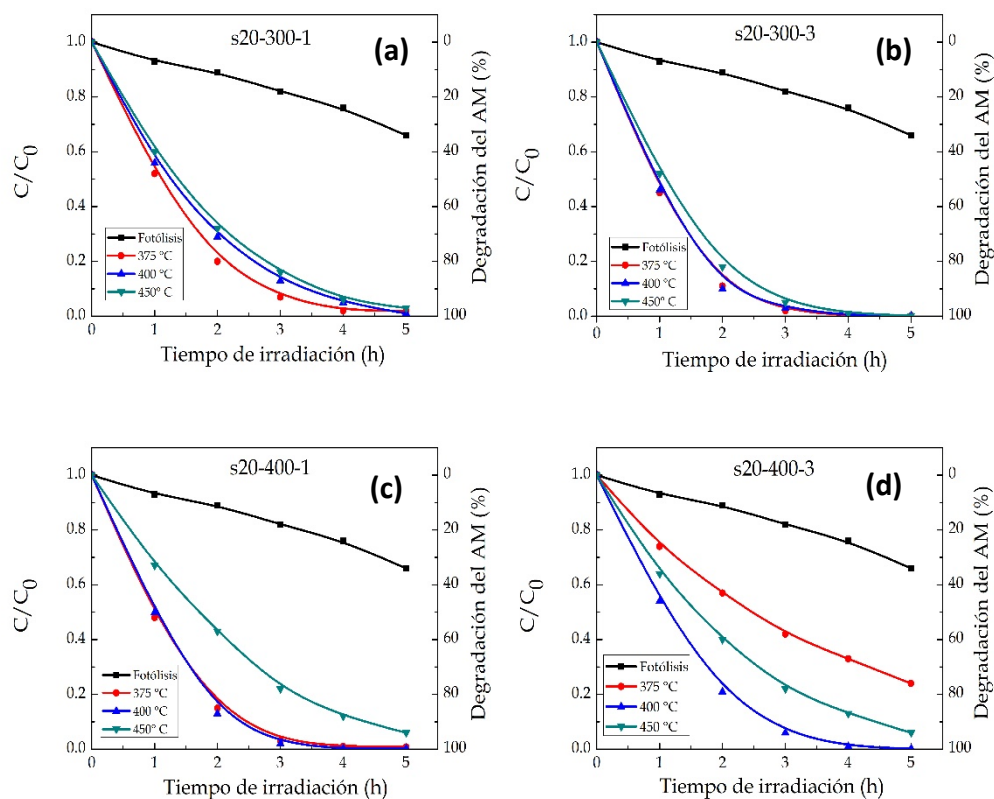
De los resultados presentados anteriormente, se concluye que existe una tendencia en la eficiencia fotocatalítica con la velocidad de molienda del precursor de zinc hasta las 500 rpm. Bajo estas condiciones se presentaron de manera general las mejores degradaciones del azul de metileno, sin embargo no se observa alguna relación entre el espesor ya que las películas que lograron degradar más rápido fueron las s20-500-1-375 y s20-500-3-375 con un espesor de 280 y 435 nm respectivamente.

La actividad fotocatalítica de un material está influenciada por varios factores, tales como, la recombinación de portadores, el tamaño de las partículas, el área superficial, y la presencia de un mayor número de radicales hidroxilo. El aumento de la actividad fotocatalítica observada para las muestras depositadas a partir de una razón peso de esferas/ precursor, 13.5/1, con respecto a las películas depositadas a partir de una relación 3.4/1, se debió muy probablemente al aumento en la superficie morfológica activa, así como a la baja tasa de recombinación de los pares de electrones-huecos generados durante la exposición a la luz UV. En general, se reporta que las películas que presentan mayor actividad fotocatalítica son aquellas en las que la morfología superficial, está compuesta de partículas pequeñas y/o presentan superficies nano-estructuradas que favorecen una mayor rugosidad, como en el caso de la película S20-500-1-375, así como una mayor área superficial, debido a que este tipo de superficies favorecen la adsorción de los contaminantes en la superficie del material [4.16-4.17].

Efecto del tiempo de molido

Comparando mismos tiempos de molido contra velocidad de molido; se puede ver que, a tiempos de molido de 1 h, el tiempo de degradación disminuye conforme aumenta la velocidad de molido. Las películas depositadas a partir del precursor molido a 300 rpm alcanzan alrededor de un 98-99% de degradación a las 5 h de exposición a la luz UV con un ligero decremento en la actividad fotocatalítica, conforme aumenta la temperatura, a 400 rpm, las películas depositadas a 375 y 400 °C logra la degradación total en 4 h, para 500 rpm se obtiene la mejor respuesta fotocatalítica a 375°C ya que se alcanza la total degradación en solo 3 h y finalmente, para 600 rpm el tiempo de degradación se incrementa, obteniendo un 98% degradación en las 5 h.

Para tiempos de molido de 3 h no se observa un incremento significativo en la actividad fotocatalítica con respecto a las de 1 h, para 300 rpm al igual que para 1h de molido se logra alrededor de un 98-99% de degradación en 5 h, a 400 rpm solo la película depositada a 400 °C alcanza una total degradación, presentándose a las 4 h, para 500 rpm, todas las películas logran la degradación total a las 4 h y a 600 rpm se observa un decremento en la respuesta fotocatalítica al igual que para las películas obtenidas a partir de 1 h de molido, alcanzando un 98% de degradación a las 5 h de exposición a la luz UV.



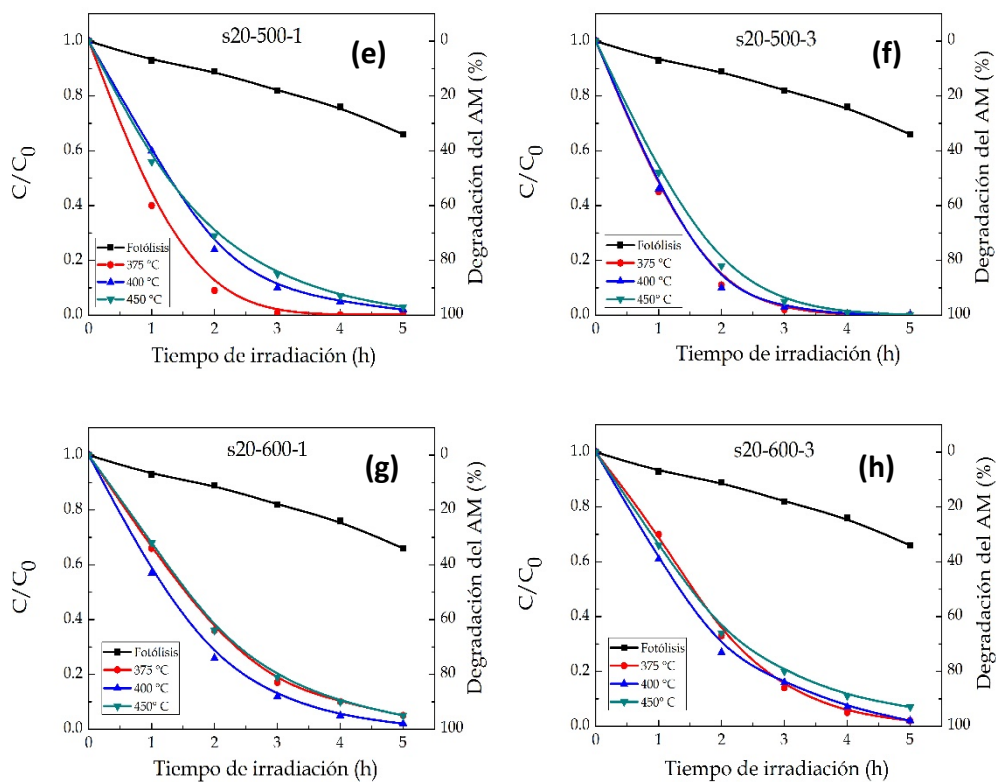


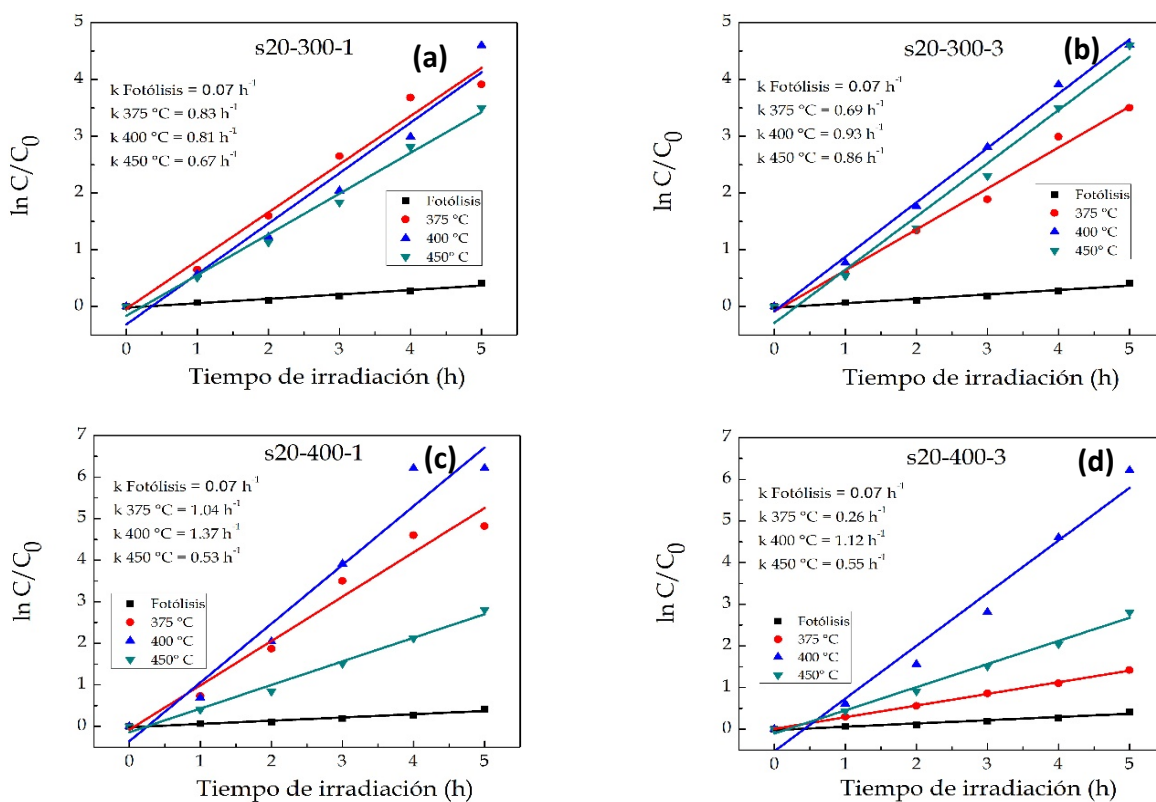
Figura 4.17. Curvas de degradación de las películas depositadas a partir de precursor molido a 300, 400, 500 y 600 rpm durante 1 y 3 h.

Efecto de la temperatura de depósito

Como se puede observar en las gráficas de degradación las películas depositadas a temperaturas de 375 y 400 °C lograron la mayor o total degradación del azul de metileno a las 5 h de exposición a la luz UV, bajo ninguna condición, las películas depositadas a 450 °C presentaron la mayor respuesta fotocatalítica. Esto debido a que a bajas temperaturas se obtuvo un grano más facetado y rugoso, aumentando el área de contacto entre el

catalizador y el azul de metileno, lo que se ve reflejado en un incremento en la actividad fotocatalítica.

En la figura 4.18 se presentan las constantes de velocidad de reacción, calculadas para todas las películas depositadas. Se puede observar que la velocidad de reacción oscila entre 0.26 h^{-1} hasta 1.47 h^{-1} , las velocidades de reacción más altas fueron obtenidas a velocidades de molido de 500 rpm.



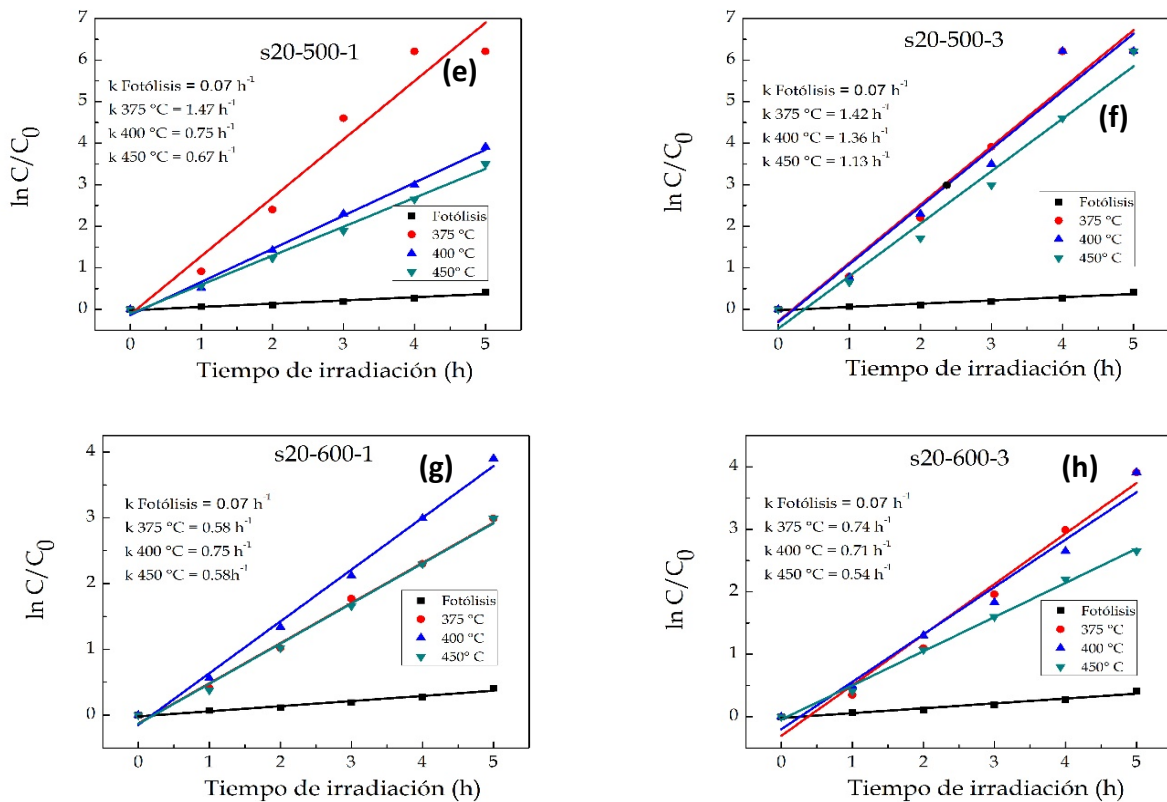


Figura 4.18. Velocidad de reacción de las películas depositadas a partir de precursor molido a 300, 400, 500 y 600 rpm durante 1 y 3 h.

4.5 Microscopia de Fuerza atómica

Con el objetivo de analizar la influencia de las propiedades de la superficie sobre la degradación fotocatalítica se tomaron imágenes de microscopia de fuerza atómica a las películas depositadas a partir de precursores no molidos y películas depositadas a 450° C con precursores molidos.

Las imágenes de microscopia de fuerza atómica, en dos y tres dimensiones, para las películas depositadas a partir del precursor sin moler y diferentes temperaturas de depósito, así como para la película obtenida a partir del precursor molido a 500 rpm durante una hora de molido son presentadas en la figura 4.19. Las rugosidades respectivas son mostradas en el gráfico de la tabla 4.7.

De las imágenes de las películas depositadas a partir del precursor sin moler; se puede observar que la película depositada a 375 °C presenta un crecimiento en forma columnar, con una rugosidad de 10.48 nm; la película depositada a 400 °C presenta menor rugosidad (5.56 nm), confirmada por SEM, en donde solo se observan hexágonos planos y de tamaño uniforme; la película depositada a 450 °C presenta una rugosidad de 18.57 nm, esta película mostró la mejor eficiencia fotocatalítica de las muestras de referencias. La película s20-500-1-375, presentó la máxima degradación, obteniéndose una rugosidad del orden de 36.38 nm.

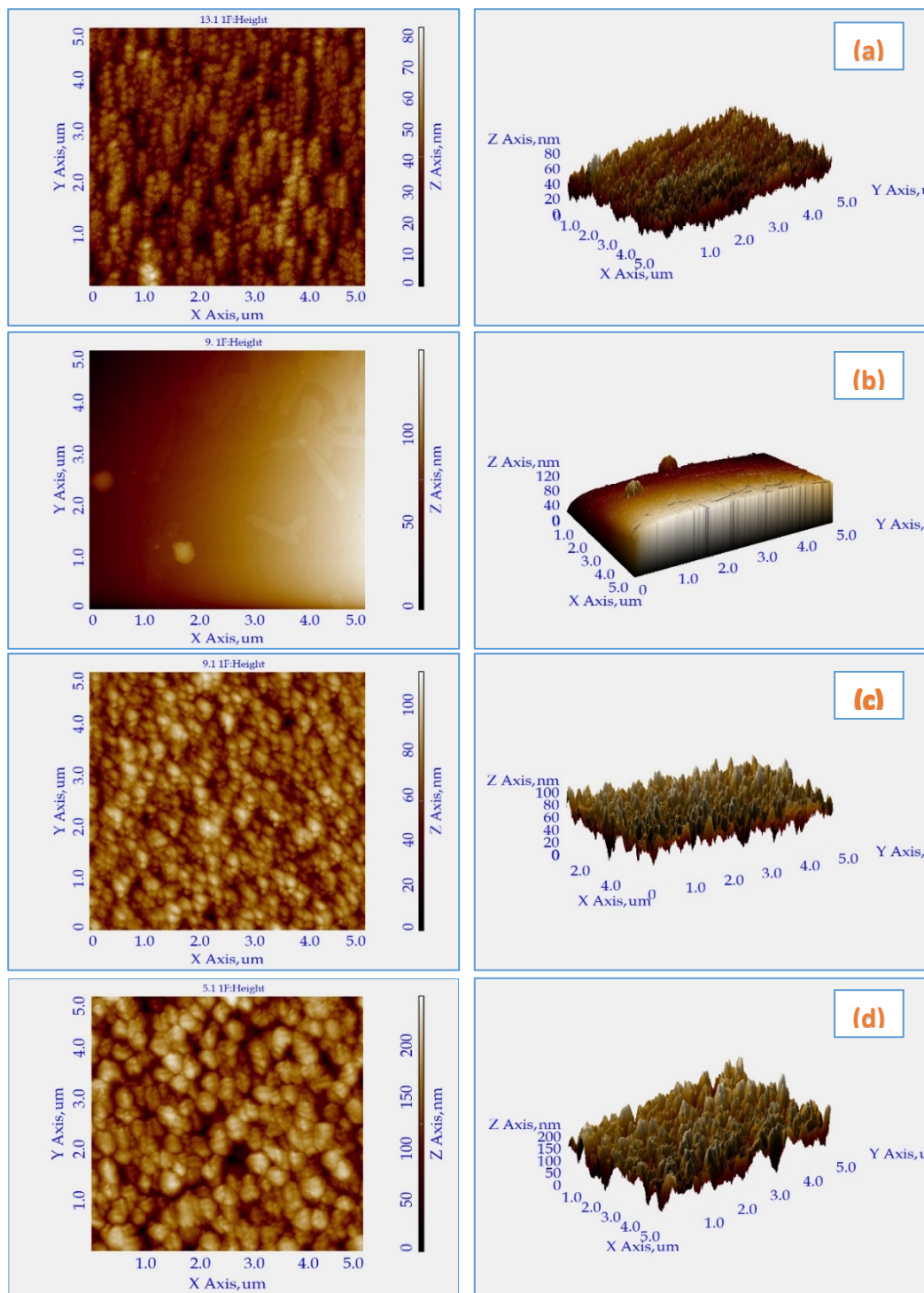


Figura 4.19. Micrografías de fuerza atómica de películas de ZnO. (a, b, c) diferentes temperaturas: 375, 400 y 450 °C a partir del precursor de zinc sin moler, y (d) precursor molido a 500 rpm durante 1 h y depositada a 375 °C.

Para aplicaciones fotocatalíticas se requiere la utilización de grandes superficies fotosensibles, ya que éstas facilitan la formación de especies oxidantes. El aumento en la rugosidad aumenta la superficie efectiva de interacción entre la película y el contaminante orgánico, lo que se ve reflejado en el aumento de la actividad fotocatalítica [4.18, 4.19].

Otra caracterización necesaria para correlacionar las propiedades de la superficie con la respuesta fotocatalítica es la técnica de Brunauer, Emmet & Teller, BET, no obstante nosotros estamos limitados a su uso, debido a que los equipos BET no tiene la sensibilidad suficiente para detectar respuestas mínimas como las presentadas en superficies de películas delgadas.

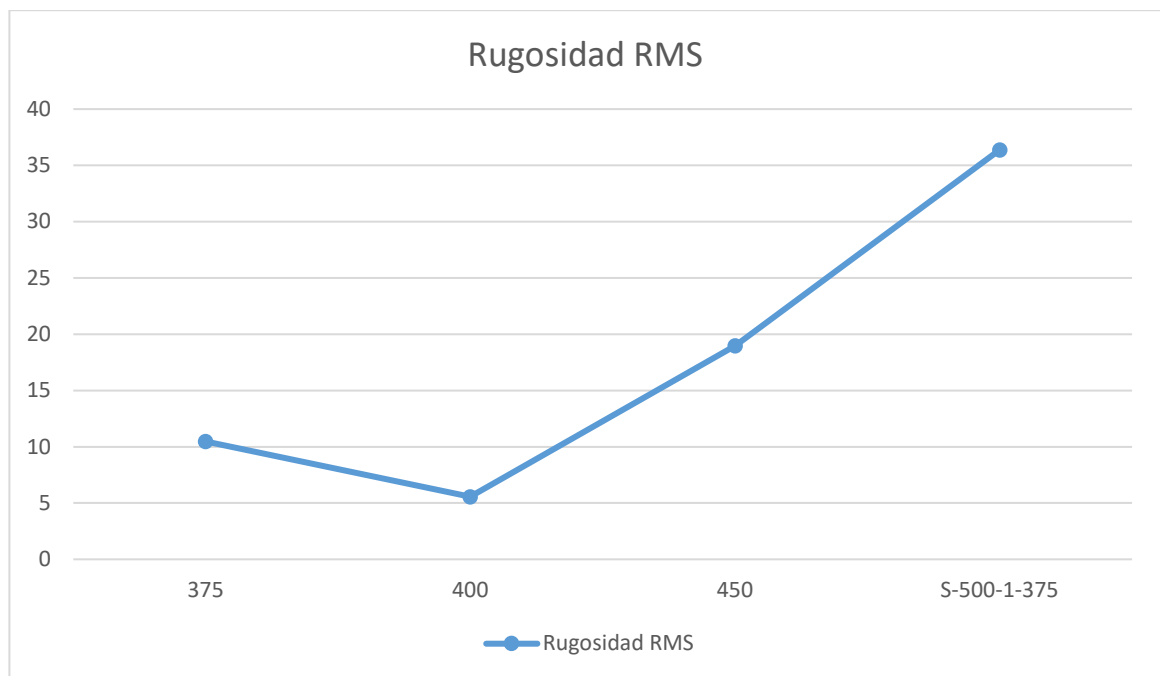


Tabla 4.7 Rugosidad de las películas depositadas a diferentes temperaturas (375, 400 y 450 °C) a partir del precursor de zinc sin moler, y de la película depositada a partir del precursor molido a 500 rpm durante 1 h.

Resumen

De los resultados reportados en gráficas y tablas se puede observar que la eficiencia fotocatalítica aumentó con la velocidad de molienda del precursor de zinc, alcanzando un valor máximo a 500 rpm, y posteriormente se presenta un decremento a 600 rpm. El tiempo de molienda no influyó significativamente, siendo más evidente el efecto de la velocidad de molido en el tamaño y forma de grano. Las magnitudes del espesor de las películas tampoco muestran una tendencia definida en la degradación fotocatalítica.

La película que mostró la mejor eficiencia fotocatalítica fue la obtenida a partir del precursor molido a 500 rpm durante 1 h, presentando una velocidad de reacción de 1.47 h^{-1} .

En general, varios autores muestran que la morfología y el grado de cristalinidad, influyen significativamente en la magnitud de la degradación de los contaminantes orgánicos [4.20,4.21], esto está acorde a los obtenidos en este trabajo.

4.6 Referencias

[4.1] Baerlocher, C. & McCusker, L. B. in *Advanced Zeolite Science and Applications* Vol. 85 (eds Jansen, J. C., Stocker, M., Karge, H. G. & Weitkamp, J.) 391 - 401 (Elsevier Science, 1994).

[4.2] Rao, J. B., Catherin, G. J., Murthy, I. N., Rao, D. V. & Raju, B. N. Production of nano structured silicon carbide by high energy ball milling. *IJEST* 3, 82 - 88 (2011).

[4.3] Tan, K.-H. et al. Mechanical Analysis of the Effects of Different Mechanical Alloying Periods on Ni₃Al Intermetallic Compound Fabrication Quality. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 3765 - 3772 (2012).

[4.4] A.H. Emami, A. Zakeri¹ and J. Vahdati Khaki, Effect of mechanical activation on the kinetics of leaching of chalcopyrite in the ferric sulfate media m.sh. bafghi¹, *Iranian journal of materials science & engineering* vol. 7, number 2, spring 2010.

[4.5] F. Soofivand, F. Tavakoli, M. Salavati-Niasari¹ Synthesis and Characterization of Zn(acac)₂ One-dimensional Nanostructures by Novel Method Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties vol. 3 no 2, (2014)

[4.6] Margaret L. Niven, Gordon C. Percy, *Infrared, Spectra (3500-140 cm⁻¹) of the 2,2'-Bipyridine, 2 Aminomethylpyridine and Ethylenediamine Adducts and the Sodium tris-Compounds of Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) Acetylacetonates* Department of Inorganic Chemistry, University of Cape Town, Rondebosch 7700, R.S.A. (Received April 10th, 1978)

[4.7] A. Glushenkov and Y. Chen. Synthesis of ZnO nanowires using ball-milling and annealing method materials. Forum volume 30 – 2006.

[4.8] Xuan-hai LI¹, Yan-juan Zhang ², Liu-ping PAN¹, Yan-song. Effect of mechanical activation on dissolution kinetics of neutral leach residue of zinc calcine in sulphuric acid. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23(2013) 1512–1519.

[4.9] Balaz, P., 2003, "Mechanical activation in hydrometallurgy" Int. J. Miner. Process. 72,341-54.

[4.10] Balaz, P., Alacova, A., Achimovicova, M., Ficeriova, J., Godocykova, E., 2005. "Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulfide minerals" Hydrometallurgy 77, 9-17.

[4.11] Yoo, Y.Z., et al., High temperature growth of ZnS films on bare Si and transformation of ZnS to ZnO by thermal oxidation. Applied Physics Letters, 2001. 78(5): p. 616-618.

[4.12]A. Smith, R. Rodriguez-Clemente. Morphological differences in ZnO thin films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl. Thin solid films 345(1999) 192-196.

[4.13] Chen LIU, You-ji LI, Peng XU, Ze-shi LI, Meng-xiong ZENG, Preparation and improved photocatalytic activity of ordered mesoporous TiO₂ by evaporation induced self-assembly technique using liquid crystal as template Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24(2014) 1072–1078

- [4.14] Yassine Bessekhoud, Didier Robert, Jean Victor Weber Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 47–53
- [4.15] Daniel Magnfalt Dissertation. N. 1592 Linköping University, 2014 Fundamental processes in thin film growth. The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages.
- [4.16] B. Sirota, J. Reyes-Cuellar, P. Kohli, L. Wang, E. McCarroll, and “S.M. Aouadi, Bismuth oxide photocatalytic nanostructures produced by magnetron sputtering deposition. *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6118–6123, Jul. 2012.
- [4.17] A. I. Martinez, D. R. Acosta, and A. López, Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 22, pp. S2335–S2344, Jun. 2004.
- [4.18] Esau Garcia Ramirez, Películas delgadas de TiO₂ + ZnO y sus propiedades fotocatalíticas. Instituto politecnico Nacional, 2011.
- [4.19] Monserrat Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 97, Issues 1–2, 9 June 2010, Pages 198-203
- [4.20] L.Y. Zhang, L.W. Yin, C.X. Wang, N. Lun, Y.X. Qi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 1769.
- [4.21] Hybrid structure comprised of SnO₂, ZnO and Cu₂S thin film semiconductors with controlled optoelectric and photocatalytic properties *Thin Solid Films* Alexandru Enesca, Luminita Isac Anca Duta .Volume 542, 2 September 2013, Pages 31-37.

Capítulo V. Conclusiones

Se depositaron exitosamente películas de ZnO por la técnica de RPU, presentando varios tipos de morfologías, poliedros irregulares, hojuelas hexagonales y apilamiento de placas o crecimiento helicoidal, como resultado de las diferentes condiciones de molido y de depósito.

Todas las películas depositadas presentaron una estructura hexagonal, tipo wurtzita, y alta transparencia en el intervalo de 300 a 900 nm, con un ancho de banda del orden de 3.2 eV.

El efecto del molido del precursor es evidente en las propiedades fotocatalíticas de las películas de ZnO, las cuales mejoran al utilizar una mayor relación en peso de esferas/precursor. Se observó que la velocidad de molido influye más que el tiempo de molido sobre las propiedades fotocatalíticas, alcanzando la máxima eficiencia a 500 rpm y 1 h.

La película depositada a 375 °C a partir del precursor molido a 500 rpm y 1 h, presentó la mayor velocidad de reacción, la cual fue de 1.47 h⁻¹, degradando un 99 % a las 3 h de estar expuesta a la luz UV, este resultado fue 150% más alto que el presentado en la película depositada a la misma temperatura sin previo tratamiento de molido.

Las películas que presentan mayor cristalinidad así como una morfología en forma de granos facetados y/o apilamiento de placas, además de una mayor rugosidad, son las que presentaron mayor actividad fotocatalítica. Este resultado confirma que la eficiencia de degradación guarda una relación directa con la magnitud del área superficial.

Los resultados obtenidos confirman la potencial aplicación de las películas de ZnO, depositadas mediante rocío químico ultrasónico, como degradante fotocatalítico.

No obstante a nuestra contribución en el campo de la fotocatalisis, respecto al estudio del efecto de la molienda mecánica del precursor de zinc sobre las propiedades físicas de las películas de ZnO, y su respuesta fotocatalítica; es claro que es necesario más trabajo experimental para entender los procesos o transformaciones fisicoquímicas de las soluciones como resultado del proceso de la molienda.

Trabajo futuro

- Estudiar el efecto del espesor de las películas. Cabe mencionar que la técnica de rocío químico ultrasónico presenta un control deficiente de éste, ya que no se pueden regular los flujos con la precisión requerida.
- Analizar el efecto de un mayor número de variaciones de las condiciones de la molienda, como son, diferentes razones de peso de bolas/peso de precursor, tiempos de molido, materiales de fabricación de contenedores y bolas, atmósfera, etc.
- Caracterizar las transformaciones de las soluciones presentadas como consecuencia del empleo de precursores molidos a diferentes condiciones.
- Realizar análisis superficiales de las películas que permitan correlacionar la magnitud del área activa con la respuesta fotocatalítica.

ANEXOS

A1. *Participaciones en congresos*

1. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Effect of precursor concentration in the starting solution on the photocatalytic activity of ZnO thin films”**; 2th international conference on electrical engineering, computing science and automatic control (cce), México, city. 2015.
2. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Effect of milling speed on the precursor zinc acetylacetonate destined to obtain ZnO thin films”**; 13th international conference on electrical engineering, computing science and automatic control (cce), México, city, 2016.
3. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Photocatalytic properties of chemically sprayed nanostructured zinc oxide thin films: effect of precursor milling in the starting solution”** in symposium 7a of IMRC, Cancún, México, August 16-20, 2015.
4. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Zno thin film deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique: the effect of molarity precursor solution on the photocatalytic activity”** in symposium 7a of IMRC, Cancún, México, August 16-20, 2015.
5. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Effect of speed and milling time of the precursor solution intended for obtaining ZnO thin films”** in symposium a7 of IMRC, Cancún, México, August 16-20, 2016.

6. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Photocatalytic performance of ZnO films deposited by the ultrasonic spray pyrolysis technique. Effect of milling conditions on Zn precursor”** in symposium a7 of IMRC, Cancún, México, August 20-25, 2017.
7. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“Propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de óxido de Zinc : efecto de la molienda en el precursor de la solución”**. Simposio nano-Cinvestav II.
8. Viridiana Mata, Arturo Maldonado, María de la Luz Olvera. **“ Photocatalytic performance of ZnO films deposited by the ultrasonic spray pyrolysis technique. Effect of milling conditions on Zn precursor”**. Simposio interdisciplinario de materiales del capítulo estudiantil Cinvestav, Zacatenco-smm, 2017.

Anexo 2. Artículos publicados

Materials Science in Semiconductor Processing 75 (2018) 288–295



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

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



Deposition of ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique. Effect of the milling speed and time and its application in photocatalysis



Viridiana Mata^{a,*}, Arturo Maldonado^{a,b}, María de la Luz Olvera^{a,b}

^a Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav-IPN México. C.P.07360, Mexico

^b Departamento de Ingeniería Eléctrica-Sección de Electrónica del Estado Sólido, Cinvestav-IPN C.P.07360, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Thin films
Zinc Oxide
Ball milling
Photocatalysis
Methylene blue degradation

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) thin films were deposited on soda lime glass substrates by the ultrasonic spray pyrolysis technique (USP), starting from zinc acetylacetonate. A novelty process was implemented to the Zn precursor, previous to the solution preparation, namely, the Zn precursor was milled in a planetary ball milling equipment at different speed and time conditions, in order to generate new chemical species. The starting solutions were prepared by dissolving the milled precursor in a mix of methanol, acetic acid, and water. ZnO thin films were deposited at different substrate temperatures, 375, 400 and 450 °C and constant deposition time, 6 min. Sprayed ZnO films were characterized by X-ray diffraction, XRD, UV–Vis spectrophotometry and scanning electron microscopy, SEM. All films presented a wurtzite hexagonal phase confirmed from XRD, and corroborated by SEM analysis. Films exhibited a maximum optical transmittance oscillating between 80 and 85%. A band gap varying between 3.3 and 3.4 eV was estimated from the transmittance spectra. The photocatalytic response of ZnO thin films was tested by monitoring the bleaching of methylene blue (MB) dye at different time periods, under UV light irradiation. It was observed an increase in the degradation performance of the dye in all the films deposited from milled precursor, as compared with those deposited from unmilled precursor, since the MB degradation increased from 40 to 99% in 3 h. Novel mechanochemical process implemented to conventional chemical techniques enhanced the photocatalytic response of ZnO films.

1. Introduction

In recent times the photocatalysis has become an important knowledge area for environmental decontamination, due to its ability to reduce a wide range of pollutants at ambient conditions. Enhancement of the photocatalytic activity of different semiconductor oxides, such as titanium dioxide, TiO₂, zinc oxide, ZnO, tin oxide, SnO₂, and Fe₂O₃, among others, has been tested by doping with both cationic and anionic elements [1–5]. However, some authors consider that, due to contradictory results reported, anionic doping can be detrimental for photocatalysis [6].

One of the semiconductor oxide most studied as photocatalyst is currently the titanium dioxide (TiO₂), being P25 Degussa the most commercial [7]. Different studies have been developed in order to improve the photocatalytic efficiency of TiO₂; e.g. Aprile et al. reported that for TiO₂ powders, an alternative way for enhancing the photocatalytic response is by controlling the spatial structure and particle size [8].

In addition to progress achieved for TiO₂, other materials have

emerged with excellent performance, this is the case of ZnO, which has attracted much attention for photodegrading several pollutants, due to its high photosensitivity, stability, and similar to TiO₂ band gap energy (3.2 eV) [9]. The degradation efficiency of different organic compounds by photocatalysis using ZnO under direct sunlight has been tested successfully by different authors, as is the case of S.S. Shinde et al. [10–13]. In the case of ZnO in thin film form, very little attention has been paid to the nature of precursors. In this respect, zinc acetate is the most usual precursor for depositing ZnO thin films by the spray pyrolysis technique; in contrast only few studies are reported on zinc acetylacetonate [14,15]. Additionally, there is a lack of information about the milling process effect of the Zn precursor on the physical characteristics of the chemically sprayed ZnO films [16]. In this regard, as far as we know, the effect of mechanical activation of the Zn precursor for preparing ZnO thin films has still not been reported in the professional literature.

In this work, we are proposing the use of mechanical activation by high energy ball milling for improving the photocatalytic properties; with this process we try to increase the reactivity of the precursor

* Corresponding author.

E-mail addresses: vmata@cinvestav.mx (V. Mata), amaldo@cinvestav.mx (A. Maldonado), molvera@cinvestav.mx (M. de la Luz Olvera).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.038>

Received 7 August 2017; Received in revised form 19 October 2017; Accepted 27 November 2017

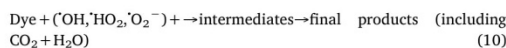
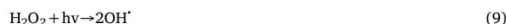
Available online 13 December 2017

1369-8001/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

[17,18], and consequently inducing solid state chemical reactions [19,20]. The formation of structural defects will introduce enhanced diffusivity, leading to nucleation and growth of the compound at relatively low temperatures [21,22]. The effect of the milling time and speed of the Zn precursor and the deposition temperature on the performance of chemically sprayed ZnO thin films for degrading methylene blue is studied.

1.1. Photocatalysis mechanism in ZnO

According to the photocatalysis phenomenon [23–26], absorption of UV light ($h\nu$) with higher energy than band gap induces photocatalytic activity, valence band (VB) electrons are promoted to the conduction band (CB), resulting generation of electron-hole pairs (Eq. (1)). The valence band holes can react with absorbed water molecules (Eq. (2)) and/or hydroxyl groups (OH \cdot) (Eq. (3)) to generate hydroxyl radicals (\cdot OH). Electrons in the conduction band can reduce molecular oxygen to form a superoxide radical anion (\cdot O $_2^-$) (Eq.(4)), which will then further protonate to hydroperoxyl radicals (\cdot HO $_2$) (Eq. (5)). Subsequently, a series of reactions occurs to provide an additional route of \cdot OH generation (Eqs. 6–9). Hydroxyl radicals are known to be powerful oxidizing agents that attack the organic compounds to produce a degraded product (Eq. (5)). Finally, the described mechanism is known as “heterogeneous photocatalysis”, and it is represented for ZnO as follows:



From the above photocatalytic mechanism, is shown that, the peroxide, hydroxylic and hydroperoxide radicals are the main oxidizing agents in the process. The photoactivity of a catalyst is dominated by its ability to generate electron-hole pairs. On the other hand, the rapid recombination of the electron-hole pairs decreases the photodegradation reaction.

2. Experimental

2.1. Preparation of starting solutions

Ultrasonic spray pyrolysis technique was used to deposit ZnO thin films on glass substrates. The ZnO thin films were deposited starting from a 0.2 M solution of zinc acetylacetonate dissolved in a mixture of acetic acid, water, and methanol (100:100:800 volume proportions, respectively). Two kind of starting solutions were prepared, namely, from unmilled and milled Zn precursor.

The milling process was performed in a Fritsch Pulverisette 7 planetary ball mill equipment, by using 20 balls and 80 ml volume vessels, both manufactured with tungsten carbide, at rotation speed variable, ranging from 300 to 600 rpm, in steps of 100 rpm, and two milling times of 1 and 3 h. The ball-to-powder weight ratio used was 14:1.

Table 1
Milling conditions of the zinc precursor, zinc acetylacetonate.

CONDITION OF ZN PRECURSOR	MILLING CONDITIONS		DEPOSITION TEMPERATURE (°C)
	SPEED (rpm)	TIME(h)	
Unmilled	–	–	375, 400, 450
Milled	300, 400, 500, 600	1, 3	375, 400, 450

2.2. Film preparation

The films deposition system used is based on a home-made commercial humidifier that works at a constant frequency of 30 kHz, which is adequate for atomizing the starting solution. All films were deposited on 2.5 cm \times 5 cm soda-lime glass substrates, which were previously washed with Extran soap and then rinsed with deionized water, subsequently they were dried under a nitrogen gas jet. Substrates were heated in a tin molten bath whose temperature, measured by a K-type thermocouple, is electronically controlled and monitored. Speed and time milling conditions of the Zn precursor for preparing the starting solutions, as well as substrate temperature were varied for depositing ZnO thin films; deposition time was kept constant at 6 min. Three reference samples (Un375, Un400, Un450), deposited from unmilled Zn precursor, were used for comparing their physical characteristics and photocatalytic performance. Deposition parameters are reported in Table 1. The ID samples, used in the results section, are defined as follows: sample(S)-milling speed-milling time-deposition temperature.

2.3. Thin film characterization

Thickness measurements were measured in all deposited ZnO samples by profilometry by using a KLA-P15 equipment, with a resolution of 0.15 nm. Films roughness was measured from both profilometry and atomic force microscopy (NT-MDT equipment).

The films structure was carried out using an X-ray diffractometer (XRD, X'Pert Pro PANalytical system), using the CuK α radiation with a wavelength (λ) of 0.15406 nm. The samples were scanned in 2 θ mode in a range from 20 to 80°. Crystallite sizes were estimated from Scherrer's equation, $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$, where D_{hkl} is the average crystallite size (nm), λ is the wavelength of Cu-K α radiation, θ is the Bragg's angle of diffraction, β is the full-width at half maximum intensity of the peak in radians, and K is a constant, usually 0.9.

Optical properties were characterized with a 2000PC-Shimadzu UV-Vis spectrophotometer in the 350–900 nm spectral range. The band gap values were calculated from the Tauc's formula, $\alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^n$, where, α is the absorption coefficient, A is a constant, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the energy band gap, and $n = 1/2$, since ZnO is a direct band gap semiconductor.

The surface morphology of the ZnO thin films was analyzed by a scanning electron microscope (HRSEM- AURIGA) using an operating voltage of 20 kV. Particle size was directly estimated by using the imageJ software [27].

2.4. Photocatalytic activity measurements

The photocatalytic properties of the ZnO films were tested by the degradation (change in MB dye concentration C/Co) of a 2.5×10^{-5} M methylene blue (MB) aqueous solution. These measurements consisted in immersing the deposited films into a quartz cell containing 3 ml of MB solution. Then, the cells are put into an isolated chamber where samples are irradiated with a central UV lamp (G15T8 germicidal 15 W with major emission at 254 nm). The sample to lamp distance is kept at 4 cm. The optical absorbance is continuously monitored with an UV-Vis spectrophotometer in intervals of 1 h, during 5 h. The residual

concentration of MB was calculated at a wavelength of 664 nm, since this condition corresponds to the MB maximum absorption peak [28].

3. Results and discussion

All samples were fully characterized, however, due to the large number of results only a selection of these data is being reported in this work, even though the photocatalytic response is presented for all samples.

3.1. Thickness and roughness measurements

The thickness of films deposited from unmilled Zn precursor ranged between 169 and 236 nm, whereas in films deposited from milled precursor oscillated between 117 and 254 nm. Films roughness was measured in all samples, obtaining close values to 20 nm. In general, it was observed that, for a same deposition time, the film thickness decreased with the deposition temperature. However, thick films deposited at the lowest temperature presented a poor quality, evidenced at naked eye.

3.2. Structural properties

Fig. 1 shows the XRD patterns of chemically sprayed ZnO thin films deposited at three different substrate temperatures from unmilled and milled precursor at 500 rpm during 1 h. All films fit well to the crystalline hexagonal wurtzite phase of ZnO, according to the JPDFS card 01-089-0510, with a preferential orientation along the (002) plane. Four diffraction peaks can be observed in all spectra, namely, 34.42, 36.25, 47.50, and 62.85°, which are associated to the (002), (101), (102), and (103) planes, respectively. Films deposited at 375 °C show the (002) peak with the highest intensity, irrespective of the condition of precursor, which is related to the film thickness and not to the film crystallinity as could be expected, as it was stated above, films deposited at the lowest temperature presented the highest thickness. In general, an increase in the deposition temperature is directly associated with a good film crystallinity, as it will be corroborated further from optical transmittance measurements, where is confirmed that the deposition temperature increase leads to the improving of the films crystallinity, since the transparency of the films increases with deposition temperature.

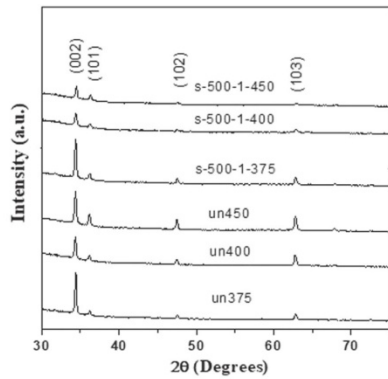


Fig. 1. X-ray spectra of ZnO thin films deposited at 375, 400, and 450 °C, from starting solutions prepared from unmilled and milled precursors at 500 rpm during 1 h.

Table 2

Film thicknesses, crystallite sizes, texture coefficient, lattice strain and bandgap energy of ZnO films deposited from unmilled at milled (500 rpm, 1 h) precursors at different temperatures.

SAMPLE	THICKNESS (nm)	CRYSTALLITE SIZE (nm)	τ_c	ϵ %	BAND GAP (eV)
Un375	236	27	2.43	0.2261	3.35
Un400	220	31	1.05	0.1938	3.4
Un450	169	27	1.02	0.1938	3.4
s-500-1-375	254	28	2.43	0.1938	3.25
s-500-1-400	117	32	2.22	0.2178	3.35
s-500-1-450	139	31	2.74	0.2093	3.37

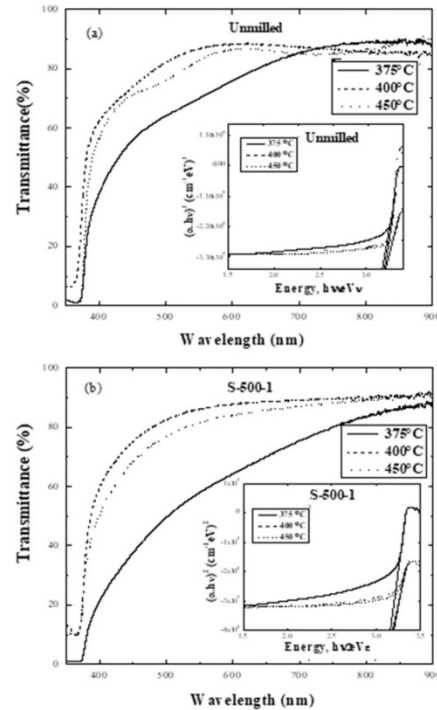


Fig. 2. Transmittance spectra of ZnO thin films deposited from unmilled and milled ZnO precursor at different temperatures. (a) Unmilled, (b) milled at 500 rpm during 1 h. Insets show the bandgap calculation procedure.

In this respect, it has been reported that, ZnO with good crystalline properties favors the photocatalytic response [29].

The crystallite sizes were estimated from the (002) plane, by using the Scherrer’s formula, as was stated in the experimental section. The average crystallite sizes varied between 27 and 32 nm. The degree of preferred orientation was obtained by the Harris texture analysis: [30].

$$Tc(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

Where $Tc(hkl)$ is the texture coefficient, $I(hkl)$ is the measured XRD

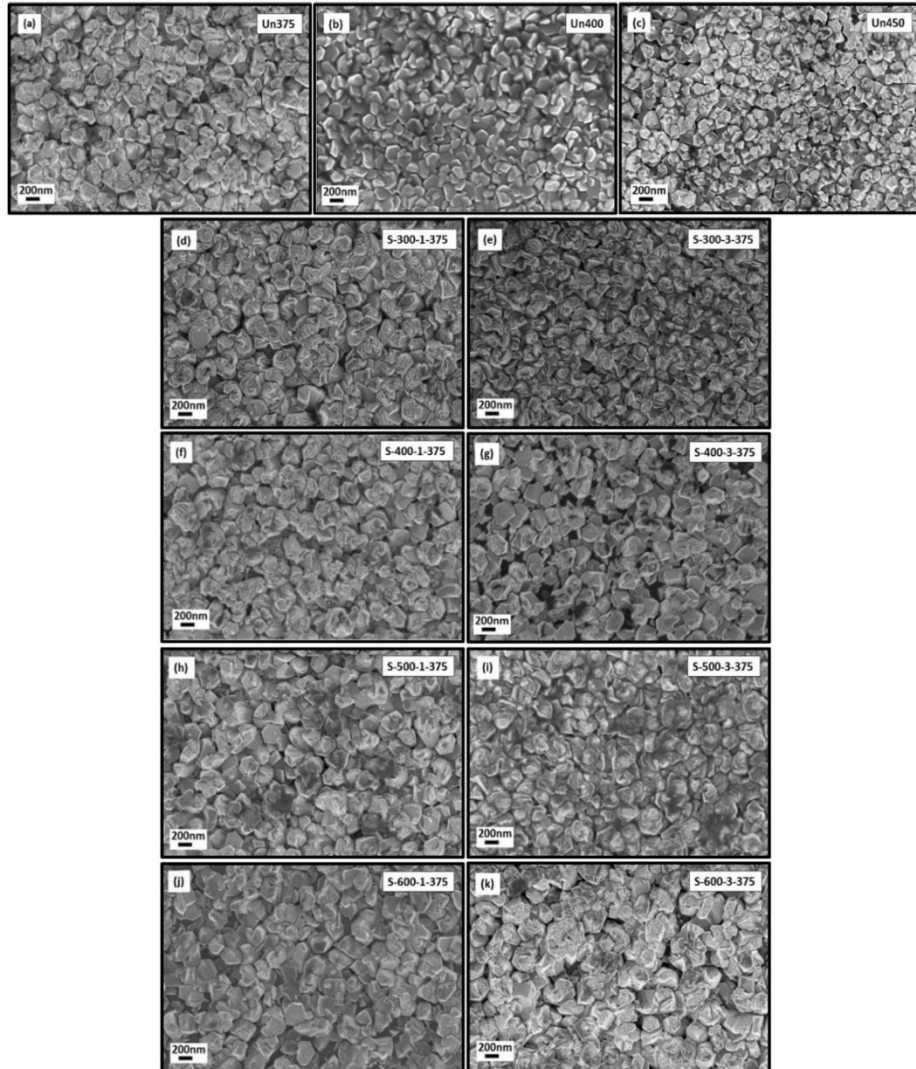


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO thin films deposited. (a–c) From unmilled precursors deposited at 375, 400 and 450 °C, respectively. (d–k) At 375 °C, from milled precursors at 300, 400, 500, and 600 rpm at 1 h and 3 h.

intensity of a particular plane (hkl) present in the spectrum, $I_0(hkl)$ is the standard intensity of the plane (hkl), taken from the JCPDS data, and n is the number of diffraction peaks considered.

The texture coefficient gives the texture of a particular plane; the deviation of T_c from unity demonstrates the preferred orientation. The texture coefficients for the (002) plane of some deposited ZnO films are listed in Table 2. It can be observed that $T_c(002)$ values ranged between 1.02 and 2.43 for ZnO thin films deposited from unmilled precursor, and 2.22–2.74 for films corresponding to milled precursor. It is concluded that $T_c(002)$ is higher in ZnO films processed from a milled

precursor.

The lattice strain, (ϵ), of all deposited ZnO thin films was estimated from XRD spectra and was calculated using the tangent formula:

$$\epsilon = \frac{\beta}{(4 \tan \theta)}$$

In Table 2 are reported the ϵ values corresponding to the ZnO samples deposited at different temperatures from the starting solution prepared with unmilled precursor, and samples of the series S-500-1 from milled precursor.

Table 3
Grain size of ZnO thin films deposited from unmilled and milled precursors.

ID SAMPLE	AVERAGE GRAIN SIZE (nm)
Un375	288
Un400	210
Un450	230
S-300-1-375	333
S-400-1-375	295
S-500-1-375	305
S-600-1-375	288
S-300-3-375	212
S-400-3-375	283
S-500-3-375	339
S-600-3-375	353

3.3. Optical properties

The transmission spectra at wavelengths ranging from 350 to 900 nm of the ZnO thin films deposited from unmilled and milled precursor at 500 rpm during 1 h at different deposition temperatures, 375, 400, and 450 °C, are shown in Fig. 2a and b, respectively. ZnO films deposited at 400 and 450 °C from unmilled Zn precursor presented a maximum optical transmittance higher than 85%. Some spectra show interference fringes, indicating that ZnO films are homogeneous with good quality properties. Films deposited at 375 °C present the lowest transmittance with an average transmittance around 65%, this result is due to the high thickness and the milky appearance, evidenced at naked eyes, indicating bad quality characteristics, typical result obtained in films deposited at low temperatures from the USP technique. The absorption edge of these spectra is abrupt and it is presented around 375 nm, showing a shift toward higher energies in the ZnO film deposited at 400 °C.

On the other hand, the transmittance spectra corresponding to ZnO thin films deposited from starting solutions prepared by milled precursors show smooth spectra, free of interferences, typical of thin or poor quality films. These films presented average transmittances lower than 80%, and similar absorption edge behavior.

The band gap energy, E_g , values were calculated from the respective transmittance spectra. The calculation method is showed in the insets of Fig. 2a and b, that consists in extrapolating the linear portion of the curves $(\alpha hv)^2$ versus (hv) , where the intersection with the photon energy axis (hv) corresponds to the bandgap value; α is the absorption coefficient ($\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I_t}$) for a thickness, t , and hv is the photon energy. The estimated E_g value for ZnO film processed from unmilled precursor and deposited at 400 °C was of the order of 3.4 eV; decreasing slightly for the films deposited at 375 and 450 °C, 3.35 eV. For ZnO films deposited from milled precursor at 500 rpm during one hour, the band gap values increased with de deposition temperature, 3.25, 3.35, 3.37 eV for 375, 400, and 450 °C, respectively.

From optical characterization it can be concluded that the milling process of precursors does not influence the film properties in a significantly way.

3.4. Morphology

Morphology images presented in Fig. 3 corresponds to films grown from unmilled precursors at temperatures of 375, 400 and 450 °C, and those deposited at 375 °C from milled precursors at different speeds and times, 300, 400, 500, 600 rpm and 1 and 3 h, respectively. Images (a), (b), and (c) correspond to ZnO films deposited from unmilled precursors, where it can be observed that all films present well faceted grains with hexagonal features, high compactness and closely similar grain sizes. The hexagonal structure showed is confirmed by x-ray diffraction.

Film deposited at 375 °C, image (a) presented the highest roughness,

around 23 nm; measured by profilometry, and confirmed by AFM, and the biggest average grain size, 288 nm, determined from SEM images by using the imageJ software. Additionally, this film shows surface grains with a concentric growth of hexagonal pyramids, giving rise to roses-like features. Film deposited at 400 °C, image (b) shows uniform size, and hexagonal and flat grain shaped. Image (c) shows the surface morphology of sample grown at 450 °C, where grains present a wider dispersion size with more irregular shape as compared to films deposited at lower temperatures, this characteristic could increase the superficial area and consequently to improve the photocatalytic properties.

SEM images (d) to (k) present the surface morphology of ZnO films deposited at 375 °C from milled precursors. The effect of milling speed and milling time is discussed below.

3.4.1. Milling speed effect

For thin films deposited from precursors milled at 1 h is observed that, as the milling speed increases, the surface is covered by hexagonal plates shaped and it is free of a roses-like or pyramidal grains growth as was the case of films deposited from unmilled precursor at 375 °C. In samples deposited from milled precursor at 3 h, the main characteristic is the increase of the grain size as the milling speed increases, however, the grain geometry does not show a clear trend.

3.4.2. Milling time effect

Comparing the images in pairs, for same speed and different milling times, it is observed that, by increasing the milling time from 1 to 3 h, the films deposited from 300 rpm milling speed show a grain size reduction but both present roses-like grains. For 400 rpm the milling time effect is more evident, since the film deposited from precursor milled at 3 h shows a surface slightly more porous and covered by hexagonal plates. Those corresponding to precursor milled at 500 rpm show contrary result to previous films, but a significantly bigger grain size for both milling times. A similar result is obtained for ZnO films growth from the precursor milled at 600 rpm, presenting the biggest grain size. (Table 3)

In conclusion, milling speed effect on the films morphology is more significant than milling time. The table 3 shows the grain size of the ZnO films estimated from SEM micrographs.

3.5. Photocatalytic response

The change in MB dye concentration C/Co as a function of exposure time to the UV illumination for ZnO films, deposited from unmilled and milled precursors at different deposition conditions, are presented in Fig. 4. Since the MB dye is degraded with exposure to light, a control test without catalyst or sample was performed for this purpose, this test is named photolysis, and it is identified in the plots as blank. The MB concentration $[MB] = C$ was calculated from the absorption spectra of the degraded MB solution contained in a quartz cell, following the Beer–Lambert's law for a wavelength of 664 nm.

The photolysis test (Fig. 4a) showed that the UV light influences the MB solution degradation process up to 30% for a light exposure of 5 h. The film deposited at 375 °C from the unmilled precursor degrades around 60% in 5 h, nevertheless it increases as the deposition temperature increases, reaching a final degradation in the order of 99% in sample deposited at 450 °C. This result could be associated to the better crystallinity presented in this film, as was mentioned above. Similar results were reported by G. Kenanakis et al. [29].

In general, most of the ZnO thin films prepared from milled precursors improve the degradation efficiency in a significant way, reaching a final degradation around 99% after a light exposure of 5 h. This result could be due to the orientation of a particular plane, as was shown by Turchi et al. [31], depending on the exposed planes, water adsorption or hydroxyl formation occurs on the surface of the catalyst. In the case of TiO_2 it has been identified that (110) and (001) planes,

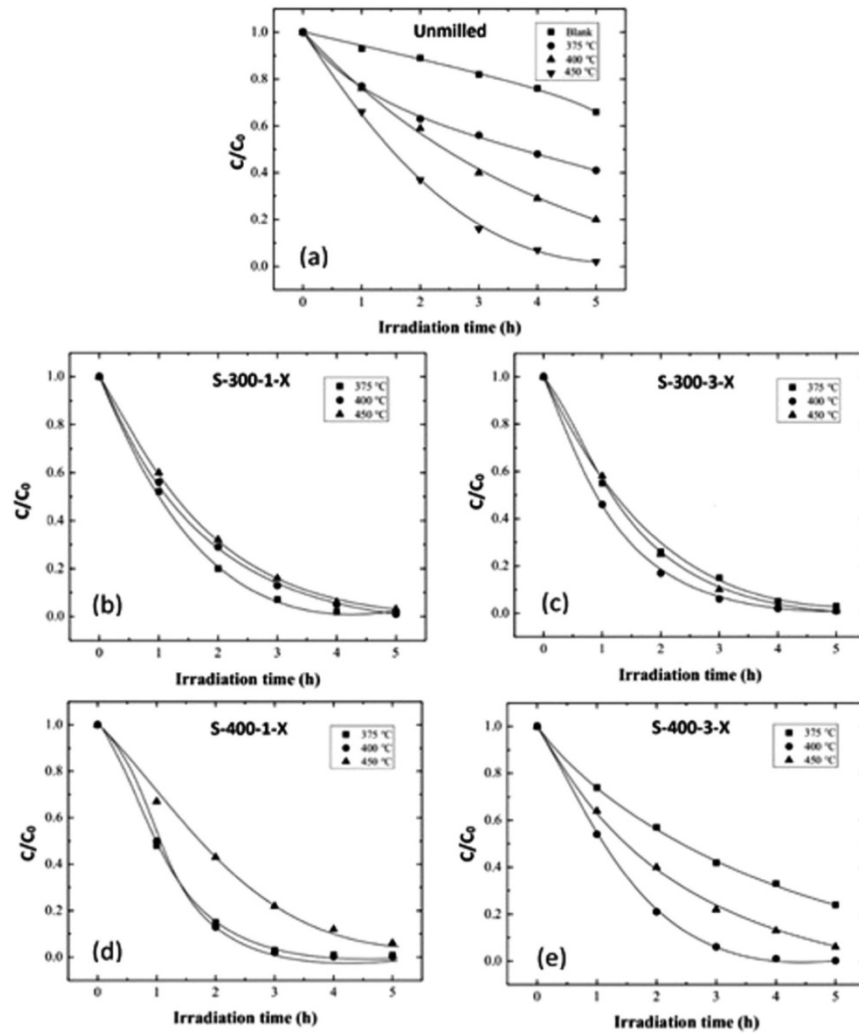


Fig. 4. MB photodegradation as function of UV exposure time of samples deposited at different temperatures from unmilled and milled precursors.

produce hydroxyl group pairs, that are chemically active in photocatalysis process. In our case, the optimum surface for photocatalysis degradation is formed at high substrate deposition temperatures when starting from unmilled precursor. However, after milling of the precursor, new chemical species formed in solution facilitate the formation of films with an optimum surface at lower substrate temperatures. Unfortunately, the determination of the new chemical species in the starting solution is hard to identify by conventional Nuclear Magnetic Resonance, due to the lack of signal coming from Zn compounds. More work in this respect is necessary to do in order to assess the milling effect on the precursor. Additionally, morphology control is a necessary condition for the optimization of ZnO photocatalyst, as has been shown for the degradation of very complex organic compounds [12].

In order to follow the degree of mineralization during the process, continuous COD (Chemical Oxygen Demand) and TOC (Total Organic Carbon) measurements are in due course.

The reaction kinetics was obtained by plotting the natural logarithm of concentration ratio versus the exposure time. It was found that photolysis showed a value of 0.07 h^{-1} , whereas measurements with ZnO samples presented reaction rate magnitudes of 0.19, 0.3 and 0.67 h^{-1} for films deposited at 375, 400 and 450 °C, respectively, from starting solutions prepared from unmilled precursors. The highest reaction rate was obtained for the ZnO film deposited at 375 °C from precursor milled at 500 rpm and 1 h (1.45 h^{-1}). These results confirm the catalytic properties of ZnO films, as was expected. The reaction rates of all films under different deposited conditions are presented in

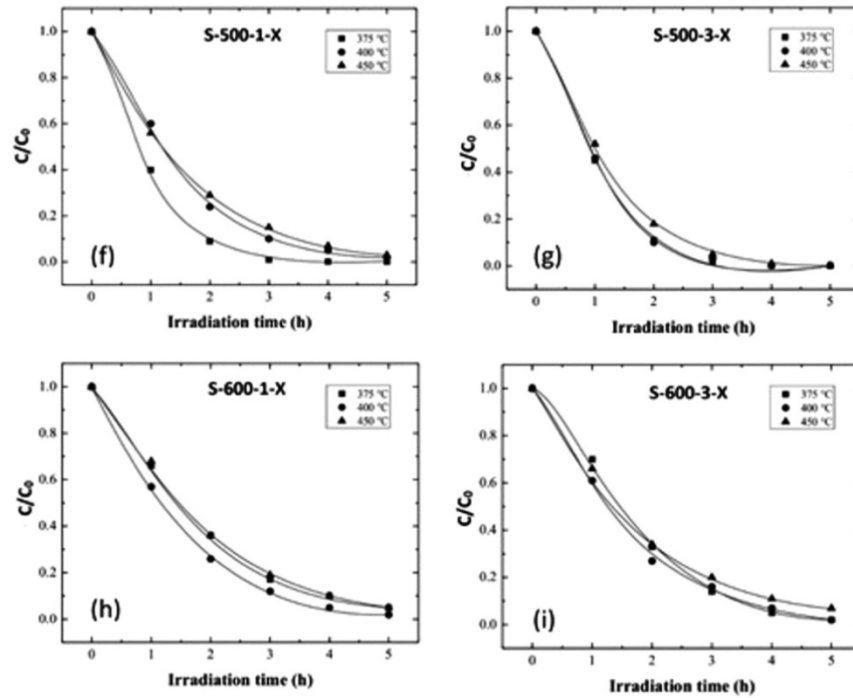


Fig. 4. (continued)

Table 4
Rate constant (k) of the ZnO thin films deposited at temperatures of 375, 400 and 450 °C from unmilled and milled precursor.

Rates of reaction (h ⁻¹)									
Deposition temperature (°C)	Unmilled precursor	Milling time, 1 h				Milling time, 3 h			
		Speed milling (rpm)							
		300	400	500	600	300	400	500	600
Blank	0.07								
375	0.19	0.7	1.4	1.45	0.58	0.8	0.26	1.4	0.74
400	0.3	0.81	1.3	0.75	0.75	0.94	1.12	1.3	0.71
450	0.67	0.68	0.5	0.6	0.57	0.87	0.55	1.1	0.54

the Table 4.

4. Conclusions

ZnO thin films were deposited successfully by the ultrasonic spray pyrolysis technique for studying the effect of the milling conditions of the Zn precursor on their photocatalytic properties. All films presented a well-defined hexagonal wurtzite structure with a preferred orientation along the [002] direction. The morphology presented important changes with the deposition and milling conditions. Different geometries were evidenced, changing from hexagonal plates, rose-like or pyramidal grains. Regarding photocatalytic degradation, the highest magnitude was registered in ZnO thin films deposited at 375 °C with a previous milling process carried out 500 rpm during 1 h, reaching a degradation around 99% after an exposure time of 3 h under UV

irradiation. This result was 1.5 times higher than value registered in ZnO films deposited from an unmilled precursor, at same deposition temperature. Milling times higher than 1 h did not show a significant improvement. The obtained results confirm the potential application of ultrasonically ZnO thin films for photocatalytic applications. Investigation on degradation under sunlight, cationic doping, and continuous COD and TOC measurements is in due course in our laboratory.

Acknowledgments

We thank the technical support received from Advanced Laboratory of Electronics Nanoscopy (LANE)-Cinvestav (SEM analysis), M. A. Luna-Arias, A. Palafox (technical support), and A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization). Finally, we acknowledge the financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) from Project 155996.

References

- [1] V. Moradi, M.B.G. Jun, A. Blackburn, R. A. Herring, Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 791–799, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.017>.
- [2] L. Wu, H. Yan, X. Li, X. Wang, Characterization and photocatalytic properties of SnO₂/TiO₂ nanocomposites prepared through gaseous detonation method, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1517–1521, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.124>.
- [3] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catal. Today* 225 (2014) 111–135, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.088>.
- [4] J.-M. Herrmann, Detrimental cationic doping of titania in photocatalysis: why

- chromium Cr³⁺-doping is a catastrophe for photocatalysis, both under UV- and visible irradiations, *New J. Chem.* 36 (2012) 883, <http://dx.doi.org/10.1039/c2nj20914d>.
- [5] M.A. Mahadik, S.S. Shinde, Y.M. Hunge, V.S. Mohite, S.S. Kumbhar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, UV assisted photoelectrocatalytic oxidation of phthalic acid using spray deposited Al doped zinc oxide thin films, *J. Alloys Compd.* 611 (2014) 446–451, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.023>.
- [6] J.M. Herrmann, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 85–93, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.
- [7] V. Ramamurthy, Kirk S. Schanze, *Semiconductor Photochemistry And Photophysics*, Volume 10 of Molecular and Supramolecular Photochemistry Series, CRC Press, 2003.
- [8] C. Aprile, A. Corma, H. Garcia, Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to sub-millimetric length scale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 769–783, <http://dx.doi.org/10.1039/b712168g>.
- [9] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65–82, [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6).
- [10] S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Oxidative degradation of acid orange 7 using Ag-doped zinc oxide thin films, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 117 (2012) 262–268, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.10.011>.
- [11] M. Ghaffari, P.Y. Tan, M.E. Oruc, O.K. Tan, M.S. Tse, M. Shannon, Effect of ball milling on the characteristics of nano structure SrFeO₃ powder for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation and its reaction kinetics, *Catal. Today* 161 (2011) 70–77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.031>.
- [12] S.S. Shinde, P.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 104 (2011) 425–433, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.04.010>.
- [13] S.S. Shinde, P.S. Shinde, R.T. Sapkal, Y.W. Oh, D. Haranath, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid by spray deposited nanocrystalline zinc oxide thin films, *J. Alloys Compd.* 538 (2012) 237–243, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.124>.
- [14] L.M. Pérez, M. Aguilar-Frutos, O. Zelaya-Angel, N. Muñoz Aguirre, Improved electrical, optical, and structural properties of undoped ZnO thin films grown by water-mist-assisted spray pyrolysis, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) 2411–2417, <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200521207>.
- [15] C. Pfllisch, A. Nebatti, G. Brors, B. Atakan, MOCVD-growth of thin zinc oxide films from zinc acetylacetonate and air, *J. Cryst. Growth* 348 (2012) 5–9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.03.016>.
- [16] T.R. Ramireddy, V. Venugopal, J.B. Bellam, A. Maldonado, J. Vega-Perez, S. Velumani, M.D.L.L. Olvera, Effect of the milling time of the precursors on the physical properties of sprayed aluminum-doped zinc oxide (ZnO: Al) thin films, *Mater. (Basel)* 5 (2012) 1404–1412, <http://dx.doi.org/10.3390/ma5081404>.
- [17] M. Ahmadzadeh, A. Ataie, E. Mostafavi, The effects of mechanical activation energy on the solid-state synthesis process of BiFeO₃, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 548–556, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.135>.
- [18] M. Cannio, F. Bondioli, Mechanical activation of raw materials in the synthesis of Fe₂O₃-ZrSiO₄ inclusion pigment, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 643–647, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.008>.
- [19] K. Sasaki, T. Masuda, H. Ishida, T. Mitsuda, Synthesis of calcium silicate hydrate with Ca/Si = 2 by mechanochemical treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1996) 472–476.
- [20] P. Bar, J. Lin, formation of partially inverse mg-al spinel by grinding mgo with 'y = al₂O₃, 42 (1994) 207–217.
- [21] D. Maurya, H. Thota, K.S. Nalwa, A. Garg, BiFeO₃ ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state-reaction process: a comparative study, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 780–784, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.155>.
- [22] A.V. Egorysheva, V.D. Volodin, O.G. Ellert, N.N. Efimov, V.M. Skorikov, A.E. Baranchikov, V.M. Novotortsev, Mechanochemical activation of starting oxide mixtures for solid-state synthesis of BiFeO₃, *Inorg. Mater.* 49 (2013) 303–309, <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168513030023>.
- [23] E. Uti, N. Laouedj, B. Ahmed, ZnO-assisted photocatalytic degradation of congo red and benzopurpurine 4B in aqueous solution, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 02 (2011) 2–10, <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000106>.
- [24] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 536–551, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [25] K.M. Lee, S. Bee, A. Hamid, C.W. Lai, Mechanism and Kinetics Study for Photocatalytic Oxidation Degradation: A Case Study for Phenoxycetic Acid Organic Pollutant, 2015 (2015), doi:10.1155/2015/940857.
- [26] S.S. Shinde, P.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 104 (2011) 425–433, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.04.010>.
- [27] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675, <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [28] T. Omata, K. Ono, S. Otsuka-Yao-Matsuo, Photodegradation of methylene blue aqueous solution sensitized by pyrochlore-related KAPPA-CeZrO₄ oxide powder, *Mater. Trans.* 44 (2003) 1620–1623, <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.44.1620>.
- [29] G. Kenanakis, N. Katsarakis, Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis oriented ZnO nanowires, *Appl. Catal. A Gen.* 378 (2010) 227–233, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.030>.
- [30] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1209–1214, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.031>.
- [31] Craig S. Turchi, David F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.*; 1 Vol: 122 (1) (1990) 178–192.

Effect of milling speed on the precursor Zinc acetylacetonate destined to obtain ZnO thin films

V. Mata¹, A. Maldonado^{1,2}, M. de la L. Olvera^{1,2}

¹Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, México. C.P.07360

²Departamento de Ingeniería Eléctrica-Sección de Electrónica del Estado Sólido, CINVESTAV-IPN, México. C.P.07360

Abstract—In this work, zinc oxide (ZnO) thin films were deposited on glass substrates by the ultrasonic spray pyrolysis technique, USP, the starting precursor (zinc acetylacetonate) was milled by planetary ball milling. The milling conditions were, 60 minutes and milling speed ranging from 300 to 600 rpm. The ball to power ratio was 7:1 in a tungsten carbide vessel. For depositing the ZnO thin films, a 0.2 M starting solution was prepared by dissolving the milled precursor in a mix of methanol, water, and acetic acid. Films were deposited at 400 and 450 °C with a time deposition of 6 minutes. These films were tested for measure the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) dye under UV light irradiation. The effect of milling speed of the zinc precursor on the photocatalytic degradation has been studied in this work. Both Zn precursor powders and ZnO thin films were characterized by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Thin films deposited at 400°C from a precursor milled at 300 rpm presented the maximum catalytic degradation, around 99%, after being exposed to UV radiation during 5 hr.

Keywords: Zinc oxide; mechanical milling; photocatalysis.

I. INTRODUCTION

Photocatalysis is a promising technique for environmental detoxification. ZnO, with a band gap energy (3.2 eV), has attracted much attention for different photocatalytic applications, such as the degradation of various pollutants. The high photosensitivity of the ZnO makes possible its application in this field. Many different methods have been used to synthesize ZnO such as sputtering [1], sol-gel [2], electrodeposition [3], spray pyrolysis [4], etc. In order to obtain different structures, as nanobelts, nanospheres, nanorings, [7], nanosheets, nanoparticles, thin films [5-7] etc.

Regarding to mechanical milling, this is an efficient and simple method used for the preparation of nano-crystalline particles and amorphous material [8]. Physical and chemical transformations can take place, depending on milling conditions and nature of raw materials; the mechanochemical reactions can be classified into two categories; the first are presented during the mechanical activation process, and the second during the subsequent thermal treatment [9]. Some important variables in milling process are milling time, milling speed, temperature, milling atmosphere (wet or dry) [10, 11], filled level of the ball milling vessels, etc.

In general, it has been shown that the mechanical activation modifies the crystal structure, increases the density of defects,

improves the diffusivity of the reactants, increases the nucleation sites, and consequently favors the formation of compounds at low temperatures [12].

Additionally, it has been reported that the vessel and balls material influences on the manufacture of compounds, leading to a reduction of the synthesis temperature [13]. It has been reported that using balls and vessels made from tungsten carbide, the manufacture of MoSi₂ can be decreased in 200 °C as compared with the use of steel and zirconia balls and vessels; this result is associated to the lower impact energy of steel and zirconia balls and vessels. Additionally, steel and zirconia produced a higher contamination of processed materials.

In this work, we are stating the following hypothesis: a way of improving the photocatalytic properties of the ZnO films deposited by USP is by mechanical activation of the precursors, carried out by a high energy ball milling process. In this respect, the effect of the milling conditions of the ZnO precursor (zinc acetylacetonate) on the ZnO thin films properties and the photocatalytic degradation of methylene blue, was studied.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Milling of Zn precursor

The milling process of the ZnO precursor (zinc acetylacetonate) was performed in a Fritsch Pulverisette 7 planetary ball mill, using a rotation speed ranging from 300 to 600 rpm. The material of balls and vessel was tungsten carbide, with a constant 7:1 ball-to-powder weight ratio, and a milling time of 60 min.

2.2. Film Preparation

The ZnO thin films were deposited from a 0.2 M starting solution prepared from unmilled and milled precursors dissolved in a mix of methanol, water, and acetic acid. The films deposition was carried out in a home-made system, based on a commercial humidifier that works at a constant frequency of 30 KHz, adapted for atomizing the starting solutions. A molten tin bath was used for substrate heating; the temperature of the bath is electronically controlled and monitored by a K-type thermocouple. The deposition time was of 6 minutes, and the substrate temperatures were, 400 and 450 °C. Gas nitrogen was used as carrier gas.

2.3. Characterization

The morphology of unmilled and milled Zn precursors, and ZnO thin films were examined by using a scanning electron microscope (HRSEM- AURIGA) operating at a voltage of 20 kV. The structural identification was carried out using an X-ray diffractometer (XRD, X'Pert Pro PANalytical system,) with CuK α radiation with a wavelength (λ) of 0.15406 nm. Thickness films were around 200 nm, which were measured from profilometry with a KLA-P15 talystep. Finally, the photocatalytic activity of the ZnO thin films was tested by the degradation of methylene blue (MB) in an aqueous solution. This characterization consisted of immersing the ZnO thin films into a quartz cell containing 3 ml of 2.5×10^{-5} M of MB, and then irradiated with an UV lamp (G15T8 germicidal 15 W with major emission at 254 nm) located at 4 cm from the cell. The irradiation was kept during 5 hours; nevertheless the sample were taken away every hour in order to measure optical absorbance of the MB solution, measured at 664 nm using an UV-VIS Spectrophotometer, for estimating the residual concentration of MB. Table 1 reports the used milling conditions of the Zn precursor. Table 2 reports the deposition conditions of ZnO thin films by the USP technique.

SAMPLE	MILLING SPEED
M0	Unmilled
M1	300
M2	400
M3	500
M4	600

Table 1. Milling conditions of the zinc precursor, zinc acetylacetonate.

SAMPLE	MILLING SPEED	DEPOSITION TEMPERATURE (°C)
a	0	400
b	0	450
c	300	400
d	300	450

Table 2. Deposition conditions of ZnO thin films by the USP technique.

III. RESULTS

IIIa. Structural Characterization

X-rays diffraction patterns of unmilled and milled precursors are showed in fig 1. It can be observed that similar spectra are presented in all films, indicating that milling process does not produce new phases. Any peak presented in the spectra was identified due to the lack of respective cards.

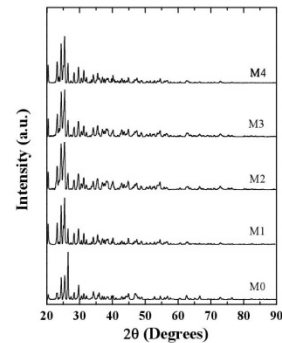


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of milled powders at different milling speeds, 0, 300, 400, 500, and 600 rpm; for M0, M1, M2, M3, and M4 samples, respectively.

Fig. 2 shows XRD patterns of ZnO thin films deposited at 400 and 450°C from unmilled and milled precursors at 300 rpm during 60 minutes. All ZnO thin films show a crystalline hexagonal wurtzite phase with a preferred growth along the (002) plane. Four main diffraction peaks were observed, namely, (002), (011), (012) and (113). Sample c and d presents peaks with higher intensity; this result can be associated to the quality film.

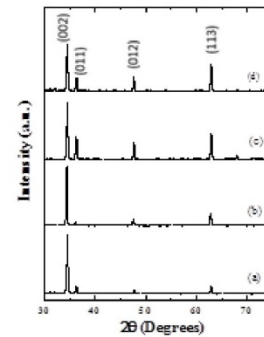


Figure 2. X-ray diffraction spectra of ZnO thin films deposited at two different substrate temperatures by ultrasonic spray, from unmilled and milled precursors. (a) unmilled precursor, 400 °C; (b) unmilled precursor, 450 °C; (c) milled precursor, 400 °C; (d) milled precursor, 450 °C.

IIIb. Morphological Characterization of precursor powders

Figure 3, shows the morphology of precursor (zinc acetylacetonate) powders milled at different speeds. The powders exhibit a structure of fine fibers at low milling speed,

whereas for the highest speed, 600 rpm, the structure of samples changes to a like-sponge past.

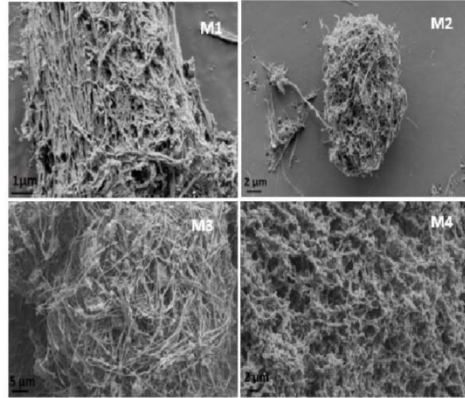


Figure 3: SEM micrographs of milled powders at different milling speeds, 300 (M1), 400 (M2), 500 (M3), and 600 (M4) rpm.

ZnO thin films

IVa. Morphological Characterization of ZnO thin Films

The SEM micrographs of the ZnO thin films (figure 4) indicate that surface particles of film deposited from unmilled precursor are uniform and flat, presenting a regular size hexagonal-shaped grains; whereas films processed from milled precursor present surface particles with helicoidal growth of hexagonal-shaped particles or grains. We expect this morphology will increase the surface area, which in turn could improve the photocatalytic response. Our morphological results are similar to reported by Smith et al. [14].

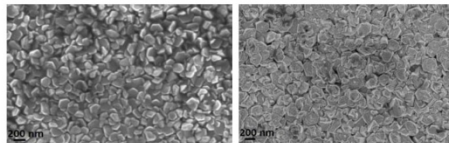
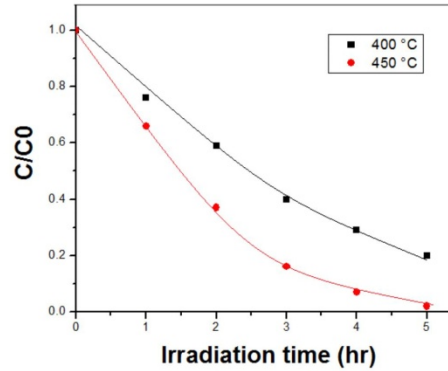


Figure 4: SEM micrographs of ZnO thin films deposited at 400°C from unmilled (a), and milled precursor (b).

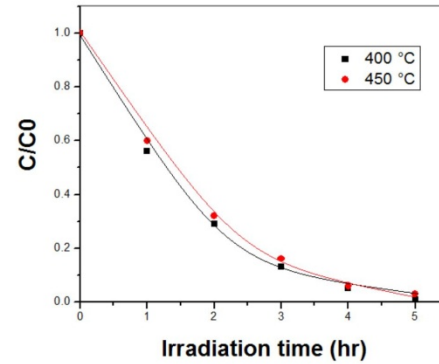
IVb. Photocatalysis

Figure 5, shows the photocatalytic response of ZnO thin films deposited from unmilled and milled precursors. It can be seen that ZnO thin films deposited from the unmilled precursor has a better photocatalytic response at a deposition temperature of 450°C, reaching 100% of degradation in five hours, whereas ZnO film deposited at 400°C presented only 80% in the same

exposure time. Films deposited from milled precursor presented a total degradation after five hours, irrespective of deposition temperature. That means, milling process favors the photocatalytic response, under a methylene blue environment, of ultrasonically sprayed ZnO thin films.



(a)



(b)

Figure 5: Evolution of C/C₀ as a function of irradiation time of ZnO thin films deposited at 400°C; (a) from unmilled precursor, and (b) milled precursor at 300 rpm.

V. CONCLUSIONS

ZnO thin films have been deposited on glass substrates by the ultrasonic spray technique for testing their photocatalytic properties in a 2.5×10^{-5} M methylene blue solution. The influence of the milling precursor and films deposition temperature on the structural, morphological, and photocatalytic response, was investigated. It was obtained that, milling process,

performed to the precursor, presented an evident effect on the photocatalytic properties of ultrasonically sprayed ZnO thin films, reaching a total degradation of the testing solution after five hours, irrespective of the deposition temperature. However, in ZnO films deposited from unmilled powders the effect of the deposition temperature is important, since films deposited at 450°C presented a higher degradation, in the order of 20%, as compared with those deposited at 400°C. This work demonstrates that methylene blue dye could be successfully decolorized by using ZnO thin films.

ACKNOWLEDGMENT

Advanced Laboratory of Electronics Nanoscopy (LANE) from CINVESTAV (SEM analysis), A. Palafox (technical support), and A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization). And finally we acknowledge the financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) through the project 166601.

REFERENCES

- [1] S. Ghosh, P. Srivastava, B. Pandey, M. Saurav, P. Bharadwaj, D.K. Avasthi, D
- [2] Y. Natsume, H. Sakata, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 170.
- [3] P.V. Radovanovic, D.R. Gamelin, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 157202.
- [4] N.L. Tarwal, P.S. Patil, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 7451.
- [5] Hughes WL, Wang ZL (2004) J Am Chem Soc 126:6703–6709
- [6] Li ZQ, Xie Y, Xiong YJ, Zhang R (2003) New J Chem 10:1518
- [7] Zhai QZ, Hu WH, Huang BL, Wang CY (2012) J Sol-Gel Sci Technol 63:435–444
- [8] B. Kieback, H. Kubsch, A. Bunke, Synthesis and properties of nanocrystalline compounds prepared by high-energy milling, J. Phys. IV 3 (1993) 1425–1428).
- [9] Effect of high energy ball milling on the reduction of nickel oxide by zinc Powder N. Setoudeh, M.H. Paydar, M. Sajjadnejad. Journal of Alloys and Compounds 623(2015) 117-120.
- [10] Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC–Co composites Stephen A. Hewitt, Kevin A. Kibble; Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27(2009) 937-948.
- [11] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, Mechanical alloying of the Fe–Zr system: correlation between input energy and end products, IINuovoCimento13(1991)456–476.
- [12] The effects of mechanical activation energy on the solid-state synthesis process of BiFeO₃ M. Ahmadzadeh, A. Ataie, E. Mostafavi Journal of Alloys and Compounds 622 (2015) 548–556
- [13] Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 2069–2077 Effect of milling energy on mechanical activation of (Mo + Si₃N₄) powders during the synthesis of Si₃N₄–MoSi₂ *in situ* composites Sheela Singh, M.M. Godkhindi, R.V. Krishnarao, B.S. Murty.
- [14] Letter_ Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl, Agnes Smith, Rafael Rodriguez-Clemente, Thin Solid Films 345 (1999) 192-196

Effect of precursor concentration in the starting solution on the photocatalytic activity of ZnO thin films

V. Mata¹, A. Maldonado^{1,2}, M. de la L. Olvera^{1,2}

¹Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, México, C.P.07360

²Departamento de Ingeniería Eléctrica-Sección de Electrónica del Estado Sólido, CINVESTAV-IPN, México, C.P.07360

Abstract— Undoped zinc oxide, ZnO, thin films were deposited on sodalcalc glass substrates by the ultrasonic spray pyrolysis technique, starting from zinc acetylacetonate as Zn precursor. Molar concentrations, varying in the 0.05-0.2M interval, were used. The ZnO thin films were deposited at different substrate temperatures, 375, 400, and 450°C. The photocatalytic characterization of ZnO thin films was performed by testing the degradation of an aqueous solution containing methylene blue (MB), at a concentration of 2.5×10^{-5} M, under UV irradiation, (15W Germicidal-UV lamp) for periods from 1 to 5 h. Absorbance of the solutions was measured by an UV-visible spectrophotometer at a wavelength of 664 nm. The variation of concentration of MB as a function of the irradiation time was calculated from the absorbance versus concentration calibrated curve. All films were characterized by XRD (X-ray diffraction), and ultraviolet-visible spectrophotometry. The XRD patterns confirmed the hexagonal wurtzite structure of the deposited ZnO films.

Keywords: Zinc oxide; AOT; Bleaching; methylene blue.

I. INTRODUCTION

Environmental pollution is one of the major problems of the modern world caused by the demanding of textile industry due to dye-containing wastewater (10,000 different textile dyes with an estimated annual production of 7×10^5 metric tons are commercially available worldwide) [1-3].

Conventional water treatment generally involves a combination of coagulation, sedimentation and filtration. However, these methods only transfer dyes from the liquid to the solid-phase, requiring subsequent treatments and creating secondary pollution [4].

In recent years, photocatalytic oxidation processes with ultraviolet (UV) radiation and semiconductor photocatalyst like titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) have gained immense research interest as an effective wastewater purification method because of its efficacy in decomposing and mineralizing the hazardous organic pollutants [5]. In addition, in this process there is opportunity of utilizing the solar UV and visible spectrum coming from the solar spectrum.

Even though TiO_2 has proved to be an excellent photocatalyst, there has been also interest in the search of alternative materials. Lately, has attracted interest the use of ZnO in different form, such as powders [6-9], nanoparticles [10-12], nanoplatelets [13], and thin films [14-17] as photocatalyst in the degradation of contaminants in water.

It has been demonstrated that the photoactivity of a catalyst is influenced by the degree of crystallinity, shape and size of the particle, its phase composition, surface area, porosity, and band gap [18]. These characteristics can be controlled from the deposition conditions and technique. In the chemical spray pyrolysis technique, solution composition and substrate temperature command these characteristics in a simple way. In this study ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray pyrolysis at different molar concentrations of the precursor solution and substrate temperature in order to test the decolorization performance of an aqueous solution of methylene blue among different films deposited at different conditions.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Ultrasonic spray pyrolysis technique was used to deposit ZnO thin films on glass substrates varying molarities of precursor solution. The spray solution was prepared by dissolving zinc acetylacetonate in a mix of methanol, water, and acetic acid. The concentration of the precursor solution is varied from 0.05 to 0.2M. The deposition was performed at different substrate temperature, namely, 375, 400, and 450 °C. Deposition time was of ten minutes, giving rise to films with a thickness around 500 nm.

The film morphology was examined by using a scanning electron microscope (HRSEM-AURIGA). The structural analysis of the ZnO thin films has been examined using a PANalytical X-ray diffractometer using the $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. The optical properties of ZnO thin films were measured using a 2000PC-Shimadzu UV-Vis spectrophotometer in the 300–900 nm spectral range.

Methylene blue (MB) was used as indicator to evaluate the photocatalytic degradation of the ZnO thin films. Based on the Beer-Lambert law [19], variation in the MB concentration will be proportional to the intensity of the measured spectrum. The ZnO thin films were placed into a quartz cuvette containing 3 ml of MB solution concentrated at 2×10^{-5} M and they were then irradiated with an UV lamp (15 W, G15T8). After irradiating for 1, 2, 3, 4, and 5 h, the residual MB was determined by an UV-Vis spectrophotometer.

III. RESULTS

IIIa. Structural Characterization

Fig. 1 shows XRD patterns of ZnO thin films deposited at 375°C from the 0.05, 0.1, and 0.2 M solutions. The X-ray spectra indicate that all the films show a crystalline hexagonal wurtzite phase, where the (002) diffraction peak was observed as the highest, indicating the preferred growth along the (002) plane. The average crystallite sizes were estimated by using the Scherrer's equation (1).

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Where d_{hkl} is the average crystallite size (nm), λ is the wavelength of Cu-K α radiation (0.154 nm), θ is the Bragg's angle of diffraction, β is the full-width at half maximum intensity of the peak in radians, and k is a constant usually taken as ~ 0.9 . The crystallite size of the thin films was found to be in the order of 33 nm. Generally, the smaller particle size the higher photocatalytic activity. However, according to our results, with the same particle size presented, one can conclude that, the surface morphology plays an important role and presents a higher effect on the photocatalytic activity.

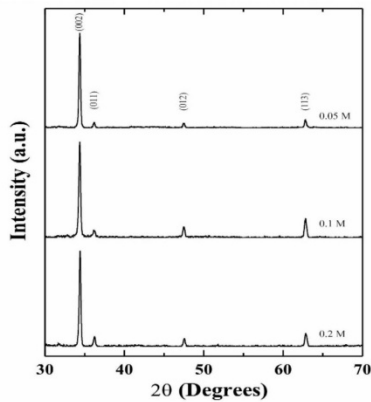


Fig. 1. X-ray spectra of ZnO thin films deposited at 375 °C from different starting solutions. (a) 0.05M, (b) 0.1M, (c) 0.2M.

IIIb. Optical Characterization

Fig. 2 shows the optical transmission spectra of the ZnO thin films deposited at 375 °C from starting solutions with different molar concentration. The films show an average optical transmission around 70% in the visible range. The band gap energy, E_g , values of the films were obtained from the transmittance spectra. The E_g values for a direct band gap material were calculated from the plot $(d\ln T)^2$ versus $(h\nu)$ by extrapolating the linear portion of the curves where they intercept the photon energy axis, $h\nu$ [20] (see inset in Fig. 2). The estimated E_g values remain almost unchanged, ~ 3.22 eV, for all the ZnO thin films.

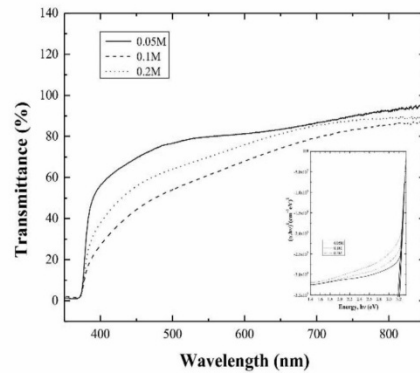


Fig. 2. Transmittance spectra of undoped ZnO thin films deposited at 375°C from starting solutions with different molar concentrations. (a) 0.05M, (b) 0.1M, and (c) 0.2M. Inset shows the band gap calculation.

IIIc. Morphological Characterization

The ZnO films exhibit a surface morphology consisting of grains with similar sizes, whereas the morphologies showed a dependency on the molarity magnitudes of the starting solutions. SEM images of samples deposited at 375 °C from 0.05 M, 0.1M y 0.2 M solutions are reported in Fig. 3. Film deposited from the 0.05 M solution shows a surface covered by grains with smaller size as compared with films deposited from 0.1 and 0.2 M concentrations; in the following section it will be showed that ZnO film deposited from the 0.05 M solution presents the best photocatalytic activity, associated to the increasing in the surface area. Morphology presented in Fig. 3b, corresponding to films grown from the 0.1 M solution agree well with those reported by Smith et al. [21], who has established the formation of screw dislocations during the growth of hexagonal-shaped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique. The most compact film surface was that deposited from a 0.2 M solution, as it can be

evidenced from Fig. 3c. However, further work based on Transmission Electronic Microscopy (TEM) it is necessary in order to clarify the defects type in the ZnO thin films. This work is in due course.

III d. Photocatalysis

The photodegradation response of MB dye was studied as a function of the UV irradiation. Blank experiments were conducted in MB without film catalyst in order to have a reference value. The concentration ratio (C/C_0) is calculated to evaluate the dye degradation at different exposure time (Fig. 4).

In these plots it can be seen that, ZnO thin films deposited from the 0.05 M solution show a higher photocatalytic activity than those deposited from higher molar concentrations, 0.1 and 0.2 M, irrespective of the deposition temperature. ZnO film with the best photocatalytic activity corresponded to films deposited at 375°C, since these degraded nearly 98% of the MB in a period of 3 h. Nevertheless, in films deposited from starting solutions more concentrated, 0.1 and 0.2M, the higher deposition temperature the higher catalytic response.

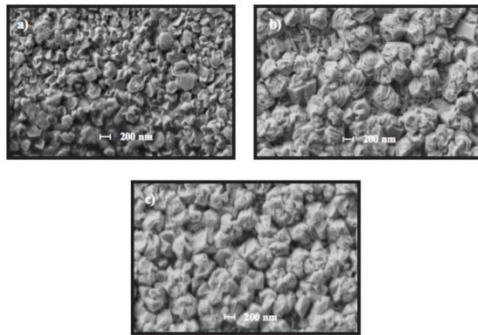


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO thin films deposited at 375°C. (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, and (c) 0.2 M.

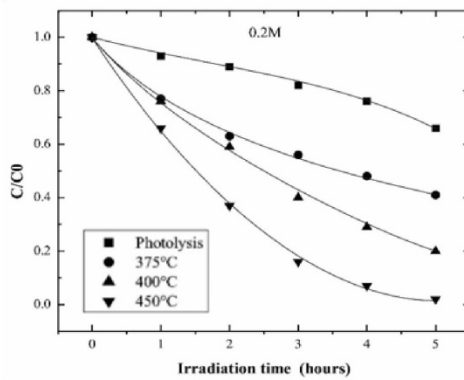
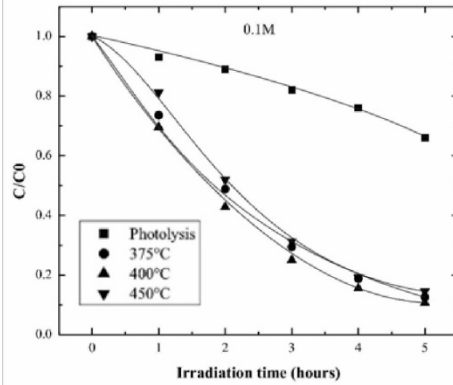
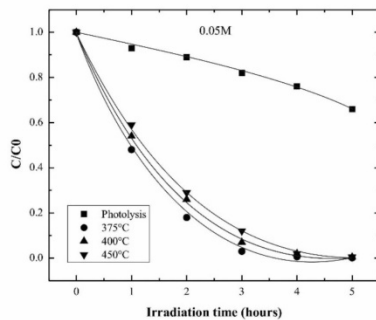


Fig. 4. Relationship between C/C_0 and irradiation time for ZnO films. a) 0.05 M, b) 0.1 M, and c) 0.2 M.

IV. CONCLUSIONS

Undoped ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray pyrolysis. All samples show a hexagonal wurtzite structure with the (002) as preferred orientation, whereas their morphologies depend on the molar concentration of the precursor solutions. The estimated band gap energies were around 3.22 eV.

From preliminary results presented in this work it can be concluded that MB dye could be successfully decolorized by using undoped ZnO thin films. Films deposited from a 0.05 M solution at 375°C presented the smallest particle size, and consequently presented the highest activity, around 98%, for an exposure time in UV illumination of 3 h.

ACKNOWLEDGMENT

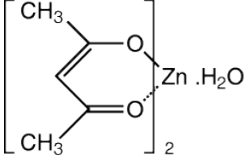
Advanced Laboratory of Electronics Nanoscopy (LANE) from CINVESTAV (SEM analysis), M. A. Luna-Arias, A. Palafox (technical support), and A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization). And finally we acknowledge the financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) through the project 166601.

REFERENCES

- [1] A. Baban, A. Yediler, N. K. Ciliz, Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes. *Clean*, vol. 38, N.1, pp 84-87. (2010).
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, vol.77, pp.247-255
- [3] P. A. Soloman, C. A. Basha, V. Ramamurthi, K. Koteeswaran, N. Balasubramanian, Electrochemical degradation of Remazol Black B dye effluent. *Clean, Vol.37*, No.11, pp.889-900 (2009).
- [4] K. Tanak, K. Padermpole, T. Hisanaga, *Water Res.* 34 (2000) 327-333.
- [5] K.Mondal, A.Sharma., *Nanoscienceand techonoly for Mankind 2014*, chapter 5, publisher: the National Academy of Sciences India (NASI) pp. 36-72.
- [6] B. Dindar, S. Ic, li., *J. Photochem. Photobiol. A* 140 (2001) 263-268.
- [7] D. Li, H. Haneda, *Chemosphere* 51 (2003) 129-137.
- [8] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 317-322.
- [9] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581-590.
- [10] C. Hariharan, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 55-61.
- [11] K.G. Kanade, B.B. Kale, J.-O. Baeg, S.M. Lee, C.W. Lee, S.-J. Moon, H. Chang, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 98-104.
- [12] R. Ullah, J. Dutta, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 194-200.
- [13] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* 110
- [14] A. A. Aal, S.A. Mahmoud, A. K. Aboul-Gheit, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2000) 831-835.
- [15] B. Pal, M. Sharon, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 82-87.
- [16] J. L. Yang, S. J. An, W. I. Park, G. C. Yi, W. Choi, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1661-1664.
- [17] M. Shahjahan, M. K. R. Khan, M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 27 (4) (2009) 885-888.
- [18] Talebian, N. "Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue", *Thin Solid Films*, 2010.
- [19] H. Yoneyama, Y. Toyoguchi, H. Tamur, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972), p. 3460
- [20] Chul-Hwan Choi, Seon-Hyo Kim Effects of post-annealing temperature on structural, optical, and electrical properties of ZnO and Zn_{1-x}Mg_xO films by reactive RF magnetron sputtering *Journal of Crystal Growth*, 2005
- [21] Letter Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl, Agnes Smith, Rafael Rodriguez-Clemente, *Thin Solid Films* 345 (1999) 192-196

Anexo 3.

Reactivo usado en este trabajo

Zinc 2,4-pentanedionate monohydrate Alfa Aesar		
Número CAS	14369-15-6	
Fórmula	$C_{10}H_{14}O_4Zn \cdot H_2O$	
Peso	281.60	
Solubilidad	Soluble en alcohol, ligeramente soluble en agua	
Forma	Cristalino	
Temperatura de ebullición	136-138° dec	

Equipo usado

Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 PREMIUM LINE		
Principio de trabajo	Fuerza de impacto	
Número de contenedores	2	
Material del contenedor	Carburo de tungsteno	
Material de las bolas	Carburo de tungsteno	
Capacidad del contenedor	80 ml	
Diámetro de las bolas	1 cm	