

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

Fabricación de un fotocatalizador TiO_2/ZnO anclado sobre nanotubos de carbono
verticalmente alineados

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Oscar Arturo Romo Jimenez

Ensenada, Baja California, México
2018

Tesis defendida por
Oscar Arturo Romo Jimenez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Codirector de tesis

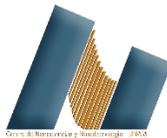
Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis

Dr. José Manuel Romo Herrera

Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández

Dr. Javier Alonso López Medina

Dr. Luis Antonio Ríos Osuna



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Oscar Arturo Romo Jimenez © 2018

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta Oscar Arturo Romo Jimenez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias

Fabricación de un fotocatalizador TiO₂/ZnO anclado sobre nanotubos de carbono verticalmente alineados

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Codirector de tesis

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis

Los colorantes azoicos desechados por industrias como la textil, alimenticia y cosmética representan un grave problema en la contaminación del medio ambiente debido a su baja biodegradabilidad. Se han desarrollado una gran variedad de métodos biológicos y fisicoquímicos para el tratamiento de aguas residuales, de los cuales, el uso de catalizadores que absorben luz para la degradación de las estructuras cromóforas de los colorantes (fotocatálisis), representa un método económico, ecológico y eficaz. En este trabajo se diseñó y fabricó un dispositivo fotocatalizador conformado por N-MWCNTs verticalmente alineados sobre cuarzo recubiertos con TiO₂ y ZnO para la eliminación del colorante amaranto, utilizando las técnicas de CVD y ALD. Primeramente, se construyó y caracterizó un sistema de rocío pirrolítico ultrasónico para la síntesis de N-MWCNTs. En los estudios realizados por microscopía electrónica de transmisión y de barrido de los N-MWCNTs sintetizados, se encontró que las propiedades morfológicas como el diámetro y la longitud pueden ser controladas mediante los parámetros de síntesis como el flujo de gas de arrastre y la temperatura de crecimiento, donde, se encontró que, al aumentar la temperatura de síntesis, el diámetro de los nanotubos incrementa. Así mismo, se observó, mediante un estudio por XPS, que los átomos de nitrógeno incrustados en las redes gráficas se encontraban preferencialmente en forma pirrolítica y sustitucional. Posteriormente, los N-MWCNTs se recubrieron con una combinación de TiO₂ y ZnO, mediante la técnica de ALD. Se encontró, que los nanotubos presentaban un recubrimiento uniforme y conformal, sin embargo, se localizaron zonas de N-MWCNTs sin recubrir, sugiriéndonos, que sólo se recubrió la parte superior de los nanotubos. Las pruebas fotocatalíticas de los dispositivos fabricados mostraron que los óxidos por separado presentaban una mejor degradación de amaranto en comparación con la combinación de estos. El dispositivo desarrollado en este trabajo puede optimizar una de las etapas del proceso de remediación de aguas contaminadas con amaranto, mediante una práctica manipulación del material fotocatalítico, debido a que el fotocatalizador se encuentra soportado en N-MWCNTs alineados sobre cuarzo.

Palabras clave: Fotocatálisis, N-MWCNTs, ALD, CVD, TiO₂/ZnO

Abstract of the thesis presented by Oscar Arturo Romo Jimenez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience with orientation

Fabrication of a TiO₂/ZnO photocatalyst anchored on vertically aligned carbon nanotubes

Abstract approved by:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Thesis Co-director

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Thesis Co-director

Organic azo dyes are among the most common persistent organic pollutants, directly emitted to the environment by industries such as the textile, food and cosmetic industries. A great variety of biological and physicochemical methods have been developed for the treatment of wastewater, of which, photocatalysis represents an economic, ecological and effective method to destroy the chromophore structures of the dyes. In this work we designed and manufactured a photocatalyst device formed by vertically aligned N-MWCNTs on quartz coated with TiO₂ and ZnO for the elimination of the amaranth dye, using the techniques of CVD and ALD. First, an ultrasonic pyrolytic spray system was constructed and characterized for the synthesis of N-MWCNTs. In the studies carried out by transmission and scanning electron microscopy of the synthesized N-MWCNTs, it was found that the morphological properties such as diameter and length can be controlled by the synthesis parameters such as the gas flow and the temperature of growth, where, it was found that, as the synthesis temperature increases, the diameter of the nanotubes increases. Also, it was observed, by means of a study by XPS, that the nitrogen atoms embedded in the graphitic networks were preferentially in pyrrolytic and substitutional form. Subsequently, the N-MWCNTs were coated with a combination of TiO₂ and ZnO, by the ALD technique. It was found that the nanotubes had a uniform and conformal coating, however, areas of uncoated N-MWCNTs were located, suggesting that only the upper part of the nanotubes was coated. Photocatalytic tests of the manufactured devices showed that the oxides separately had a better degradation of amaranth compared to the combination of these. The device developed in this work can optimize one of the stages of the process of remediation of water contaminated with amaranth, through a practical manipulation of the photocatalytic material, because the photocatalyst is supported in N-MWCNTs aligned on quartz.

Keywords: Photocatalysis, N-MWCNTs, ALD, CVD, TiO₂/ZnO

Dedicatoria

A mi familia.

Agradecimientos

Al posgrado en Nanociencias.

Al Centro de Nanotecnología y Nanociencias por sus instalaciones.

A CONACYT por su apoyo económico.

A CICESE por su apoyo.

Al Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez por su constante apoyo durante todo el del desarrollo de la Tesis.

Al Dr. Hugo Tiznado Vázquez por sus excelentes recomendaciones durante el desarrollo de la tesis tanto en la parte práctica como en la teórica.

Al Dr. José Manuel Romo Herrera por su apoyo en la construcción y caracterización del sistema para las síntesis de nanotubos de carbono.

A Luis Arce-Saldaña por su apoyo en la optimización del sistema de síntesis de nanotubos de carbono.

A los sinodales por sus recomendaciones para mejorar el trabajo.

A David Domínguez por su apoyo en la parte técnica.

A mis compañeros de laboratorio.

A los proyectos de investigación DGAPA-UNAM: PAPIIT IA103117, IA101018, IT100314, IN107715, IN110018, IN112117 y PAPIIME PE100318 y PE101317

Al proyecto FORDECyT: 272894

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Justificación.....	11
1.3 Hipótesis.....	11
1.4 Objetivos.....	12
1.4.1 Objetivo general.....	12
1.4.2. Objetivos específicos.....	12
Capítulo 2. Metodología.....	13
2.1 Síntesis de nanotubos de carbono verticalmente alineados.....	13
2.2 Recubrimiento de nanotubos de carbono verticalmente alineados con una bicapa de TiO ₂ /ZnO ...	14
2.3 Tratamiento térmico.....	16
2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X.....	16
2.5 Espectroscopia Raman.....	16
2.6 Microscopio electrónico de transmisión.....	16
2.7 Microscopio electrónico de barrido.....	17
2.8 Difracción de rayos-X.....	17
2.9 Eliminación de la plantilla de carbono.....	17
2.10 Actividad fotocatalítica.....	18
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	19
3.1 Síntesis de N-MWCNTs alineados verticalmente sobre cuarzo.....	19
3.3 Microscopio electrónico de barrido.....	20
3.2 Microscopio electrónico de transmisión.....	24
3.4 Espectroscopia raman.....	27

3.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X	29
3.6 Recubrimiento de los N-MWCNTs con TiO ₂ y ZnO	32
3.7 Difracción de rayos-X	33
3.8. Microscopia electrónica de transmisión de nanotubos de carbono recubiertos	34
3.8 Eliminación de la plantilla	37
3.8 Fotocatálisis.....	40
3.8.1 Mecanismo Fotocatalítico	40
3.8.2 Degradación de Amaranto	42
Capítulo 4. Conclusiones	47
Literatura citada	50
Anexos	54

Lista de figuras

Figura 1. Contaminación del colorante amaranto.	1
Figura 2. Esquema de los pasos para completar un ciclo de ALD.	5
Figura 3. Imágenes de microscopia electrónica de transmisión del recubrimiento con 20 ciclos ALD de TiO ₂ en nanotubos funcionalizados con diferentes grupos químicos (Dominguez et al., 2017).	6
Figura 4. (a) Imagen por SEM de N-MWCNTs alineados sobre un sustrato plano y (b) Imagen de TEM de N-MWCNTs recubiertos con 200 ciclos de TiO ₂ por ALD (Acauan, Dias, Pereira, Horowitz, & Bergmann, 2016).	8
Figura 5. Alineación de bandas de TiO ₂ /ZnO con 0.7 nm de ZnO (Shen et al., 2014).	9
Figura 6. Nanotubos de TiO ₂ decorados con ZnO (Xiao et al., 2014).	10
Figura 7. ZnO recubierto con diferentes espesores de TiO ₂ : a) 37 nm, b) 58 nm, c) 87 nm (Vasilaki, Vamvakaki, & Katsarakis, 2018).	10
Figura 8. Graficas comparativas de la actividad fotocatalitica de las estructuras sintetizadas.	11
Figura 9. Representación esquemática del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico.	13
Figura 10. Esquema del reactor de ALD del sistema Beneq TF-200.	15
Figura 11. Esquema del crecimiento de nanotubos de carbono de pared múltiple.	20
Figura 12. Sustratos de cuarzo antes y después de la síntesis.	20
Figura 13. Imágenes de los N-MWCNTs sintetizados a 775°C con flujos de: a) 0.3 L·min ⁻¹ b) 0.5 L·min ⁻¹ c) 0.8 L·min ⁻¹	21
Figura 14. Imágenes de los N-MWCNTs sintetizados a 800°C con flujos de: a) 0.3 L·min ⁻¹ b) 0.5 L·min ⁻¹ c) 0.8 L·min ⁻¹	22
Figura 15. Imágenes de los N-MWCNTs sintetizados a 825°C con flujos de: a) 0.3 L·min ⁻¹ b) 0.5 L·min ⁻¹ c) 0.8 L·min ⁻¹	23
Figura 16. Esquema de los Tapetes de N-MWCNTs verticalmente alineados sobre un sustrato.	23
Figura 17. TEM de nanotubos de carbono sintetizados a 775°C (a, b y c), 800°C (d, h e i) y 825°C (g, h e i) variando los flujos de gas de arrastre.	25
Figura 18. Espectros de raman de nanotubos de carbono crecidos a diferentes temperaturas y flujos.	28
Figura 19. Especies de nitrógeno presentes en la red gráfica de nanotubos de carbono. A) Piridinico, B) Pirrolitico, C) Sustitucional, D) Piridinico Oxidado.	30
Figura 20. Ventanas de alta resolución de XPS de: a) nitrógeno, b) oxígeno y c) carbón.	31

Figura 21. Difracción de rayos-X de los N-MWCNTs recubiertos con TiO ₂ y ZnO.....	34
Figura 22. Imágenes obtenidas por TEM de las muestras recubiertas con 342 ciclos de TiO ₂ (a y b) y 160 ciclos de ZnO (c y d).....	35
Figura 23. Imágenes obtenidas por TEM de las muestras recubiertas con 342 y 54 ciclos de TiO ₂ y ZnO (a y b) y 342 y 107 ciclos de TiO ₂ y ZnO (c y d).....	36
Figura 24. Esquema del tipo de recubrimiento sugerido.....	37
Figura 25. Muestra de nanotubos recubiertos antes y después de la eliminación del carbón.	38
Figura 26. Imágenes obtenidas por TEM de la muestra de TiO ₂ con 342 ciclos después de la eliminación de la plantilla.	39
Figura 27. Mecanismo fotocatalítico de la combinación de ZnO con TiO ₂ (Zheng et al., 2015).	41
Figura 28. Molécula del colorante de Amaranto.	42
Figura 29. Evolución del espectro de absorbancia de Amaranto con respecto al tiempo en presencia de los dispositivos sintetizados.....	43
Figura 30. Graficas obtenidas tras la degradación del colorante en los N-MWCNTs recubiertos.....	44
Figura 31. Graficas obtenidas tras la degradación del colorante sobre los testigos de silicio.	45
Figura 32. Esquema del mecanismo de la generación de la zona de agotamiento.	46
Figura 33. Graficas de las distribuciones de diámetro de los M-MWCNTs a diferentes condiciones de síntesis.....	54

Lista de tablas

Tabla 1. Ciclos realizados sobre cada muestra de nanotubos alineados.....	15
Tabla 2. Sumario de las propiedades morfológicas de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.	26
Tabla 3. Razón de las intensidades de las bandas D y G de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno	29
Tabla 4. Espesores depositados sobre los testigos de silicio.	33

Capítulo 1. Introducción

Los colorantes azoicos orgánicos se encuentran entre los contaminantes orgánicos persistentes más comunes, emitidos directamente al medio ambiente por industrias como la textil, de cuero, alimenticia y cosmética (Pereira & Freire, 2006). En los últimos años se ha establecido que este tipo de colorantes no tratados representan un grave peligro para el medio ambiente. Su estructura aromática compleja, estabilidad y baja biodegradabilidad resultan en su acumulación en cuerpos de aguas naturales causando efectos bioquímicos y morfológicos en los sistemas biológicos (Figura 1). El amaranto (sal trisódica del ácido 1-(4-sulfuro-1-naftilazo)2 naftol-3-6-disulfónico) es uno de esos colorantes azoicos ampliamente utilizados en industrias de alimentos y cosméticas (Ameta, Jain, & Kothari, 2004).



Figura 1.Contaminación del colorante amaranto.

El comité de aditivos alimentarios y contaminantes ha restringido el uso de quince colorantes sintéticos, de los cuales el amaranto es uno de los más tóxicos, mutagénicos y cancerígenos de la naturaleza. Debido a su efecto dañino en los sistemas biológicos, se han propuesto muchos métodos convencionales y biológicos como coagulación, separación de membranas, adsorción, etc., para la eliminación de amaranto en los cuerpos de agua (Naik, Salkar, Majik, & Morajkar, 2017).

Un método que ha resultado ser eficaz e industrialmente escalable para la remediación de las aguas es el método de degradación fotocatalítica. La actividad fotocatalítica de materiales semiconductores y diversos materiales fotoactivos asociados han generado un gran interés debido a su habilidad para convertir eficientemente la energía solar en energía química. Esta característica de dichos materiales genera un gran

potencial para diversas aplicaciones tecnológicamente importantes, tales como la remediación ambiental, la producción de combustible solar, la síntesis orgánica fotocatalítica, etc.

Debido a sus características fisicoquímicas excepcionales, ancha banda de energía prohibida, baja toxicidad, bajo costo, estabilidad química, fotoestabilidad y biocompatibilidad, se ha demostrado que el TiO_2 es uno de los materiales con mayor potencial para ser aplicado como fotocatalizador en la remediación de contaminantes orgánicos en el medio ambiente (Jiang et al., 2018).

El TiO_2 puede encontrarse de manera estable en las fases de anatasa y rutilo. La fase anatasa es la fase preferente para aplicaciones de remediación de agua sobre la del rutilo, ya que presenta mejores propiedades fotocatalíticas debido a su valor de energía prohibida (Eder & Windle, 2008). Uno de los materiales fotocatalizadores utilizado como referente y producido a niveles industriales es el P25, el cual es TiO_2 compuesto por una combinación de fases cristalinas anatasa y rutilo (Jiang et al., 2018). Sin embargo, a pesar de ser un excelente fotocatalizador sus aplicaciones en el medio ambiente están restringidos debido a los problemas que se generan para recuperar las nanopartículas. Una forma de solucionar este problema es fijando las nanopartículas de TiO_2 a un sustrato que funcione de soporte, y facilite de esta manera la recuperación del material fotocatalizador.

En la actualidad los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés) se han estado utilizando como plantillas o soportes para el anclaje de diversas moléculas. Por ejemplo, se ha logrado sintetizar nanotubos de diferentes óxidos metálicos utilizando nanotubos de carbono como plantilla. Este procedimiento consiste en recubrir la plantilla de carbono mediante algún método de depósito, seguido de un proceso de eliminación de la parte orgánica, utilizando métodos químicos o térmicos que no comprometen las propiedades estructurales resultantes (Muñoz-muñoz et al., 2015). La técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) es una técnica basada en reacciones autolimitantes, que permite el recubrimiento de superficies complejas de manera conformal, con un control de espesores a escala de nanómetros (Borbon-Nuñez et al., 2017).

En el presente trabajo se propone utilizar CNTs alineados verticalmente sobre un sustrato de cuarzo como soporte de un material con actividad fotocatalítica. Las ventajas de utilizar este material como soporte son que: (1) se pueden sintetizar mediante la técnica de depósito por reacción de vapores (CVD, por sus siglas en inglés), el cual es un método escalable a niveles industriales (2) Permite aprovechar una alta área superficial debido a su forma cilíndrica (3) permite seleccionar diversos materiales foto catalíticos (Annu, Bhattacharya, Singh, Shukla, & Rhee, 2017).

Como se mencionó anteriormente el TiO_2 en su fase anatasa presenta mejores propiedades para la degradación de moléculas orgánicas. Este material, al ser expuesto a la luz ultravioleta genera pares de electrón-hueco libres, los cuales, mediante la formación de radicales hidroxilo y iones súper óxido en la superficie debido a la excitación de los electrones puede degradar moléculas orgánicas. Sin embargo, la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados limitan su actividad fotocatalítica.

Una de las estrategias, que se han estado investigando en la actualidad, para mitigar este problema es la formación de una heterounión con otro semiconductor de brecha prohibida similar a la del TiO_2 (3.2 eV) (Shen, Wu, & Wang, 2014). Un candidato para hacer esta heterounión es el ZnO , el cual es un semiconductor que presenta propiedades fisicoquímicas similares al TiO_2 , posee una brecha de energía prohibida de 3.4 eV, sin embargo, la banda de valencia y de conducción ligeramente más cargadas. Al combinar TiO_2 con ZnO , en la interface, se genera una compensación de bandas de tipo II (Cheng et al., 2014). La barrera de potencial que se forma de un semiconductor a otro bloquea la recombinación de los pares electrón-hueco mediante el movimiento de los portadores de carga de un semiconductor a otro (Yan, Zou, Gao, & Gao, 2012).

En este trabajo se evaluarán las propiedades fotocatalíticas de la sinergia de estos dos semiconductores para la degradación de amaranto utilizando CNTs alineados verticalmente sobre un sustrato de cuarzo como soporte.

1.1 Antecedentes

Es bien sabido que el carbono existe en forma cristalina y amorfa en diferentes alótropos. Algunos ejemplos de estructuras amorfas son la antracita, carbón bituminoso, turba y lignito. Históricamente, solo dos formas cristalinas del carbón eran conocidas: diamante y grafito. Sin embargo, esto cambio en 1985 con el descubrimiento del C_{60} y el C_{70} así como el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 (Kroto, Heath, O'Brien, Curl, & Smalley, 1985) y (Goate & APP, 1991). Recientemente, el profesor de astrofísica de Manchester, Andre Geim, encontró la existencia de una capa atómica de grafito (grafeno), la cual atrajo mucho interés. El grafeno es conocido por sus interesantes propiedades las cuales pueden ser aplicadas en muchos campos, incluyendo ingeniería electrónica, nanomecánica y computación cuántica.(Shi, Guo, & Bedford, 2015).

Iijima fue el primero en visualizar los nanotubos como hojas de grafeno enrolladas concéntricamente, con una gran cantidad de posibles hélices y quiralidades, en vez de una hoja de grafeno enrollada como un pergamino, como originalmente propuso Bacon. Iijima inicialmente observó solo nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs, por sus siglas en inglés) con un número de capas de 2 a 20, pero en una publicación posterior en 1993, confirmó la existencia de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) (Iijima et. al., 1991) y (Iijima & Ichihashi, 1993).

Existen diversos métodos para la síntesis de nanotubos de carbono, como son: descarga de arco, ablación laser y depósito por reacción de vapores (CVD). Actualmente, el método más aceptado para la síntesis de CNTs, debido a su simplicidad y bajo costo, es el método de depósito por reacción de vapores (CVD, por sus siglas en inglés) (Ren, Zhifeng, Yucheng Lan, 2013). En este método, los nanotubos son producidos sobre un catalizador metálico (típicamente Fe, Co o Ni) mediante la descomposición de una fuente de carbono a temperaturas relativamente altas. Este método tiene muchas ventajas, algunas de ellas son: (1) un producto más puro (2) un crecimiento a temperaturas bajas (550-1000°C) en comparación con otros métodos, permitiendo un proceso más barato y accesible (3) alto rendimiento de nanotubos sintetizados, lo que permite que el método sea escalable a niveles industriales y finalmente (4) crecimiento de CNTs en sustratos con diferentes geometrías, haciendo posible la síntesis de nanotubos alineados verticalmente (Koziol, Boskovic, & Yahya, 2010).

Los nanotubos de carbono, ya sean de paredes simples o de multipared, tienen un alto potencial para usarse como materiales avanzados. Este potencial lo proporciona la combinación inherentemente superior de sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo, su uso como bloques de construcción en nanocompositos y dispositivos nanoelectrónicos aún no se realiza plenamente. Esto, en parte, es debido a la falta de control en la reactividad de las paredes externas del nanotubo (Sumpter et al., 2007). Los nanotubos de carbono usualmente poseen una superficie relativamente inerte por lo que una modificación química en la superficie es necesaria para proporcionar sitios activos para la quimisorción de moléculas. La funcionalización de la superficie de los nanotubos favorece el anclaje de las moléculas, sin embargo, también puede deteriorar las propiedades intrínsecas de los CNTs lo que puede ser perjudicial en el caso de heteroestructuras apiladas para aplicaciones electrónicas (Kalita et al., 2009) y (Marichy & Pinna, 2013).

La funcionalización de la superficie se puede clasificar en: covalentes y no covalentes. La primera es la más utilizada e involucra un tratamiento químico basado en ácidos minerales, por ejemplo, HNO_3 , H_2SO_4 , u otros agentes oxidantes fuertes, tales como O_3 o H_2O_2 . Por otro lado, la funcionalización no covalente está

basada principalmente en fuerzas de Van der Waals, interacciones π - π , enlaces de hidrógeno o fuerzas electrostáticas. La reactividad química de los CNTs también puede ser controlada mediante el dopaje de la pared gráfica durante la síntesis con átomos como boro o nitrógeno (Marichy & Pinna, 2013).

En la actualidad, los CNTs se han estado utilizando como plantillas para generar nanotubos de diversos óxidos metálicos. Se han logrado sintetizar nanotubos de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , SnO_2 , Eu_2O_3 y TiO_2 entre otros mediante el recubrimiento de la plantilla de carbono por algún método de depósito seguido de un tratamiento térmico o químico que elimina la parte orgánica (Muñoz-muñoz et al., 2015).

Un método que permite un recubrimiento conformal y con espesores controlados es la técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés). Una de las ventajas de esta técnica es que permite recubrir superficies con espesores a niveles atómicos en función al número de ciclos del ALD. Esta técnica no depende de la línea de vista, lo que permite alcanzar lugares aislados; por lo tanto, se puede aplicar a casi cualquier tipo de estructuras irregulares permitiendo un recubrimiento conformal mediante el uso de reacciones autolimitantes secuenciales y bajas temperaturas (Borbon-Nuñez et al., 2017).

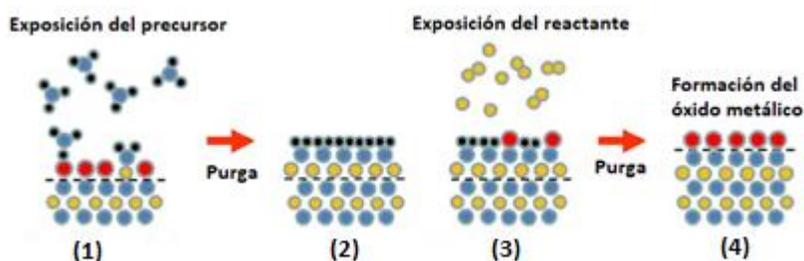


Figura 2. Esquema de los pasos para completar un ciclo de ALD (Oehrlein, Metzler, & Li, 2015).

En la figura 2 se muestra un esquema de las reacciones durante un ciclo de ALD. En el primer paso, el sustrato se expone al precursor (normalmente un organometálico), el cual contiene el metal que deseamos depositar, hasta saturar la superficie del sustrato, mediante la quimisorción de la molécula precursora. Posteriormente, en el paso dos se remueven los productos de reacción, así como las moléculas que no se anclaron a la superficie utilizando una bomba de vacío y N_2 como gas de arrastre. En el paso tres se expone el sustrato al agente reactante, el cual reaccionará con el precursor adsorbido en la superficie para formar el compuesto deseado. Finalmente, en el paso cuatro, se eliminan los subproductos de reacción y las moléculas que no reaccionaron mediante una purga mecánica.

Dominguez y colaboradores realizaron un estudio de la etapa inicial de la nucleación de TiO_2 sobre plantillas de MWCNTs modificados químicamente con diferentes grupos funcionales e impurificaciones (Dominguez et al., 2017). El recubrimiento de los nanotubos se realizó en un sistema de depósito por capa atómica utilizando tetrakis (dimetilamino) titanio como precursor de TiO_2 , y agua, como agente oxidante.

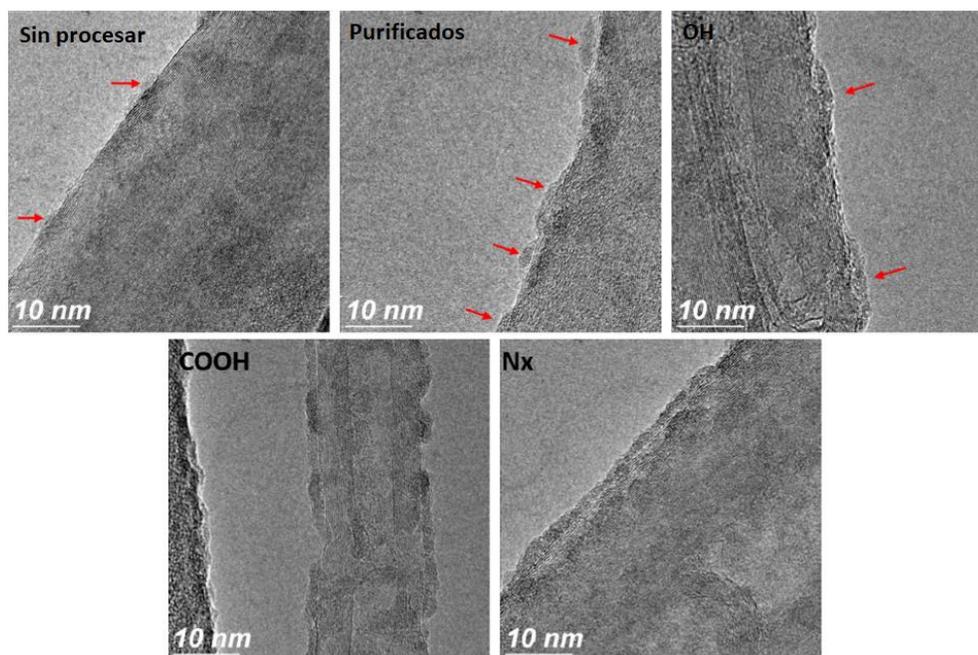


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del recubrimiento con 20 ciclos ALD de TiO_2 en nanotubos funcionalizados con diferentes grupos químicos (Dominguez et al., 2017).

En la figura 3 se observa un recubrimiento casi nulo para los nanotubos sin procesar y muy poco recubrimiento en los purificados. Los MWCNTs funcionalizados con grupos OH muestran un ligero incremento en el espesor, pero sin uniformidad. Las muestras con COOH muestran un recubrimiento considerable, pero con espesores irregulares que podría atribuirse al proceso de nucleación de TiO_2 alrededor de los sitios activos para formar dominios que se fusionan una vez que crecen lateralmente en la superficie de los CNTs. Finalmente, cuando los nanotubos de carbono estaban dopados con nitrógeno (N-MWCNTs) estos presentan el mayor grado de recubrimiento con un espesor homogéneo, observado como una banda ininterrumpida más oscura en las paredes de los CNTs.

También, este artículo menciona que un recubrimiento conformal sobre los CNTs depende de dos factores: (a) la barrera de potencial de los sitios activos del sustrato hacia el precursor químico del ALD; (b) la densidad de sitios activos sobre la superficie del sustrato. El dopaje de los nanotubos con átomos de

nitrógeno lleva a una interrupción en la conjugación π de la red gráfica he incrementa los sitios activos para el anclaje de moléculas. Los sitios activos en este caso son inducidos por 4 especies de nitrógeno a lo largo del nanotubo (Sustitucional, piridina, pirrol y piridinico oxidado). Por lo tanto, en esta investigación se concluyó que los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno presentan las mejores propiedades para su recubrimiento mediante la técnica de ALD (Dominguez et al., 2017).

La inclusión de átomos de nitrógeno en los nanotubos conlleva una serie de alteraciones electrónicas y estructurales. Sumpter y colaboradores realizaron un estudio de las propiedades morfológicas de los nanotubos dopados con nitrógeno (Sumpter et al., 2007). En este artículo se menciona que el crecimiento de MWCNTs en presencia de nitrógeno promueve una reducción en el diámetro del nanotubo, lo que eventualmente conducirá a un cierre en las paredes internas (curvatura positiva creada por la formación de pentágonos) y en consecuencia una morfología de tipo “bamboo”.

Por otra parte, Luiz Acauan sintetizó N-MWCNTs alineados verticalmente sobre un sustrato mediante el método de CVD y utilizo un sistema de ALD industrial Beneq TFS200 para recubrir estos nanotubos soportados con TiO_2 . Como se muestra en la figura 4 (a) los nanotubos presentan una excelente homogeneidad con una altura de aproximadamente 90 μm . En la figura 4 (b) se observa el recubrimiento de TiO_2 cristalizado, donde se aprecia una alta densidad de partículas distribuidas a lo largo de la superficie. En este estudio se concluye que el recubrimiento de TiO_2 usando la técnica ALD es altamente dependiente de la distribución de los defectos en las paredes del nanotubo. Lo que concuerda con los trabajos discutidos anteriormente (Acauan, Dias, Pereira, Horowitz, & Bergmann, 2016).

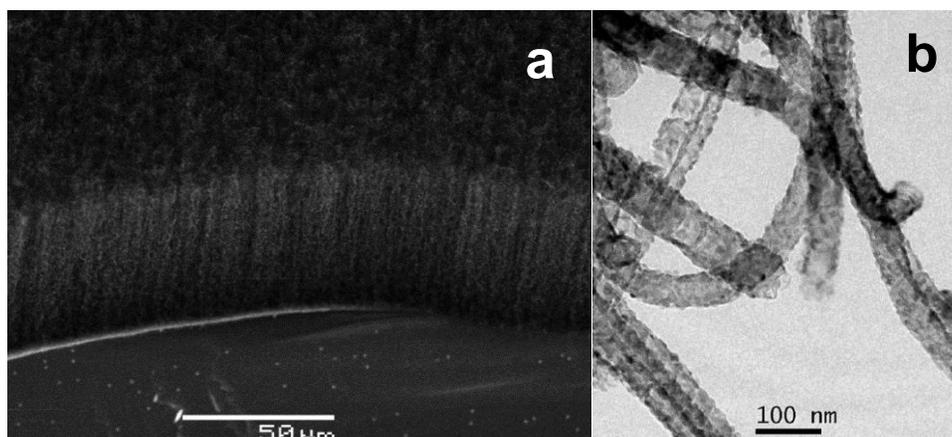


Figura 4. (a) Imagen por SEM de N-MWCNTs alineados sobre un sustrato plano y (b) Imagen de TEM de N-MWCNTs recubiertos con 200 ciclos de TiO₂ por ALD (Acauan et al., 2016).

El TiO₂ es el fotocatalizador más utilizado para la descomposición de contaminantes orgánicos porque es químicamente estable y biológicamente benigno (Askari, Banizi, Soltani, & Seifi, 2018). La banda prohibida para el TiO₂ es de 3.2 eV permitiendo su activación una vez que se irradia con luz ultravioleta. Sin embargo, uno de los problemas que limita la actividad fotocatalítica de este material es la elevada tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. Una de las estrategias para mitigar este problema es recubrir el TiO₂ con una delgada capa de óxido de zinc (ZnO). Esta combinación de semiconductores formara una heterounión de tipo II que evitará el retroceso de los electrones por la formación de un potencial en la interfaz (Bai, Zan, Zhang, & Delai, 2015).

En los estudios de Kai Shen y colaboradores sintetizaron películas delgadas de TiO₂/ZnO logrando calcular la alineación de bandas presente en la interfaz de los semiconductores mencionados por medio de los datos obtenidos por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés). Ellos encontraron que la compensación de bandas entre un semiconductor a otro disminuye al aumentar el espesor del material expuesto (ZnO). En la figura 5 se muestran los resultados que obtuvieron al recubrir el TiO₂ con 0.7 nm de ZnO en donde se observa una diferencia de energía de 0.27 eV para la banda de valencia y 0.44 eV para la banda de conducción.

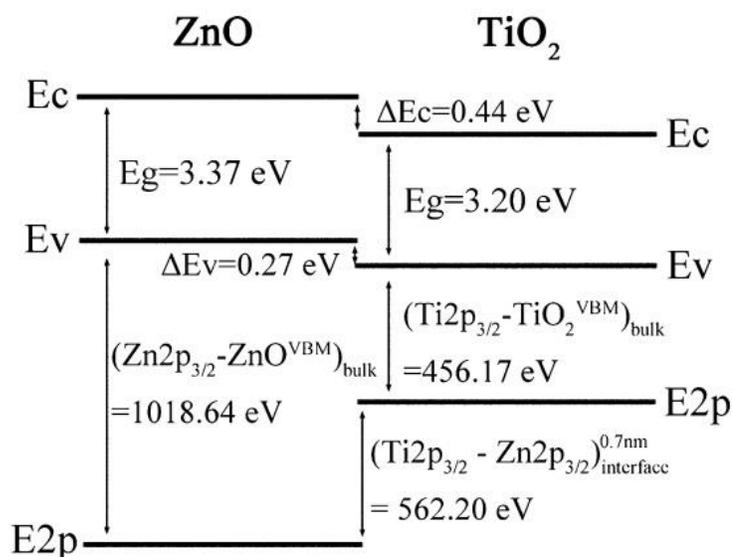


Figura 5. Alineación de bandas de TiO₂/ZnO con 0.7 nm de ZnO (Shen et al., 2014).

En dicho trabajo, se menciona que la combinación de los dos óxidos puede incrementar el tiempo de vida de los pares electrón-hueco por la transferencia de cargas de un material a otro (Shen et al., 2014).

Fang-Xing Xiao diseñó un dispositivo aprovechando el efecto sinérgico del TiO₂ y ZnO para la degradación de moléculas orgánicas (Xiao et al., 2014). La metodología para la síntesis del dispositivo involucró un doble proceso de anodización para generar los nanotubos de TiO₂ seguido de un paso de impregnación de Zn(NO₃)₂ y una posterior calcinación para finalmente obtener nanotubos de TiO₂ decorados con partículas de ZnO como se muestra en la figura 6. En esta investigación se comprobó que la sinergia de los dos semiconductores permite una mejor actividad fotocatalítica en comparación con los óxidos por separado en la degradación del colorante Rodamina B.

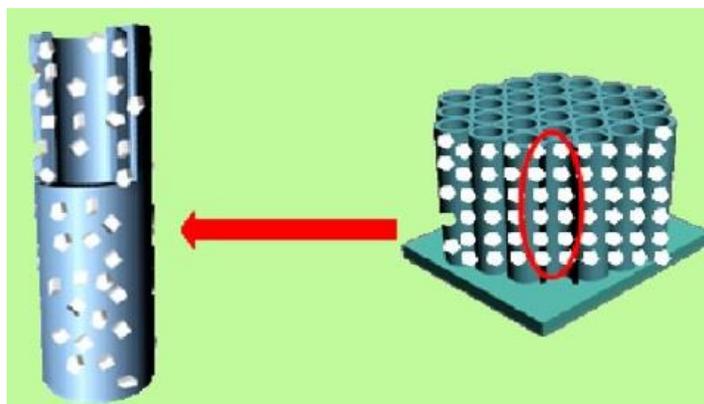


Figura 6. Nanotubos de TiO_2 decorados con ZnO (Xiao et al., 2014).

Por otra parte, Evangelia Vasilaki y colaboradores aprovecharon una estructura en forma de flor para incrementar el área superficial del dispositivo (Vasilaki, Vamvakaki, & Katsarakis, 2018). En este trabajo se probaron diferentes espesores de TiO_2 sobre ZnO para la degradación de azul de metileno. Como se muestra en la figura 7, se depositaron 37, 58 y 87 nm.

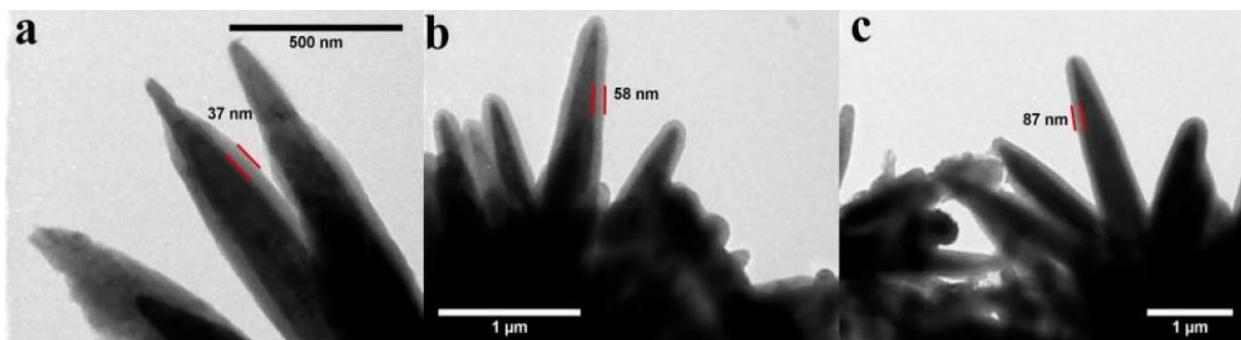


Figura 7. ZnO recubierto con diferentes espesores de TiO_2 : a) 37 nm, b) 58 nm, c) 87 nm (Vasilaki et al., 2018).

Se obtuvo que, para la muestra con menos depósito, la actividad fotocatalítica fue mejor en comparación con los óxidos por separado. Al aumentar el espesor del TiO_2 , la degradación se incrementó considerablemente mientras que la muestra con el espesor más grueso resultó en una degradación intermedia. Estos datos nos sugieren que existe una relación de espesores óptimo de cada material para alcanzar la más alta actividad fotocatalítica (Figura 8).

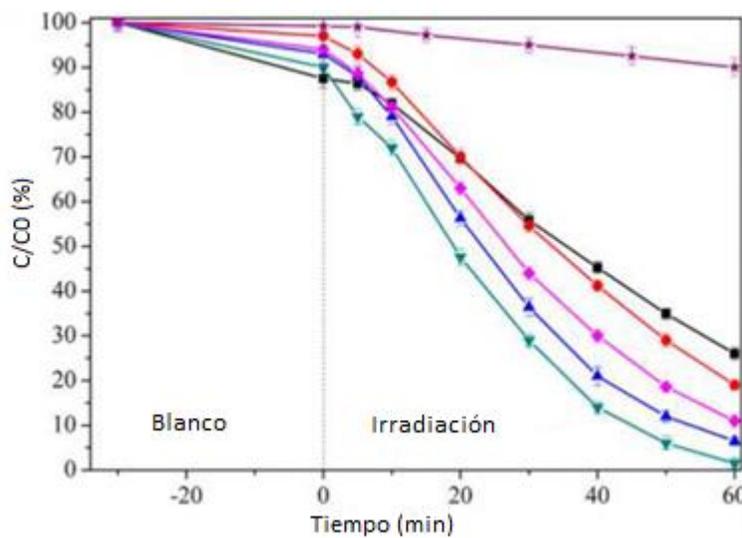


Figura 8. Graficas comparativas de la actividad fotocatalitica de las estructuras sintetizadas.

En el presente trabajo se propone una metodología basada en la literatura citada anteriormente para la fabricación de un dispositivo formado por nanotubos de TiO_2/ZnO verticalmente alineados utilizando una plantilla de nanotubos de carbono para la degradación de contaminantes orgánicos. El diseño de este dispositivo presenta grandes ventajas tales como: (1) los métodos de síntesis son escalables a niveles industriales, (2) una manipulación sencilla del dispositivo debido a que la parte activa se encuentra soportada y (3) una alta área superficial, la cual es importante para incrementar la eficiencia de la actividad fotocatalítica.

1.2 Justificación

La contaminación en cuerpos de agua por colorantes es un grave problema en la actualidad debido a los efectos dañinos sobre el medio ambiente. Una de las estrategias para solucionar este problema es el uso de nanomateriales fotoactivos los cuales permitan la degradación de estos contaminantes mediante el uso de energía solar. Los métodos actuales que involucran este tipo de materiales para el tratamiento de estos desechos implican procesos prolongados y complejos. La recuperación de los materiales fotoactivos, como parte de los procesos de remediación, es una etapa que puede ser optimizada mediante el uso de soportes que permitan su fijación de tal manera que facilite su manipulación y reutilización.

1.3 Hipótesis

Es posible soportar materiales fotocatalizadores sobre nanotubos de carbono verticalmente alineados sobre un sustrato de cuarzo

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar nanotubos de TiO_2/ZnO utilizando nanotubos de carbono verticalmente alineados como plantilla eficiente con una actividad fotocatalítica.

1.4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanotubos de carbono verticalmente alineados mediante la técnica de CVD.
- Recubrir nanotubos verticalmente alineados con una bicapa de TiO_2/ZnO mediante la técnica de ALD.
- Caracterizar química y estructuralmente las heteroestructuras obtenidas.
- Medir la eficiencia fotocatalítica de la heteroestructura variando los espesores de los dos semiconductores.
- Encontrar los espesores adecuados para obtener la máxima eficiencia fotocatalítica.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de nanotubos de carbono verticalmente alineados

Se sintetizaron nanotubos de carbono verticalmente alineados utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. El crecimiento de los nanotubos se realizó en un sistema de rocío pirolítico modificado para el crecimiento de nanotubos de carbono, basado en el diseño de Luis Arce-Saldaña (Luis Arce-Saldaña, 2018).

El sistema consiste en un nebulizador ultrasónico de marca VitallyPlus, un cilindro de teflón acoplado a una membrana de teflón y con una entrada para gases, una serie de tuberías que conectan el cilindro con el tubo de cuarzo, un horno de marca Thermo Scientific y una trampa de agua en la salida (Figura 8).

El principio de la nebulización ultrasónica está basado en las vibraciones de un piezoeléctrico impulsado por un campo eléctrico alterno. Estas vibraciones periódicas se caracterizan por su frecuencia, su amplitud, y su intensidad. En el sistema, estas vibraciones son transmitidas a un cilindro mediante una membrana de teflón. Las ondas ultrasónicas aplicadas al líquido contenido dentro del cilindro generan una nube formada por pequeñas gotas, esto debido al fenómeno de la cavitación.

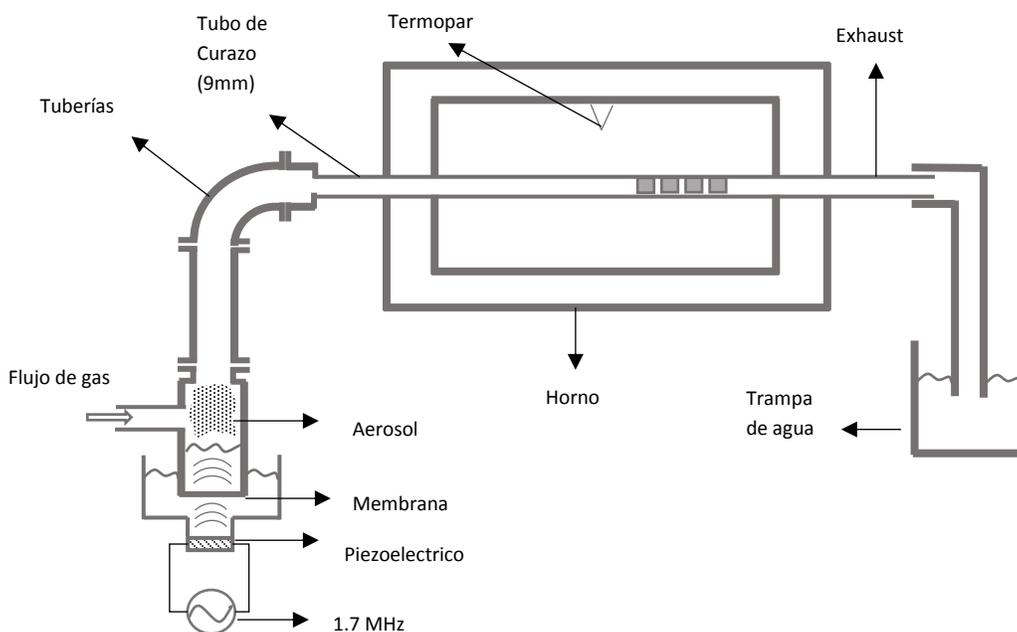


Figura 9. Representación esquemática del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico

Una vez que la nube es formada, un flujo de gas inerte arrastra las gotas hasta el horno, zona donde ocurre la reacción. Los subproductos formados a su vez también son arrastrados por el gas hasta el sistema de escape.

Para el crecimiento de los nanotubos, se preparó una solución precursora mezclando 10 ml de Bencilamina (Sigma Aldrich, 99%) con Ferroceno (Sigma Aldrich) al 2.5% wt. La solución precursora se colocó dentro del cilindro de teflón (Figura 8).

Se utilizó un tubo de cuarzo de 9 mm de diámetro exterior como reactor. Dentro del tubo se colocaron 4 sustratos de cuarzo de 6 x 8 mm, como se muestra en la figura 9. Una vez montado el sistema se colocó un flujo de gas de arrastre (Argón) a $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando un controlador de flujo marca Aalborg con el fin de generar una atmosfera inerte dentro de las líneas y reactor. Posteriormente, se programó el horno hasta la temperatura deseada utilizando una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez alcanzada la temperatura, se incrementó el flujo de gas de arrastre y se encendió el piezoeléctrico para iniciar la nebulización de la solución. La duración de la reacción es dependiente de la cantidad de nube arrastrada al reactor.

2.2 Recubrimiento de nanotubos de carbono verticalmente alineados con una bicapa de TiO_2/ZnO

El recubrimiento de los nanotubos de carbono con la bicapa de TiO_2/ZnO se realizó mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando el sistema Beneq TFS-200. Se utilizaron como precursores de titanio y zinc Tetrakis(dimetilamido)titanio (TDMAT, Strem 98%) y Dietilcinc (DEZ, Strem 98%). El TDMAT se calentó a 50°C para aumentar su presión de vapor mientras que el DEZ se mantuvo a temperatura ambiente. En ambos casos se utilizó agua desionizada (H_2O) como agente oxidante. Los recubrimientos se realizaron con el reactor a una temperatura de 150°C . Se utilizó un purificador marca Centorr modelo 2A para purificar nitrógeno (gas de arrastre utilizado) y medir su concentración de oxígeno (1×10^{-11} ppm, durante los depósitos).

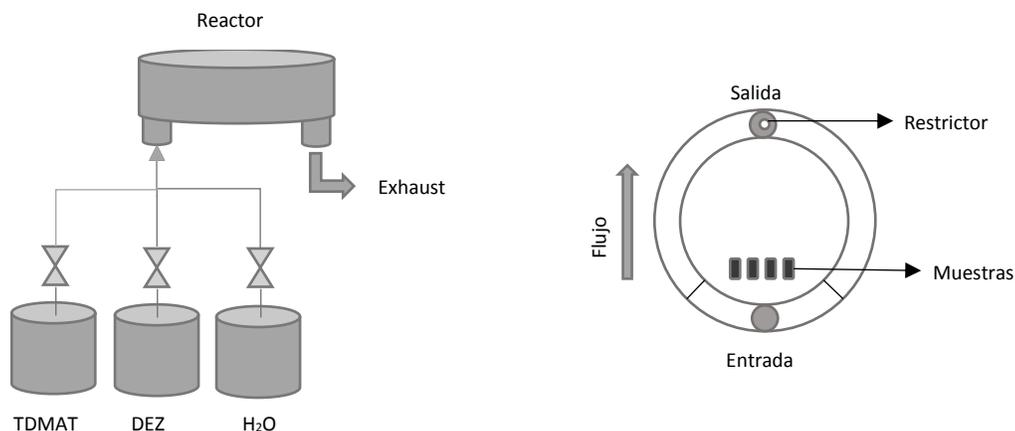


Figura 10. Esquema del reactor de ALD del sistema Beneq TF-200.

Para el recubrimiento de los nanotubos alineados sobre cuarzo, el ciclo ALD consistió de cuatro pulsos de cada precursor y reactante. Para el caso del depósito de TiO_2 , se utilizaron 100 ms de pulso de TDMAT con un segundo de espera entre cada pulso, seguido de 8 segundos de purga. En el caso del ZnO , se utilizaron 100 ms de pulso de DEZ con un segundo de espera entre cada pulso, seguido de 10 segundos de purga. Se utilizaron pulsos de 100 ms con un segundo de espera entre cada pulso, seguido de 6 segundos de purga. Las muestras a recubrir se colocaron al inicio de la entrada de los gases en el reactor (Figura 10). Los ciclos para cada recubrimiento se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Ciclos realizados sobre cada muestra de nanotubos alineados.

# de Muestra	# de ciclos para TiO_2	# de ciclos para ZnO
1	342	0
2	342	54
3	342	107
4	0	160

En el reactor se colocaron 4 muestras con nanotubos verticalmente alineados, un sustrato de silicio y un sustrato de cuarzo cerca de la entrada de los gases por cada depósito. Con el fin de incrementar el tiempo

de residencia dentro del reactor se colocó un restrictor de 147 milésimas de diámetro de apertura en la salida de los gases.

2.3 Tratamiento térmico

Una vez depositados los sustratos con los nanotubos alineados, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500°C, utilizando una razón de calentamiento de 5°C·min⁻¹ y un flujo de nitrógeno de 300 ml·min⁻¹, en el mismo horno mostrado en la figura 8. Las muestras se mantuvieron bajo estas condiciones durante 3 horas.

2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Se realizó un estudio de la composición química de los nanotubos alineados obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés). Las mediciones se realizaron en el equipo de alta resolución marca SPECS, equipado con una fuente de Al monocromática micro enfocada (1486.7 eV). Los picos fueron calibrados con C 1s a 284.6 eV. Se realizaron ventanas de alta resolución con una energía de paso de 50 eV.

2.5 Espectroscopia Raman

Para determinar el grado de desorden de las paredes gráficas de los nanotubos se realizó un estudio por Raman. Se utilizó el equipo Horiba XploRA BX41TF. Se utilizó una longitud de onda de 532 nm.

2.6 Microscopio electrónico de transmisión

La morfología de los nanotubos de carbono, con y sin recubrimiento, fueron analizadas mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Las mediciones se realizaron con el

microscopio electrónico de transmisión marca JOEL JEM-2010 equipado con filamento de LaB_6 , utilizando un voltaje de 200 kV. La preparación de la muestra para los estudios en TEM, se rasparon y suspendieron los nanotubos soportados sobre cuarzo en 2 ml de isopropanol. La solución se colocó en un ultrasonido durante 3 minutos. De la suspensión resultante, se colocaron 3 gotas sobre una rejilla de TEM, las cuales se dejaron secar a temperatura ambiente para su posterior visualización en el microscopio. Se midieron los diámetros de 50 nanotubos de cada muestra mediante el programa ImageJ y se calculó el diámetro promedio.

2.7 Microscopio electrónico de barrido

Se realizó un estudio mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), para corroborar el crecimiento de los nanotubos de carbono verticalmente alineados sobre el sustrato de cuarzo. Las imágenes fueron tomadas del equipo JEOL JIB-4500. Para la observación de las muestras, se removió una parte de los nanotubos soportados en el cuarzo y estos se colocaron de forma transversal para poder analizar la longitud y el empaquetamiento de los nanotubos.

2.8 Difracción de rayos-X

Con el fin de determinar las fases cristalinas de los materiales depositados se realizó un estudio por difracción de rayos-x. Las mediciones se realizaron en el equipo Philips X'pert MPD con una fuente de rayos-X de CuK_α . El ángulo de análisis fue de 10° a 80° con un tamaño de paso de 0.01. Las mediciones de las muestras se obtuvieron junto con el soporte de cuarzo.

2.9 Eliminación de la plantilla de carbono

La eliminación de la plantilla se realizó utilizando el horno mostrado en la figura 9. Los sustratos se colocaron a la mitad del horno y se elevó la temperatura hasta 500°C utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bajo una atmosfera de aire seco.

2.10 Actividad fotocatalítica

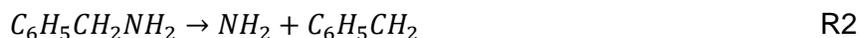
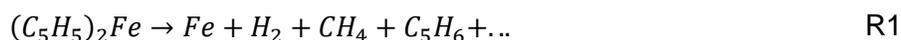
La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada mediante la degradación del colorante Amaranto, utilizando luz ultravioleta. Los experimentos se realizaron en un fotoreactor cilíndrico marca Rayonet equipado con 16 lámparas de UV (300 nm) de 14 W. Las muestras fueron colocadas dentro de una celda de cuarzo con 4 ml de una solución de Amaranto con una concentración de 20 ppm y se dejaron en reposo durante 1 hr para equilibrar la adsorción de las moléculas en la superficie del material. Las reacciones ocurrieron a 20 °C y el cambio en la concentración de la solución se midió cada 15 minutos por 2 horas en un espectrofotómetro Cary 50 Tablet.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de N-MWCNTs alineados verticalmente sobre cuarzo

Los N-MWCNTs alineados verticalmente sobre cuarzo fueron sintetizados mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Esta técnica nos permite controlar propiedades tales como el diámetro y longitud de los nanotubos de una manera muy precisa. Además, es una técnica que se puede escalar a niveles industriales (Annu et al., 2017).

Durante el proceso de síntesis, pequeñas gotas de bencilamina/ferroceno entran al reactor de cuarzo, en donde las moléculas de Ferroceno (R1) y Bencilamina (R2) son descompuestas térmicamente generando una variedad de reacciones químicas como son la formación de hidrocarburos, deshidrogenación, aglomeración de átomos de hierro y condensación de anillos de carbón entre otros (Leonhardt et al., 2006).



La formación de N-MWCNTs es producida cuando el hierro (Fe^{+2}) se reduce a hierro metálico (Fe^0), el cual cataliza la pérdida de hidrógenos en los anillos de carbono. Posteriormente, estos anillos de carbono deshidrogenados comienzan a unirse unos con otros para formar las paredes de grafito de los nanotubos, al mismo tiempo que, algunos átomos de nitrógeno, contenidos en la fuente de carbono, se difunden en la partícula metálica, incorporándose a las redes gráficas, creando pentágonos que inducen una curvatura positiva dentro del nanotubo, mientras que el resto, forma nitrógeno molecular que queda atrapado entre las paredes del nanotubo (Okotrub et al., 2009), (Aguilar-Elguézabal et al., 2006) y (Sun et al., 2018). Este proceso genera la formación de tapas dentro de los nanotubos conocidas como estructuras de tipo “bamboo” tal y como se muestra en la figura 11 (Sumpter et al., 2007).

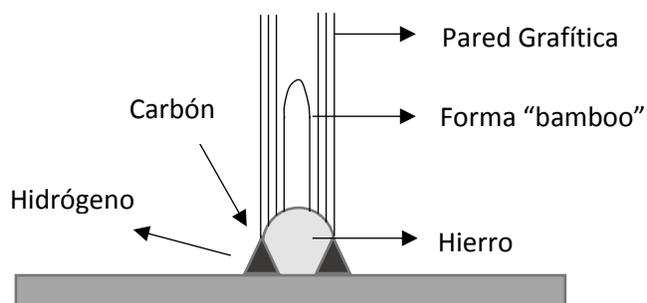


Figura 11. Esquema del crecimiento de nanotubos de carbono de pared múltiple.

Debido a la velocidad del gas de arrastre, dentro del reactor se genera un gradiente de temperatura, por lo cual, los sustratos de cuarzo se colocaron después de la mitad del horno, esto para permitir que las moléculas alcancen la temperatura adecuada para su descomposición y se genere una mayor cantidad de reacciones sobre una unidad de área.



Figura 12. Sustratos de cuarzo antes y después de la síntesis.

En la figura 12 se muestra una imagen del sustrato de cuarzo después de la síntesis de nanotubos. Se puede observar un color uniforme el cual nos sugiere un crecimiento uniforme en toda la cara del sustrato.

3.3 Microscopio electrónico de barrido

Con el objetivo de caracterizar el sistema de rocío pirolítico construido, se analizó el crecimiento de los nanotubos de carbono sobre los sustratos de cuarzo mediante microscopía electrónica de barrido, se tomaron imágenes de sección transversal de los sustratos.

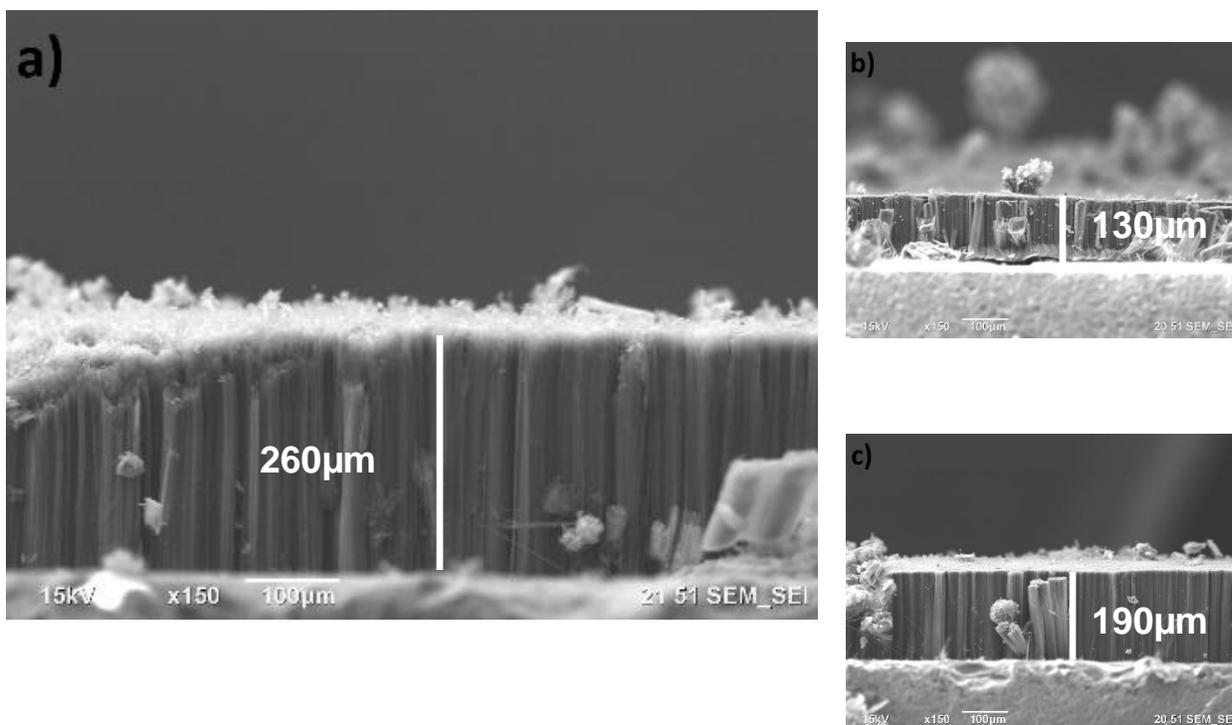


Figura 13. Imágenes de los N-MWCNTs sintetizados a 775°C con flujos de: a) 0.3 L·min⁻¹ b) 0.5 L·min⁻¹ c) 0.8 L·min⁻¹

En la figura 13 (a,b y c) se muestran imágenes de nanotubos de carbono alineados sintetizados a una temperatura de 775°C con flujos de argón (Ar) de 0.3, 0.5 y 0.8 L·min⁻¹ respectivamente. Se puede observar un crecimiento uniforme de los nanotubos en forma vertical. Así mismo, se observan algunas irregularidades en la superficie de los nanotubos, la cual puede ser producto de la formación de hidrocarburos o crecimiento de carbón amorfo. La longitud promedio obtenida para los nanotubos alineados fue de 260, 130 y 190 μm respectivamente.

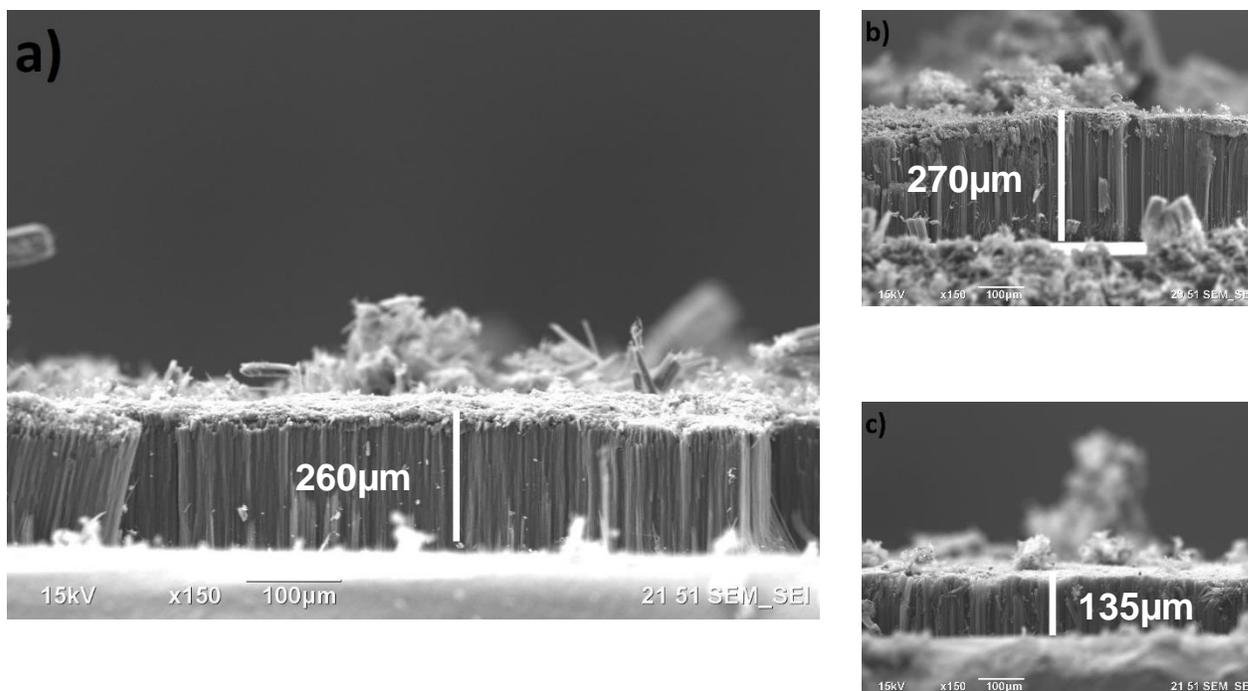


Figura 14. Imágenes de los N-MWCNTs sintetizados a 800°C con flujos de: a) 0.3 L·min⁻¹ b) 0.5 L·min⁻¹ c) 0.8 L·min⁻¹

En la figura 14 a, b y c se muestran las imágenes de SEM de los nanotubos de carbono alineados crecidos a 800°C con flujos de Ar de 0.3, 0.5 y 0.8 L/min. En las imágenes se observa un crecimiento uniforme de los tubos con longitudes de 140 μm, 270 μm y 135 μm respectivamente. De forma similar a las muestras crecidas a 775°C, se pueden observar crecimientos irregulares en la superficie del sustrato con los nanotubos.

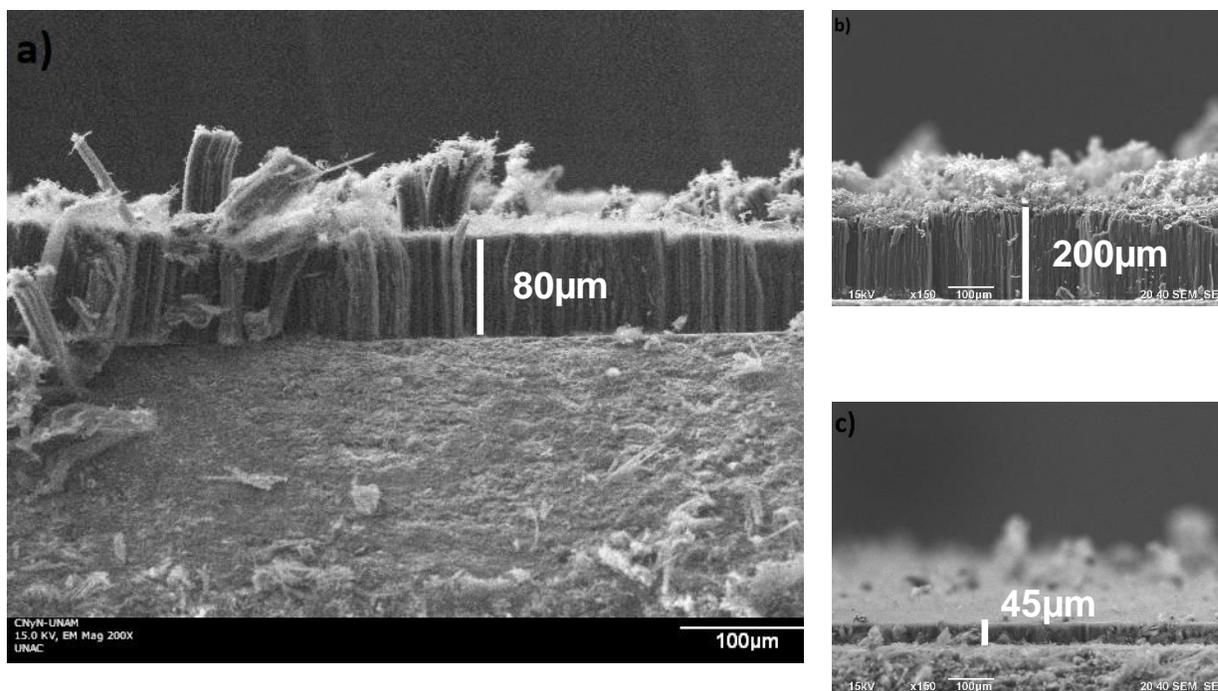


Figura 15. Imágenes de los N-MWCNTs sintetizados a 825°C con flujos de: a) 0.3 L·min⁻¹ b) 0.5 L·min⁻¹ c) 0.8 L·min⁻¹

En la figura 15 a, b y c se muestran las imágenes de SEM de los nanotubos de carbono alineados sintetizados a 825°C con flujos de Ar de 0.3, 0.5 y 0.8 L/min respectivamente. De igual forma, en las imágenes se observa un crecimiento uniforme de los tubos, sin embargo, al utilizar flujos elevados, se observó una disminución considerable de la longitud de los nanotubos. La longitud de los nanotubos fue de 260 μm, 200 μm y 45 μm respectivamente.

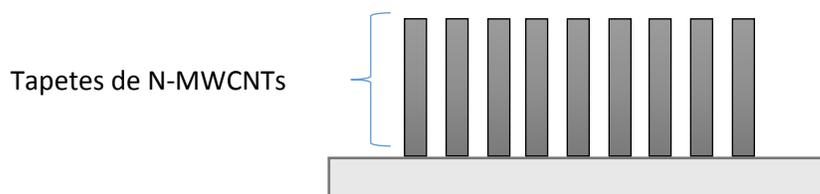


Figura 16. Esquema de los Tapetes de N-MWCNTs verticalmente alineados sobre un sustrato.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede comprobar que se logró el desarrollo de uno de los objetivos del proyecto, que fue la fabricación de nanotubos alineados verticalmente sobre un sustrato como se muestra en el esquema de la figura 15. Se observó que la altura de los tapetes es dependiente de la velocidad del gas de arrastre. A mayor velocidad de flujo se obtuvieron nanotubos soportados sobre el cuarzo de menor longitud. Este efecto se debe al tiempo de residencia de los precursores dentro del reactor, generando una menor interacción de las fuentes de carbono con los sustratos de cuarzo, en consecuencia, se producen nanotubos de carbono con longitudes menores.

3.2 Microscopio electrónico de transmisión

Con el fin de analizar más a detalle las características morfológicas de los nanotubos de carbono sintetizados, así como determinar la calidad de su estructura basada en la uniformidad de las paredes de los tubos, se realizó un estudio utilizando el microscopio electrónico de transmisión.

Como se mencionó anteriormente, en el proceso de síntesis de los MWCNTs la inclusión de los átomos de nitrógeno puede dar lugar a la formación de estructuras tubulares de tipo “bamboo”, debido a la formación de pentágonos en la red gráfica. La figura 17 muestra la formación de nanotubos de carbono, con estructuras tubulares tipo “bamboo”, lo cual confirma la presencia de nitrógeno en la red. Así mismo, en las imágenes se puede observar nanotubos con paredes externas muy uniformes y una distribución de diámetros muy similar. En la tabla 2 se presentan los diámetros promedio obtenidos para los nanotubos utilizando distintas temperaturas y flujos de síntesis. También, se pueden apreciar algunos nanotubos con estructuras internas irregulares, estos nanotubos presentaron diámetros mayores en comparación con los nanotubos con “tapas” regulares. Se observó que todos los nanotubos presentaron paredes externas muy uniformes.

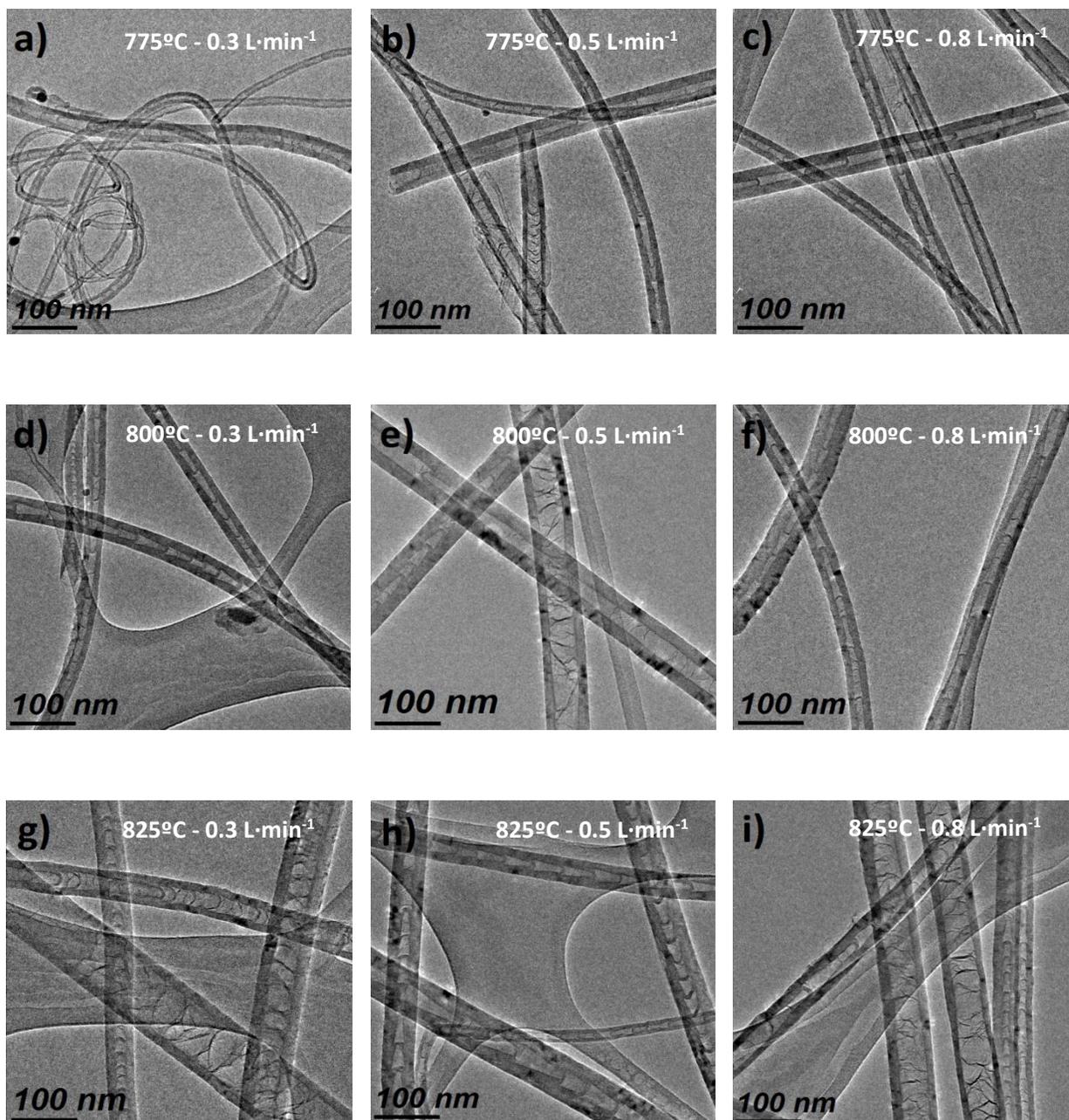


Figura 17. TEM de nanotubos de carbono sintetizados a 775°C (a, b y c), 800°C (d, e y f) y 825°C (g, h e i) variando los flujos de gas de arrastre.

A partir de los valores obtenidos de los diámetros promedio podemos afirmar que no existe una relación entre el diámetro obtenido en función de los diferentes flujos de gas de arrastre utilizados, sin embargo, como se puede observar en la tabla 2, se presenta un ligero incremento en el diámetro de los nanotubos de carbono al incrementar la temperatura de síntesis.

Tabla 2. Sumario de las propiedades morfológicas de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Temperatura °C	Flujo (L/min)	Longitud (μm)	Diámetro (nm)
775	0.3	260	24
	0.5	130	29
	0.8	190	32
800	0.3	140	35
	0.5	270	47
	0.8	135	30
825	0.3	260	64
	0.5	200	56
	0.8	45	40

La relación temperatura-diámetro coincide con las investigaciones realizadas por W. Z. Li en 2002, donde se reportó el efecto de la temperatura de crecimiento de MWCNTs sobre sus propiedades morfológicas. En este trabajo se concluye que el incremento en el diámetro de los MWCNTs en función del incremento de la temperatura de síntesis se debe principalmente al diámetro de la partícula del catalizador, el cual es estrictamente dependiente del proceso de descomposición del ferroceno. Esto indica que, al aumentar la temperatura de crecimiento, una mayor cantidad de partículas de Fe se unen formando semillas de diámetros más grandes, provocando de esta manera, que la difusión del carbón se genere sobre un área más grande (Li, Wen, & Re, 2002). Además, ellos reportan que las temperaturas apropiadas para la síntesis de MWCNTs están entre los 650°C y los 950°C, debido que, a temperaturas mayores, los anillos de benceno de los precursores se rompen, en consecuencia, no es posible reorganizar los átomos de carbono en una forma gráfica. En el caso contrario, a temperaturas inferiores, la molécula de ferroceno no se descompone en su totalidad, provocando una disminución del crecimiento de nanotubos por falta de partículas de Fe ancladas a la superficie del sustrato (Song, Golden, Hanson, & Bowman, 2002) y (Barreiro et al., 2006).

3.4 Espectroscopia raman

La espectroscopia raman se utilizó para identificar la naturaleza gráfica de los N-MWCNTs. Las mediciones se realizaron con los N-MWCNTs alineados sobre el sustrato de cuarzo. El espectro Raman de los N-MWCNTs normalmente está compuesto por dos picos principales, un pico intenso alrededor de 1585 cm^{-1} el cual está asociado a la banda G correspondiente al carbono sp^2 y un pico a 1350 cm^{-1} que se origina por los defectos de las redes gráficas curvadas de los nanotubos (Sharifi et al., 2012).

En los N-MWCNTs, la formación de pentágonos y heptágonos debido a la incrustación de átomos de nitrógeno en la red genera una distorsión en las hojas de grafito. Entonces, debido a esto, la relación de las intensidades de las bandas D y G en el espectro raman será afectada por el número de defectos originados por la incorporación del nitrógeno. El análisis de la relación de intensidades de las bandas D y G, (I_D/I_G) , es útil para estimar la cantidad de defectos incorporados en la red gráfica. De esta forma, a medida que la razón (I_D/I_G) incrementa se tendrá una estructura más desordenada, indicando una mayor cantidad de defectos en la red, asociado a la incorporación de nitrógeno durante el crecimiento de los nanotubos de (Nxumalo & Coville, 2010).

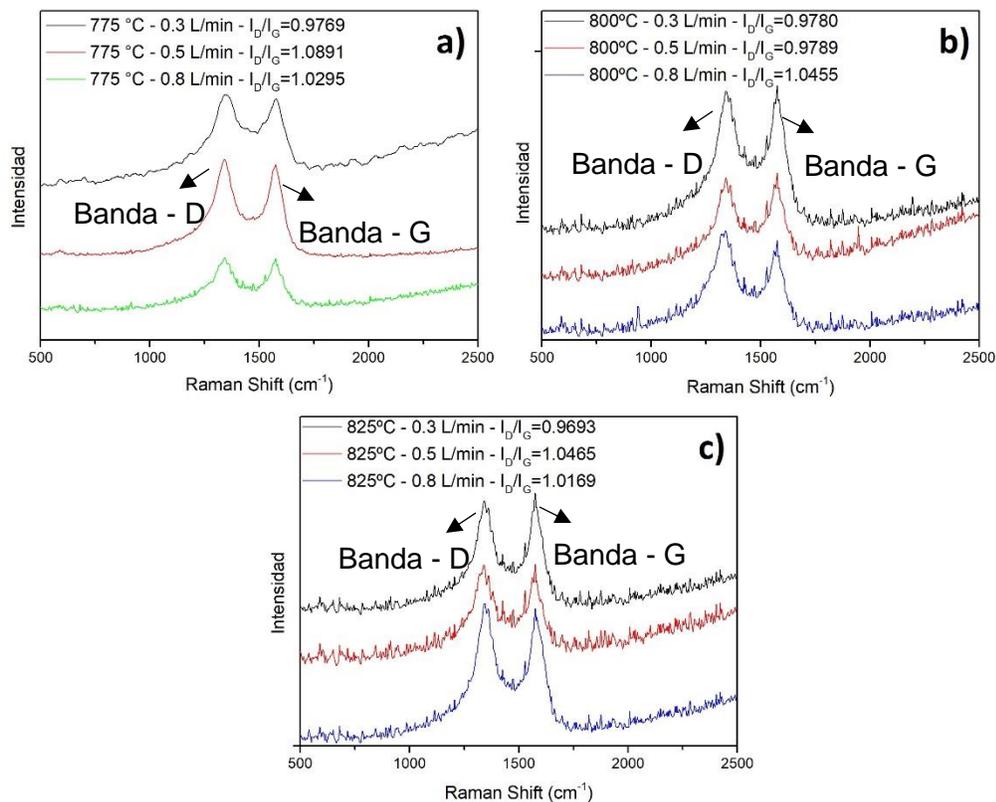


Figura 18. Espectros de raman de nanotubos de carbono crecidos a diferentes temperaturas y flujos.

En la figura 18 se muestran los espectros obtenidos por espectroscopia raman de las muestras tratadas térmicamente a 775, 800 y 825 °C, variando flujos de gas de arrastre. En los espectros se puede observar la presencia de dos picos, localizados a 1575 cm⁻¹ y 1341 cm⁻¹, los cuales están asociados a las bandas G y D de los nanotubos de carbono, respectivamente. Además, se puede apreciar una banda D intensa, la cual, en algunos casos, supera ligeramente a la banda G. La tabla 3 muestra los valores obtenidos de la relación I_D/I_G para las muestras analizadas, donde se encontraron valores entre 0.97 y 1.08, indicando un alto grado de desorden en la red gráfica de los nanotubos sintetizados. Sin embargo, no se encontró una relación directa entre los valores de la relación I_D/I_G y las variables de temperatura y flujos utilizados durante el crecimiento de los nanotubos de carbono.

Tabla 3. Razón de las intensidades de las bandas D y G de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

Temperatura °C	Flujo (L/min)	Intensidad Banda-D	Intensidad Banda-G	I _D /I _G
775	0.3	13625	13947	0.9769
	0.5	3430	3149	1.0891
	0.8	1472	1429	1.0295
800	0.3	1350	1380	0.9780
	0.5	1200	1225	0.9789
	0.8	1152	1102	1.0455
825	0.3	18007	18576	0.9693
	0.5	3927	3753	1.0465
	0.8	19796	19467	1.0169

3.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Se ha demostrado que la funcionalización (o dopaje) de los MWCNTs con nitrógeno puede modificar la reactividad química y la actividad semiconductor de tipo-n de este material. Durante el proceso de síntesis, se pueden incrustar diferentes cantidades de nitrógeno en la red del carbono alterando los enlaces sp^2 , y generando modificaciones en la red las cuales pueden actuar como sitios activos potenciales para una mayor funcionalización de la superficie (Dominguez et al., 2017).

El nitrógeno se puede incorporar a las redes gráficas de los nanotubos de diversas formas, resultando en varias configuraciones de enlaces. En la literatura se han reportado cuatro especies principales de nitrógeno que se incorporan a la red gráfica durante el proceso de síntesis. Estas especies son en forma de piridina, pirrol, sustitucional y en oxido piridinico (Figura 19) (Usman et al., 2018). Además, se ha reportado la presencia de nitrógeno molecular y la inclusión de nitrógeno en forma de amino en las redes gráficas (Mihalchik et al., 2015).

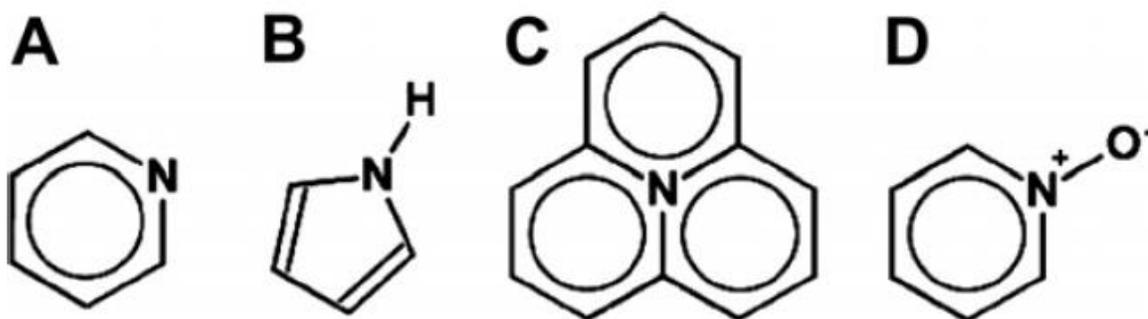


Figura 19. Especies de nitrógeno presentes en la red gráfica de nanotubos de carbono. A) Piridinico, B) Pirrolítico, C) Sustitucional, D) Piridinico Oxidado.

Con el objetivo de determinar las especies químicas presentes en los nanotubos de carbono, se analizó una muestra con condiciones de síntesis de 825°C y 0.5 L·min⁻¹ mediante XPS. La figura muestra el espectro de XPS de alta resolución (HR-XPS, por sus siglas en inglés), para el nitrógeno, en el cual se observa un pico asimétrico, el cual fue ajustado a cuatro picos individuales, localizados a 400.9 eV, 398.6 eV, 403 eV y 405.4 eV. Cabe señalar que las posiciones de los picos coinciden con las especies químicas pirrol-sustitucional, piridina, oxido de piridina y nitrógeno molecular, respectivamente (Usman et al., 2018). Las energías de las especies pirrolíticas y sustitucionales se encuentran muy cercas entre ellas por lo que no fue posible determinar en qué proporción se encuentran, sin embargo, la intensidad de la señal nos indica una alta cantidad de defectos (Chen, Higgins, Tao, Hsu, & Chen, 2009).

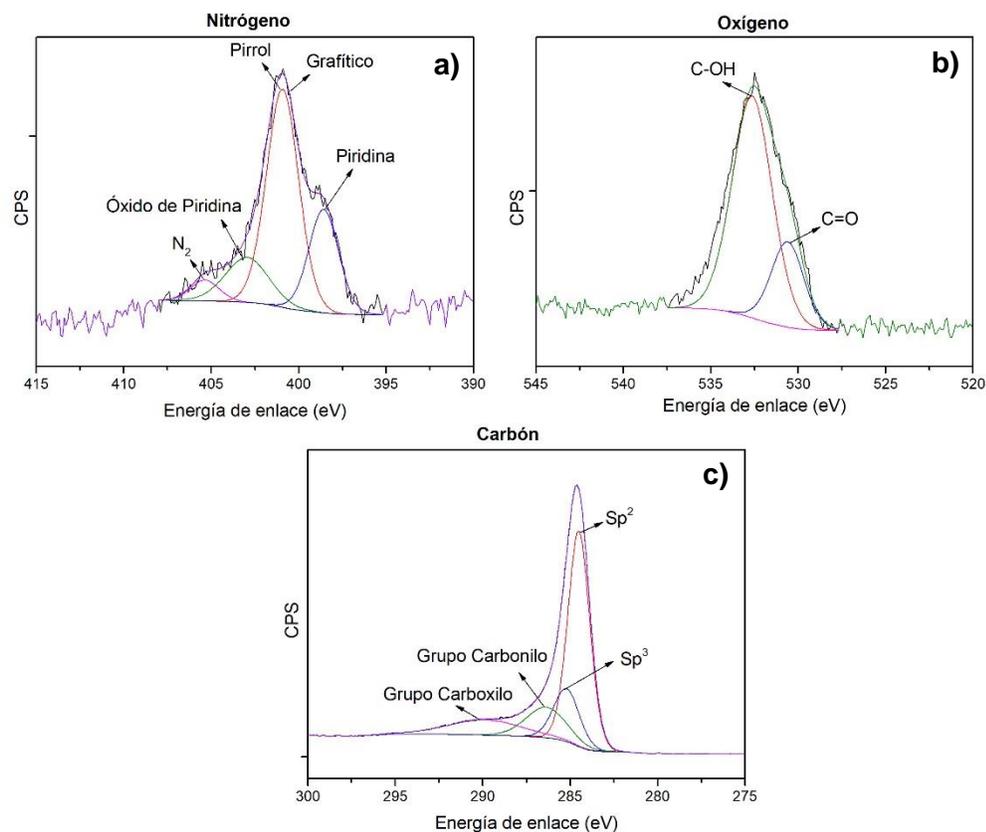


Figura 20. Ventanas de alta resolución de XPS de: a) nitrógeno, b) oxígeno y c) carbón.

El espectro de HR-XPS del oxígeno fue ajustado a dos picos individuales, con un pico principal, localizado a 532.7 eV, asociado a oxígeno enlazado a hidrógeno, formando el grupo funcional hidroxilo, y otro pico, menos intenso, localizado a 530.2 eV el cual está asociado a oxígeno presente en el grupo funcional carbonilo (Mihalchik et al., 2015). En el caso del espectro de HR-XPS del carbono, se observó de igual manera un pico isométrico, el cual fue ajustado a cuatro picos individuales, asociados a diferentes especies químicas de carbono, carbono sp² asociado con la estructura gráfica del carbón (284.5 eV), carbón con hibridación sp³ en (285.2 eV), carbón asociado al grupo carbonilo (286.4 eV) y carbón asociado al grupo carboxilo (289.9 eV) (Usman et al., 2018) y (Mihalchik et al., 2015).

Los diferentes componentes de nitrógeno dentro de las estructuras gráficas, especialmente en la capa más externa, se convierten en sitios de atracción para átomos de oxígeno y otros grupos funcionales y modifican significativamente la superficie de los MWCNTs. La inclusión del nitrógeno generó en su mayoría

una funcionalización en forma de pirrol-sustitucional, el cual es el principal compuesto que genera curvaturas de tipo bamboo en los nanotubos (Mihalchik et al., 2015) y (Fu & Yu, 2014). Así mismo, la presencia de los grupos funcionales carboxilo, carbonilo e hidroxilo, en la superficie de los nanotubos de carbono, pueden actuar como sitios activos para la quimioadsorción de los precursores metalorgánicos utilizados durante el recubrimiento de los nanotubos mediante la técnica de depósito por capa atómica.

3.6 Recubrimiento de los N-MWCNTs con TiO₂ y ZnO

En relación a los resultados obtenidos durante la caracterización de la síntesis de los nanotubos soportados, se tomaron las condiciones de síntesis de 825°C con un flujo de 0.5 L•min⁻¹ de gas de arrastre para realizar los recubrimientos mediante la técnica de ALD.

Debido a que el sistema Beneq está diseñado para el recubrimiento de sustratos planos, fue necesario realizar algunas modificaciones al sistema ALD, así como las secuencias de depósito, con el fin de realizar los recubrimientos sobre los nanotubos soportados en el sustrato de cuarzo. Primeramente, se adaptó un restrictor en la salida de los gases, esto con el fin de lograr un tiempo de residencia de los precursores sobre los sustratos con nanotubos dentro del reactor. Por otra parte, aumentar la densidad de precursor en el reactor, se realizaron pulsos cortos y continuos de los precursores, tomando en cuenta las diferencias de presiones entre el contenedor (el cual contiene el precursor/reactante) y el reactor.

Las investigaciones realizadas por Luis Acuan afirman que el recubrimiento de los nanotubos mediante la técnica de ALD es altamente dependiente de la uniformidad de los defectos en las paredes de los nanotubos (Acuan et al., 2016). Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos por XPS, los nanotubos sintetizados en el presente trabajo presentan una alta cantidad de defectos y grupos funcionales incrustados en la superficie de estos, los cuales pueden actuar como sitios activos, favoreciendo los procesos de nucleación de los precursores utilizados.

Durante la síntesis del recubrimiento sobre los nanotubos, se colocó dentro del reactor, un sustrato de silicio con el fin de monitorear el espesor obtenido tras el depósito. En la tabla 3 se muestran los ciclos utilizados para cada muestra de cada precursor y el espesor final obtenido. La tasa de crecimiento para el TiO₂ fue de 0.877 Å/ciclo y para el ZnO fue de 1.875 Å/ciclo.

Tabla 4. Espesores depositados sobre los testigos de silicio.

# de Muestra	# de ciclos para TiO ₂	# de ciclos para ZnO	Espesor depositado	
1	342	0	30 nm	0
2	342	54	30 nm	10 nm
3	342	107	30 nm	20 nm
4	0	160	0	30 nm

3.7 Difracción de rayos-X

Con el fin de corroborar cristalinidad y las fases cristalinas presentes en los materiales depositados, se realizó un análisis cristalográfico mediante difracción de rayos-X. En el caso correspondiente a los N-MWCNTs se observan dos picos principales localizados a $2\theta = 25.9$ y $2\theta = 43.6$, que pertenecen a los planos (002) y (100) de la red gráfitica hexagonal. La presencia de picos anchos y poco intensos indican una baja cristalinidad, esto debido a las imperfecciones generadas por el dopaje con nitrógeno (Mihalchik et al., 2015). Cuando los nanotubos fueron recubiertos con TiO₂ se puede observar la presencia de los picos relacionados a los nanotubos de carbono, así como la presencia de más picos, localizados en 25.1° , 36.7° , 37.6° , 38.5° , 47.9° , 53.7° , 55° , 62.5° y 70.1° los cuales coinciden con el patrón de difracción de la fase cristalina de la anatasa de TiO₂, correspondientes a la carta cristalográfica 01-071-1167. Por otra parte, cuando los N-MWCNTs fueron recubiertos con ZnO, se observa la presencia de picos intensos y bien definidos localizados en 31.6° , 34.3° , 36.1° , 47.4° , 56.4° , 62.7° , 66.3° , 67.8° y 69° , correspondientes a la carta cristalográfica 00-036-1451, así como la presencia de picos relacionados con la red gráfitica en muy baja intensidad. Los picos de difracción coinciden con el patrón de la fase hexagonal del ZnO.

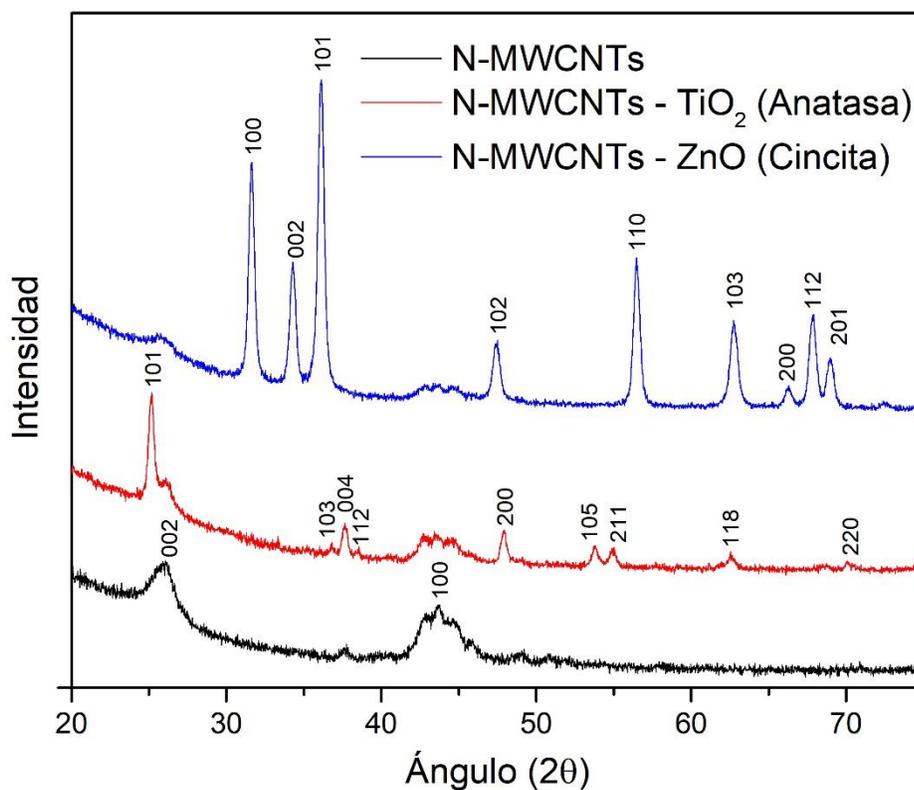


Figura 21. Difracción de rayos-X de los N-MWCNTs recubiertos con TiO₂ y ZnO.

3.8. Microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de carbono recubiertos

Para obtener información acerca del recubrimiento de los nanotubos de carbono soportados en el sustrato de cuarzo, se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión. Previo análisis de TEM, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno por tres horas, con un flujo de 300 mL/min. En la figura 22 a y b se muestran las imágenes de los N-MWCNTs recubiertos con 342 ciclos ALD de TiO₂. Se puede observar un recubrimiento homogéneo y conformal sobre el nanotubo, además, con un espesor aproximado de 10 nm. Por otra parte, cuando los N-MWCNTs fueron recubiertos con ZnO (Figura 22 c y d), se pueden observar nanotubos de carbono con un recubrimiento homogéneo nanocristalino y conformal con un espesor aproximado de 25 nm.

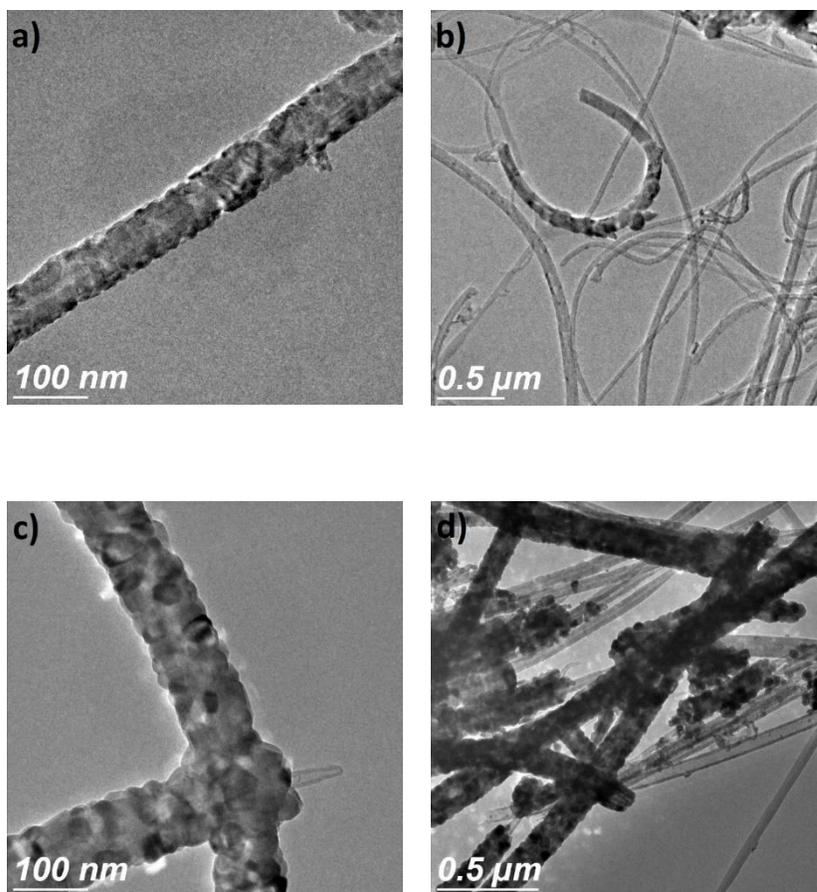


Figura 22. Imágenes obtenidas por TEM de las muestras recubiertas con 342 ciclos de TiO_2 (a y b) y 160 ciclos de ZnO (c y d).

En el caso de los N-MWCNTs recubiertos con 342 ciclos de TiO_2 y 52 ciclos de ZnO se observan nanotubos recubiertos con una capa granular, con un espesor aproximado de 10 nm. Sin embargo, cuando se recubrieron los N-MWCNTs con 342 ciclos de TiO_2 y 107 ciclos de ZnO se observan recubrimientos más densos, con un espesor aproximado de 25 nm (figura 22).

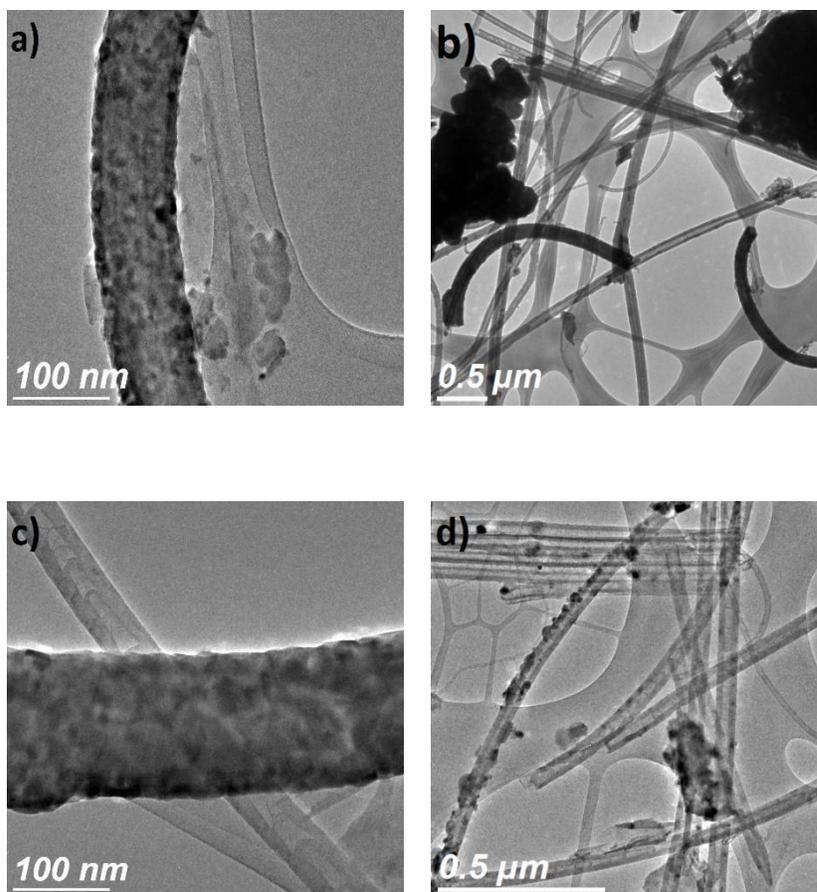


Figura 23. Imágenes obtenidas por TEM de las muestras recubiertas con 342 y 54 ciclos de TiO_2 y ZnO (a y b) y 342 y 107 ciclos de TiO_2 y ZnO (c y d).

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que el recubrimiento sobre los tapetes de N-MWCNTs no fue consistente con los espesores obtenidos sobre sustratos planos. Además, es importante señalar que en las imágenes de TEM de las muestras analizadas se observan nanotubos de carbono sin recubrir. La presencia de estos nanotubos sin recubrir puede ser efecto de uno de los siguientes factores: 1) las moléculas del precursor y del reactante no tuvieron el tiempo suficiente para impregnar los nanotubos presentes en el sustrato antes de ser purgadas con la bomba mecánica, por lo que solo se recubrieron unas cuantas micras de la superficie de los nanotubos, 2) la alta densidad de los nanotubos alineados no permitió el paso de las moléculas precursoras para generar un recubrimiento en todo el nanotubo y 3) la formación de carbón amorfo, como producto de reacción, en la superficie de los sustratos obstaculizó el recubrimiento mediante la técnica de ALD (Sharifi et al., 2012).

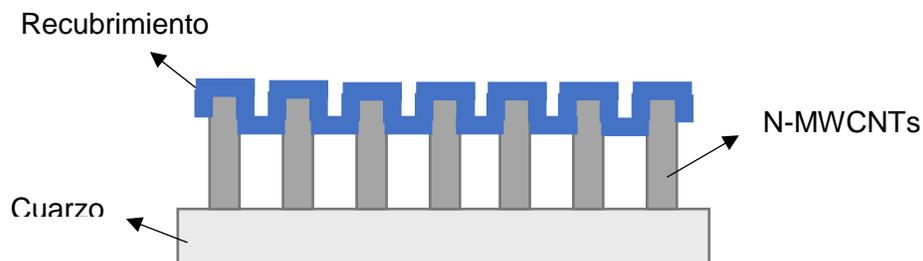


Figura 24. Esquema del tipo de recubrimiento sugerido.

En consecuencia, de acuerdo a los resultados obtenidos por TEM, se puede mencionar que los N-MWCNTs no fueron recubiertos en su totalidad, sugiriendo que estos solo se hayan recubierto en la parte superior de los nanotubos, como se muestra en la figura 24. Esto puede ser debido principalmente a la falta de tiempo de residencia del precursor en el reactor al momento de realizar los depósitos, lo cual evita que todos los nanotubos soportados en el sustrato se impregnen con el precursor.

3.8 Eliminación de la plantilla

Con el objetivo de diseñar un dispositivo que nos permita modular los materiales y composiciones de los mismos, para su potencial aplicación como materiales fotocatalíticos, en el presente trabajo se planteó utilizar la plantilla de nanotubos soportados sobre el sustrato de cuarzo para generar nanotubos de materiales inorgánicos, soportados sobre el mismo sustrato. De esta forma, los nanotubos de carbono funcionarían como un molde, en el cual se depositaría el material deseado, y posteriormente, mediante un proceso térmico se eliminaría la base orgánica de la plantilla sin afectar las propiedades estructurales de las nanoestructuras resultantes.

En este trabajo a partir de los nanotubos recubiertos con TiO_2/ZnO , se realizó un tratamiento térmico a 500°C utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y una atmósfera de aire seco, por una hora.

Una vez transcurrido el tiempo empleado para eliminar la plantilla orgánica, se observó un cambio en el sustrato, pasando de un color negro, a un tono rojizo con zonas más claras, como se puede observar en la figura 25. La presencia de la tonalidad rojiza se debe a la presencia de hierro en los nanotubos de

carbono. Así mismo, observó una pérdida en la adherencia de material resultante con el sustrato de cuarzo, resultando en una fina capa quebradiza de lo que se esperarían fueran nanotubos de TiO_2 alineados.

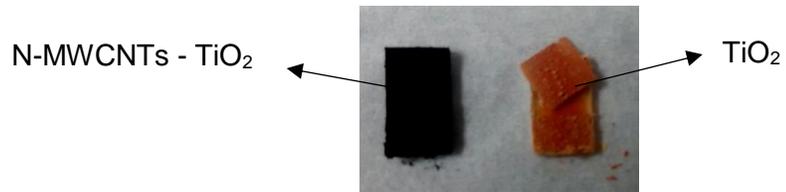


Figura 25. Muestra de nanotubos recubiertos antes y después de la eliminación del carbón.

Con el objetivo de verificar si el proceso utilizado para eliminar la plantilla orgánica fue eficiente, se analizó la muestra mediante microscopia electrónica de transmisión. Se realizó un estudio por TEM para corroborar la eliminación de la plantilla de carbono y la retención de la forma cilíndrica de los nanotubos con la bicapa semiconductor. En la figura 26 se muestran las imágenes de TEM de la muestra con 342 ciclos de TiO_2 , en las cuales, se puede observar que la estructura tubular de los materiales colapso, generando cadenas de cristales.

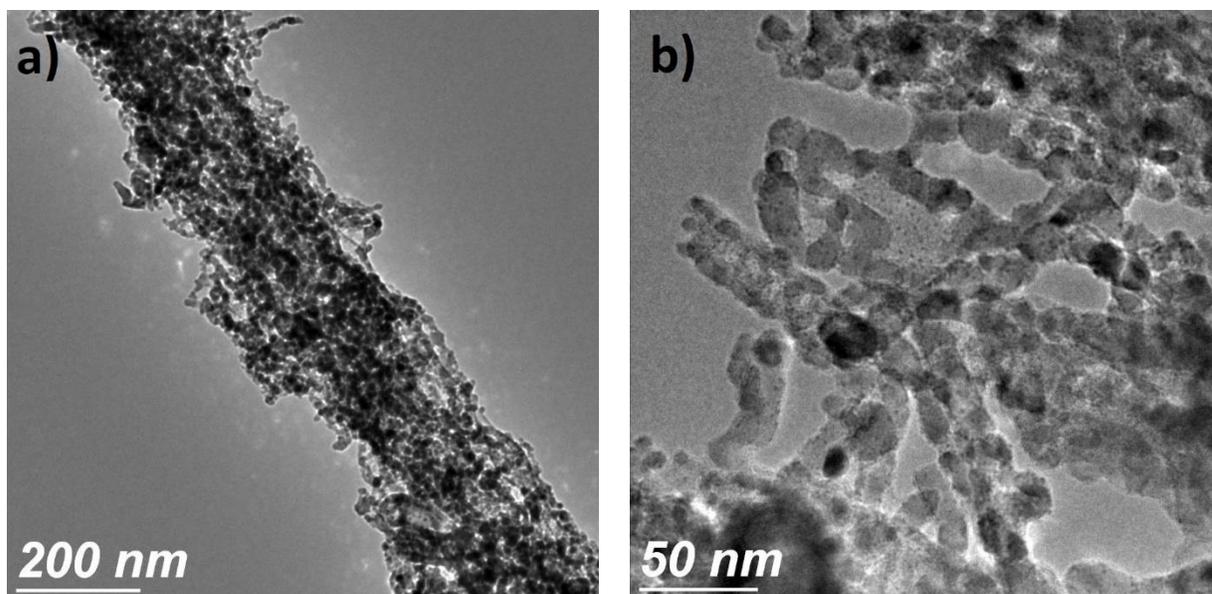


Figura 26. Imágenes obtenidas por TEM de la muestra de TiO₂ con 342 ciclos después de la eliminación de la plantilla.

En las investigaciones realizadas por Franklin Muñoz-Muñoz et. Al., se reportó la fabricación de nanotubos de Al₂O₃ utilizando MWCNTs como plantilla (Muñoz-muñoz et al., 2015). En dicho trabajo se reporta la relación de la rampa de temperatura con la retención tubular del óxido metálico y se concluye que, para nanotubos con recubrimientos muy delgados, las velocidades de calentamiento son esenciales para retener la forma cilíndrica de la plantilla de MWCNTs inicial. Debido a lo anterior, será importante modificar el procedimiento utilizado para la eliminación de la plantilla orgánica, variando las razones de calentamiento, ambiente químico y flujos de gas utilizados.

Debido a los problemas de adherencia obtenidos después de la eliminación de la plantilla orgánica, se procedió a mantener la plantilla de carbón para realizar los estudios de actividad fotocatalítica de los nanotubos soportados sobre el sustrato de cuarzo.

3.8 Fotocatálisis

3.8.1 Mecanismo Fotocatalítico

Los materiales sintetizados en el presente trabajo presentan un alto potencial para ser utilizados como materiales fotocatalíticos, debido a la presencia de TiO_2 en su fase anatasa como material base, sobre los nanotubos de carbono soportados. La presencia de TiO_2 en su fase anatasa, es un factor positivo en el dispositivo fabricado, debido a que esta fase cristalina presenta las mejores propiedades fotocatalíticas en comparación con las fases de TiO_2 , rutilo y brookita, esto debido a su energía de la banda de conducción que permite la adsorción de moléculas y la transferencia de cargas para formar grupos hidroxilo y iones súperoxido.

Los resultados obtenidos por XRD demuestran la presencia del TiO_2 en su fase anatasa, la cual presenta las mejores propiedades fotocatalíticas en comparación con las fases rutilo y brookita debido a su energía de la banda de conducción que permite la adsorción de moléculas y la transferencia de cargas para formar grupos hidroxilo y iones súper oxido (Delsouz Khaki, Shafeeyan, Raman, & Daud, 2017). Sin embargo, uno de los problemas que presenta este material es una tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados el cual afecta directamente la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Una alternativa para aumentar el tiempo de vida de los pares electrón-hueco fotogenerados es la combinación del TiO_2 con el ZnO esto mediante la transferencia de cargas de un semiconductor a otro, y consecuentemente, incrementar la actividad fotocatalítica del dispositivo (figura 27) (Zheng et al., 2015).

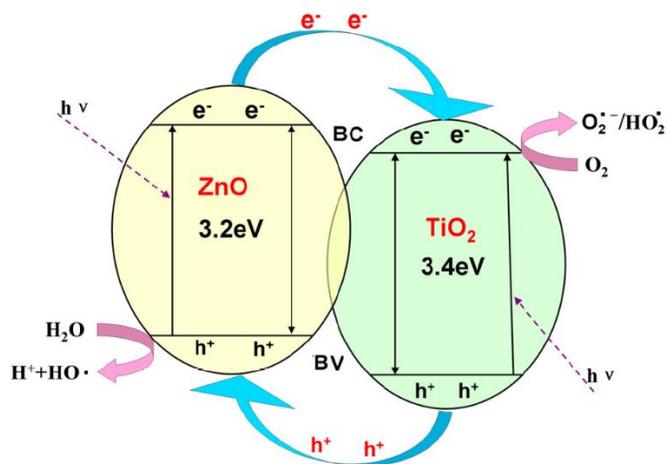
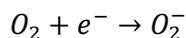


Figura 27. Mecanismo fotocatalítico de la combinación de ZnO con TiO₂ (Zheng et al., 2015).

No obstante, los valores de energía de las brechas de banda prohibidas del TiO₂ y ZnO son muy similares entre sí (alrededor de 3.2 vs 3.4 eV, respectivamente), los potenciales de la banda de valencia (BV) y de conducción (BC) están ligeramente más cargados. Cuando el ZnO es irradiado con mayor energía que su brecha prohibida, los electrones son fotoexcitados de la BV a la BC dejando huecos en la BV, los cuales son transferidos a la BC del TiO₂ debido a la diferencia de potencial y, por el contrario, los huecos son transferidos a la BV del ZnO. De esta manera, debido a la formación de la heterounión, la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados se reduce significativamente (Xiao, 2012). De esta forma, los huecos transferidos al ZnO pueden recombinarse, liberando calor, o transferirse a la superficie del semiconductor donde pueden reaccionar con grupos hidroxilo (OH⁻) (R3) o moléculas de H₂O adsorbidas para formar radicales hidroxilos (R4) (Gupta et al., 2012).



Tras la formación de estas especies, la oxidación de reactantes orgánicos se genera mediante ataques sucesivos de los radicales hidroxilos. Por otra parte, el oxígeno disuelto juega un papel importante en la remoción de las cargas negativas de la superficie creando iones súper oxido (R5) (Gupta et al., 2012).



R5

3.8.2 Degradación de Amaranto

En este trabajo, se evaluó la actividad fotocatalítica de los dispositivos fabricados mediante la degradación del colorante Amaranto. El Amaranto pertenece a la familia de los colorantes azo con picos de adsorción típicos en 520 nm debido a los electrones π deslocalizados en el cromóforo (grupo azo) y cuatro bandas de adsorción a 216, 242, 282 y 330 nm debido a la excitación de los electrones π en los anillos de naftaleno sustituidos con grupos SO_3^- y OH (figura 26)(Karkmaz, Puzenat, Guillard, & Herrmann, 2004).

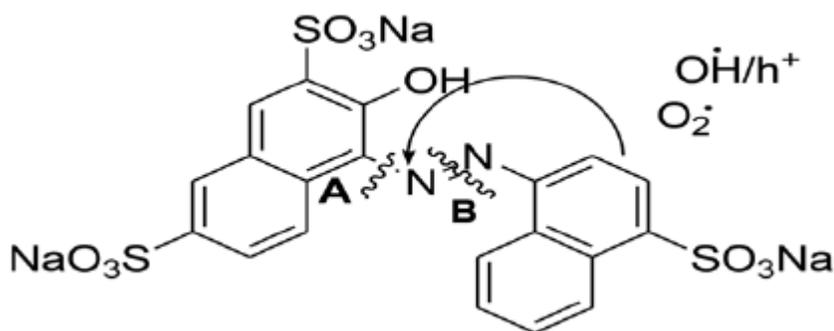


Figura 28. Molécula del colorante de Amaranto.

Con el fin de aumentar la sensibilidad foto catalítica del dispositivo fabricado, se utilizó una celda de cuarzo con capacidad máxima de 4 ml. Se utilizó una concentración de una solución con amaranto de 20 ppm y se probaron los nanotubos recubiertos soportados sobre cuarzo bajo radiación ultravioleta con una longitud de onda de 300 nm. Se monitoreo la perdida de la señal del grupo azo localizado a 520 nm, tomando lecturas en el espectrofotómetro cada 15 min. La figura 29 (a), muestra la evolución del espectro del colorante en presencia de los nanotubos de carbono recubiertos con TiO_2 , en función del tiempo de exposición a luz UV. Como se puede observar, se presenta una degradación del 88 %, eliminando casi por completo la presencia del colorante. De igual forma, para el caso de los N-MWCNTs recubiertos con ZnO , se observó una degradación del 75 % del colorante (Figura 29 (b)). Por último, en la figura 29 (b y c), se observa una degradación de poco menos de la mitad del colorante, 48% para el caso de los N-MWCNTs

recubiertos con 342 y 54 ciclos de ALD de TiO_2 y ZnO y del 70% para el caso de los N-MWCNTs recubiertos con 342 y 107 ciclos de ALD de TiO_2 y ZnO.

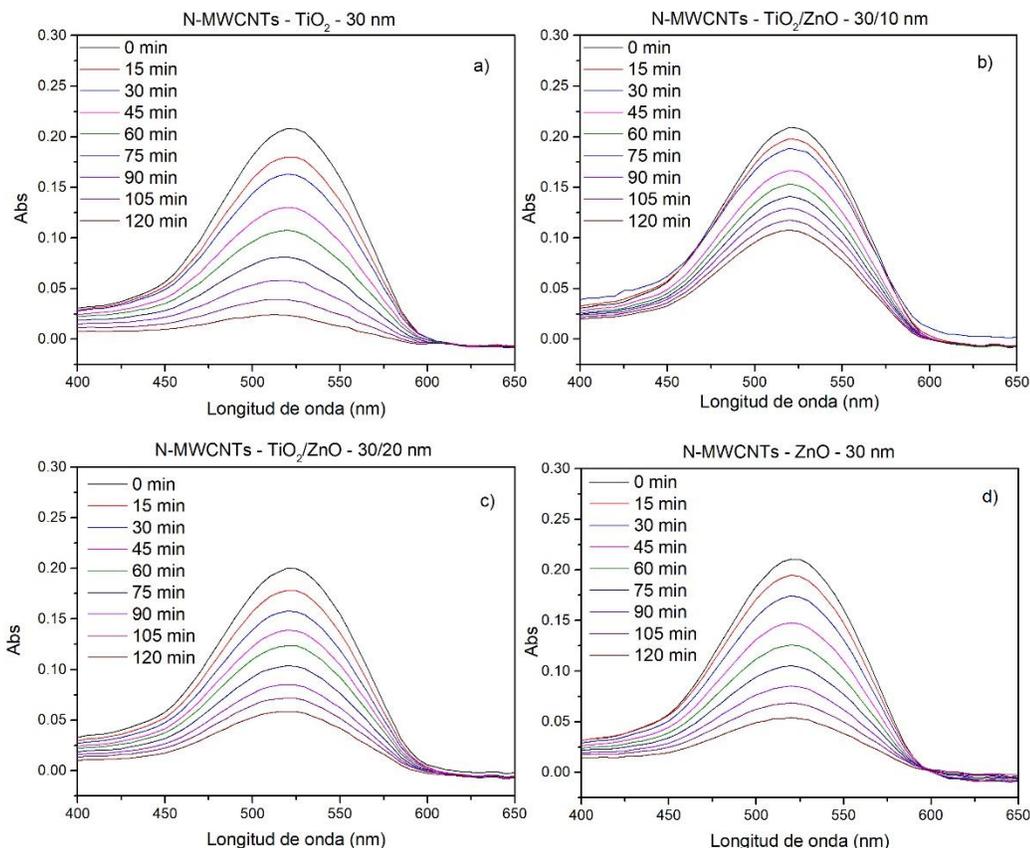


Figura 29. Evolución del espectro de absorbancia de Amaranth con respecto al tiempo en presencia de los dispositivos sintetizados.

El dispositivo que presenta mejor actividad fotocatalítica son los N-MWCNTs recubiertos con TiO_2 , seguido del dispositivo fabricado compuesto por N-MWCNTs y ZnO. Estos resultados están de acuerdo con los antecedentes consultados en donde, en su mayoría, el TiO_2 en su fase anatasa tiene mejor actividad en comparación con el ZnO en su fase cíclica. A pesar de que los dispositivos que estaban compuestos por las bicapas de TiO_2/ZnO presentaron una actividad inferior a la de los semiconductores puros, se observó que a medida que se incrementa el espesor del ZnO sobre el TiO_2 , la actividad fotocatalítica incrementaba, con una actividad muy similar a la del dispositivo recubierto con ZnO. Este efecto puede deberse a que el espesor de ZnO depositado en la bicapa es demasiado grueso que no existe contribución del TiO_2 en el

proceso catalítico. Otra posible explicación puede ser que, los nanotubos de carbono se recubrieron preferencialmente de ZnO en vez de la bicapa. Cabe señalar que la contribución en los procesos de degradación de los nanotubos de carbono soportados sobre los sustratos de cuarzo es despreciable, como se observa en la figura 30.

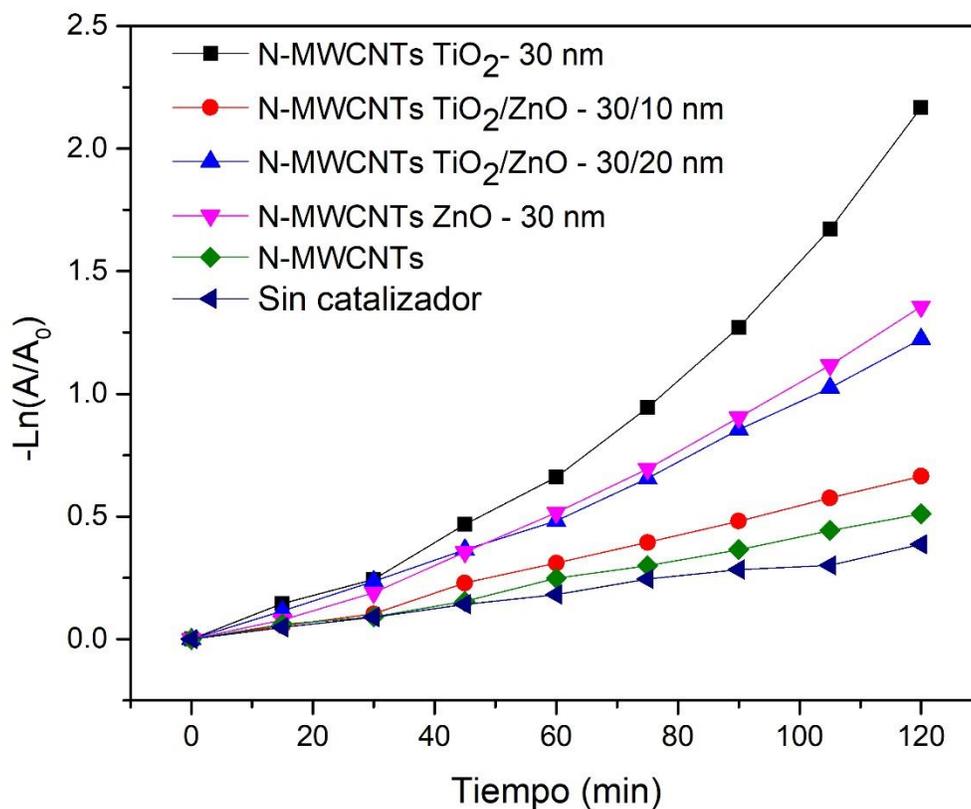


Figura 30. Graficas obtenidas tras la degradación del colorante en los N-MWCNTs recubiertos.

Con el fin de evaluar la ventaja de utilizar la plantilla de nanotubos de carbono como dispositivo fotocatalítico, se evaluó la actividad fotocatalítica de sustratos de silicio recubiertos, utilizados como testigos durante el recubrimiento del sustrato con los nanotubos alineados. En la figura 31 se puede observar una tendencia similar a la obtenida en los dispositivos recubiertos, donde los óxidos puros presentaron una mayor actividad fotocatalítica, seguido por la bicapa de TiO_2/ZnO , que presentó una actividad catalítica muy similar para ambos espesores de ZnO.

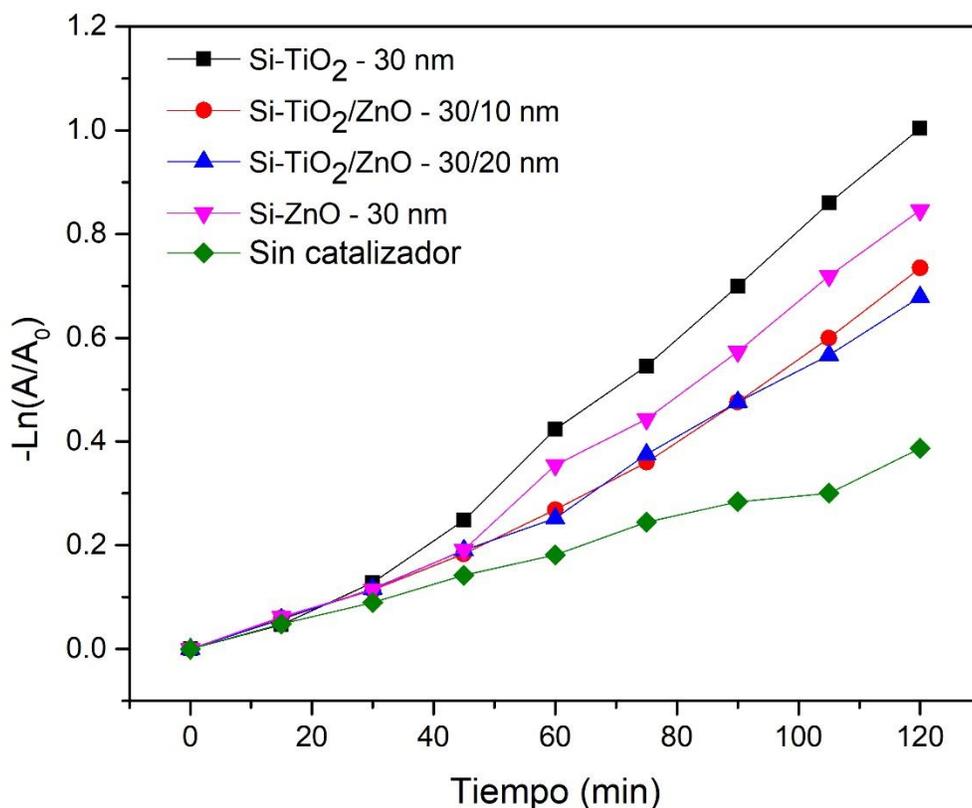


Figura 31. Graficas obtenidas tras la degradación del colorante sobre los testigos de silicio.

De acuerdo al trabajo de Ruilai Liu et.al. donde sintetizaron nanofibras compuestas de TiO₂/ZnO con diferentes concentraciones de cada oxido metálico, para pequeñas cantidades de ZnO, la transferencia de cargas no es obvia. Al aumentar la cantidad de ZnO la actividad fotocatalítica también incrementa, sin embargo, una concentración muy alta dificultara el contacto entre el TiO₂ y las especies de oxígeno, resultando en una disminución de la actividad fotocatalítica de la heteroestructura (Liu, Ye, Xiong, & Liu, 2010).

La disminución de la degradación del colorante cuando se recubre el TiO₂ con ZnO puede ser debido al potencial que se genera en la interface de la heterounión debido a las cargas acumuladas. Como se muestra en la Figura 32, cuando un electrón es excitado a la banda de conducción y se transfiere a la banda de conducción del TiO₂, este se queda atrapado en esa zona, generando una zona de agotamiento con los huecos. Este fenómeno de atracción de cargas impide que los huecos reaccionen para formar los radicales

hidroxilos. Por lo tanto, es importante remover los electrones fotoexcitados mediante la formación de iones súper oxido.

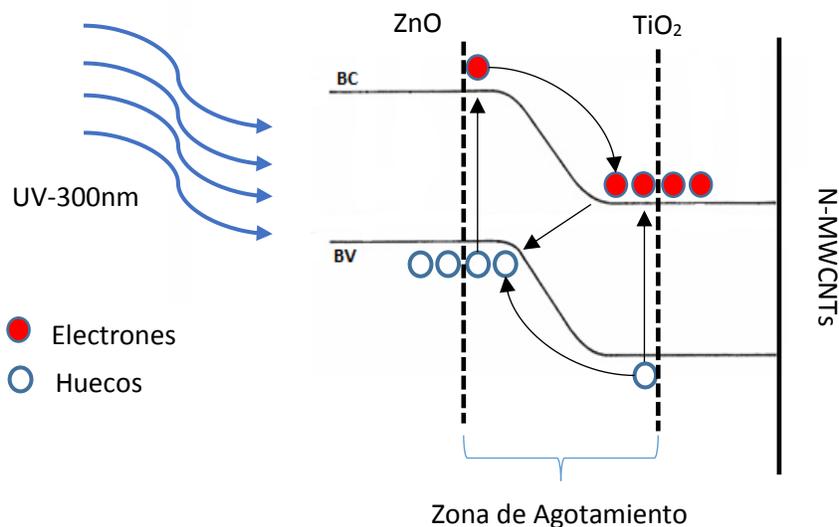


Figura 32. Esquema del mecanismo de la generación de la zona de agotamiento.

Por otra parte, Minghui Wang y colaboradores, sintetizaron nanotubos híbridos de TiO₂@ZnO. El compuesto formado por los dos semiconductores (ZnTiO₃) incremento la actividad fotocatalítica en comparación con los óxidos por separado debido a la disminución de la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco por la transferencia de cargas de un semiconductor a otro.

A pesar de que el dispositivo propuesto al inicio de proyecto de tesis no fue fabricado con éxito, el dispositivo desarrollado en este trabajo nos permite una manipulación sencilla de los nanotubos además de que, después de las reacciones fotocatalíticas, el catalizador es recuperable en su totalidad dando la posibilidad de que este se pueda utilizar con diferentes fines. Además, se observó un incremento en la actividad fotocatalítica del dispositivo, en comparación con sustratos de silicio recubiertos, lo que nos muestra un incremento en el área superficial del dispositivo. Así mismo, la metodología propuesta es un proceso escalable, debido a que los procesos de síntesis de los nanotubos soportados y el recubrimiento de los mismos se llevaron a cabo con equipos comerciales y de uso industrial.

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo se planeó el desarrollo de un dispositivo con actividad fotocatalítica que permitiera la modulación de los materiales y composición de los mismos, así como su fácil recuperación después de su aplicación en los procesos de remediación. Para esto el proyecto se basó en dos etapas principales (i) la fabricación de la plantilla y (ii) el recubrimiento de la plantilla con un material fotoactivo.

Etapas (i)

- Se logró fabricar un sistema de rocío pirolítico, basado en un nebulizador ultrasónico, para la fabricación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y alineados verticalmente sobre un sustrato plano.
- Los nanotubos soportados sobre el sustrato de cuarzo presentaron longitudes de 45 a 270 μm .
- Se observó que a mayores flujos la longitud de los nanotubos disminuía como se observó en las imágenes de SEM.
- La morfología de los nanotubos fue de tipo “bamboo” de acuerdo a las imágenes de TEM, lo que nos da indicios de la presencia de nitrógeno en la red gráfica al momento del crecimiento de los nanotubos de carbono.
- Los espectros de Raman mostraron que los nanotubos sintetizados tienen una alta densidad de defectos debido a la inclusión de nitrógeno el cual genera imperfecciones en las redes gráficas.
- Mediante la técnica de XPS se logró determinar los estados químicos de los elementos presentes en los nanotubos de carbono al ser sintetizados, observándose que la especie que predominó en las redes de los nanotubos fue en forma de pirrol.
- De acuerdo a los resultados obtenidos se logró a completar de forma efectiva la primera etapa del proyecto de tesis.

Etapa (ii)

- Se realizó una adecuación al sistema de depósito de capa atómica para realizar los depósitos sobre los sustratos con los nanotubos de carbono soportados, con el fin de lograr el recubrimiento de los mismos.
- Se logró el recubrimiento de algunos nanotubos de carbono con TiO_2 y ZnO y una bicapa de ambos semiconductores. Estos nanotubos presentaron en su mayoría un recubrimiento granulado y conformal a la pared externa. Se observó un espesor de 10 nm para el caso del TiO_2 y 25 nm para el ZnO , mientras que en el caso de las bicapas se observó un espesor de 10 nm para la bicapa con menos ciclos de ZnO y 25 nm con más ciclos de ZnO .
- Las imágenes de TEM revelaron que no se lograron recubrir todos los nanotubos de carbono de la plantilla, lo cual se propone que fue debido a la falta de difusión de los precursores en los nanotubos alineados, por lo que solo se recubrieron unas cuantas micras.
- Se propuso un método para la generación de nanotubos de materiales inorgánicos, utilizando la plantilla de nanotubos de carbono como plantilla removible. Sin embargo, el proceso de eliminación de la plantilla no fue satisfactorio, debido a que no se logró mantener una estructura tubular de los semiconductores de acuerdo a las imágenes de TEM. Además, no fue posible mantener una adherencia fuerte al sustrato de cuarzo después de la eliminación de la parte orgánica.
- De acuerdo a los resultados obtenidos, la segunda etapa del proyecto no fue lograda como fue propuesta en un principio, sin embargo, se logró crear el dispositivo compuesto de un soporte con nanotubos de carbono alineados verticalmente, recubiertos con un material fotoactivo.

Actividad fotocatalítica

- El recubrimiento de los N-MWCNTs con solamente TiO_2 presento la mejor actividad fotocatalítica, seguido de el recubrimiento con ZnO .

- La actividad fotocatalítica de los N-MWCNTs con la bicapa disminuyó en comparación con los nanotubos recubiertos con los óxidos por separado debido a la generación de un potencial en la interface que evita la formación de radicales hidroxilo en la superficie del ZnO.
- Es necesario liberar el potencial en la interface mediante la formación de iones súper óxido para incrementar la actividad fotocatalítica.
- Se demostró el incremento en el área superficial mediante la actividad fotocatalítica de los nanotubos recubiertos en comparación con las películas delgadas.
- Después de las pruebas foto catalíticas, los nanotubos recubiertos se mantuvieron soportados sobre el cuarzo, demostrando su potencial para ser utilizados como dispositivos.

Trabajo a futuro

- La difusión de los precursores en los sustratos con N-MWCNTs alineados verticalmente representa un problema para generar un recubrimiento a lo largo del nanotubo, por lo que, es necesario realizar una serie de modificaciones al sistema ALD de tal manera que aumente el tiempo de residencia de los gases para que estos puedan impregnar una mayor superficie de las paredes de los nanotubos.
- La formación del potencial en la interfaz de los semiconductores afecta la actividad fotocatalítica del material, por lo que, es necesario mantener los dos semiconductores en contacto con la solución de tal forma que se liberen los fotoelectrones de la banda de conducción del TiO₂ mediante la formación de iones súper óxido.

Literatura citada

- Acauan, L., Dias, A. C., Pereira, M. B., Horowitz, F., & Bergmann, C. P. (2016). Influence of Different Defects in Vertically Aligned Carbon Nanotubes on TiO₂ Nanoparticle Formation through Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(25), 16444–16450. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04001>
- Aguilar-Elguézabal, A., Antúnez, W., Alonso, G., Delgado, F. P., Espinosa, F., & Miki-Yoshida, M. (2006). Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and Related Materials*, *15*(9), 1329–1335. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.011>
- Alejandro, L., Saldaña, A., California, B., Alejandro, L., & Saldaña, A. (2018). Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California Maestría en Ciencias en Nanociencias Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno.
- Ameta, R., Jain, N., & Kothari, S. (2004). Photocatalytic bleaching of amaranth dye over ZnO powder. *Indian Journal of Chemical Technology*, *11*(3), 423–426.
- Annu, A., Bhattacharya, B., Singh, P. K., Shukla, P. K., & Rhee, H. W. (2017). Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario. *Journal of Alloys and Compounds*, *691*, 970–982. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.246>
- Askari, M. B., Banizi, Z. T., Soltani, S., & Seifi, M. (2018). Comparison of optical properties and photocatalytic behavior of TiO₂/MWCNT, CdS/MWCNT and TiO₂/CdS/MWCNT nanocomposites. *Optik*, *157*, 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.080>
- Bai, H., Zan, X., Zhang, L., & Delai, D. (2015). Multi-functional CNT / ZnO / TiO₂ nanocomposite membrane for concurrent filtration and photocatalytic degradation. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.016>
- Barreiro, A., Hampel, S., Rümmele, M. H., Kramberger, C., Grüneis, A., Biedermann, K., ... Pichler, T. (2006). Thermal decomposition of ferrocene as a method for production of single-walled carbon nanotubes without additional carbon sources. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*(42), 20973–20977. <https://doi.org/10.1021/jp0636571>
- Borb?n-Nu?ez, H. A., Dominguez, D., Mu?oz-Mu?oz, F., Lopez, J., Romo-Herrera, J., Soto, G., & Tiznado, H. (2017). Fabrication of hollow TiO₂ nanotubes through atomic layer deposition and MWCNT templates. *Powder Technology*, *308*, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.001>
- Chen, Z., Higgins, D., Tao, H., Hsu, R. S., & Chen, Z. (2009). Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(49), 21008–21013. <https://doi.org/10.1021/jp908067v>
- Cheng, C., Amini, A., Zhu, C., Xu, Z., Song, H., & Wang, N. (2014). Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures. *Scientific Reports*, *4*, 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep04181>
- Delsouz Khaki, M. R., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Liquids*, *258*, 354–365. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.030>

- Dominguez, D., Borbón-Nuñez, H. A., Romo-Herrera, J. M., Muñoz-Muñoz, F., Reynoso-Soto, E. A., Tiznado, H., & Soto, G. (2017). Optimal sidewall functionalization for the growth of ultrathin TiO₂ nanotubes via atomic layer deposition. *Journal of Materials Science*.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1632-2>
- Eder, D., & Windle, A. H. (2008). Morphology control of CNT-TiO₂ hybrid materials and rutile nanotubes, 2036–2043. <https://doi.org/10.1039/b800499d>
- Fu, L., & Yu, a M. (2014). Carbon Nanotubes Based Thin Films: Fabrication, Characterization and Applications. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 36, 40–61.
- Goate, & APP. (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Letters To Nature*, 353, 737–740.
<https://doi.org/10.0.4.14/354056a0>
- Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T. A., Nayak, A., Agarwal, S., & Sikarwar, S. (2012). Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering C*, 32(1), 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.08.018>
- Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Letters to Nature*. 352, 56-58
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Jiang, X., Manawan, M., Feng, T., Qian, R., Zhao, T., Zhou, G., ... Pan, J. H. (2018). Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catalysis Today*, 300(May 2017), 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>
- Kalita, G., Adhikari, S., Aryal, H. R., Afre, R., Soga, T., Sharon, M., & Umeno, M. (2009). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with nitrogen plasma for photovoltaic device application. *Current Applied Physics*, 9(2), 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.03.007>
- Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2004). Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(3), 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.009>
- Koziol, K., Boskovic, B. O., & Yahya, N. (2010). Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method, (July 2010). <https://doi.org/10.1007/8611>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- Leonhardt, A., Hampel, S., Müller, C., Mönch, I., Koseva, R., Ritschel, M., ... Büchner, B. (2006). Synthesis, Properties, and Applications of Ferromagnetic-Filled Carbon Nanotubes. *Chemical Vapor Deposition*, 12(6), 380–387. <https://doi.org/10.1002/cvde.200506441>
- Li, W. Z., Wen, J. G., & Re, Z. F. (2002). Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 74, 397–402. <https://doi.org/10.1007/s003390201284>
- Liu, R., Ye, H., Xiong, X., & Liu, H. (2010). Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.002>

- Marichy, C., & Pinna, N. (2013). Carbon-nanostructures coated/decorated by atomic layer deposition: Growth and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(23–24), 3232–3253. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.007>
- Mihalchik, A. L., Ding, W., Porter, D. W., McLoughlin, C., Schwegler-Berry, D., Sisler, J. D., ... Qian, Y. (2015). Effects of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes compared to pristine multi-walled carbon nanotubes on human small airway epithelial cells. *Toxicology*, 333, 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2015.03.008>
- Muñoz-muñoz, F., Soto, G., Domínguez, D., Romo-herrera, J., Bedolla-valdez, Z. I., Alonso-núñez, G., ... Tiznado, H. (2015). The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates. *Powder Technology*, 286, 602–609. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.015>
- Naik, A. P., Salkar, A. V., Majik, M. S., & Morajkar, P. P. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of Amaranth dye on mesoporous anatase TiO₂: Evidence of C-N, NN bond cleavage and identification of new intermediates. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 16(7), 1126–1138. <https://doi.org/10.1039/c7pp00090a>
- Nxumalo, E. N., & Coville, N. J. (2010). Nitrogen doped carbon nanotubes from organometallic compounds: A review. *Materials*, 3(3), 2141–2171. <https://doi.org/10.3390/ma3032141>
- Oehrlein, G. S., Metzler, D., & Li, C. (2015). Atomic Layer Etching at the Tipping Point: An Overview. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(6), N5041–N5053. <https://doi.org/10.1149/2.0061506jss>
- Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G., Kudashov, A. G., Belavin, V. V., Vyalikh, D. V., & Molodtsov, S. L. (2009). Orientation ordering of N₂ molecules in vertically aligned CN x nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 94(3), 437–443. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4914-3>
- Pereira, W. S., & Freire, R. S. (2006). Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(5), 832–838. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000500003>
- Ren, Zhifeng, Yucheng Lan, Y. W. (2013). *Aligned Carbon Nanotubes Physics, Concepts, Fabrication and Devices*. Springer, Boston, USA.
- Sharifi, T., Nitze, F., Barzegar, H. R., Tai, C. W., Mazurkiewicz, M., Malolepszy, A., ... Wågberg, T. (2012). Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion. *Carbon*, 50(10), 3535–3541. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.022>
- Shen, K., Wu, K., & Wang, D. (2014). Band alignment of ultra-thin hetero-structure ZnO/TiO₂ junction. *Materials Research Bulletin*, 51, 141–144. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.013>
- Shi, D., Guo, Z., & Bedford, N. (2015). *Nanomaterials and devices*. El SevierWaltham, USA.
- Song, S., Golden, D. M., Hanson, R. K., & Bowman, C. T. (2002). A shock tube study of benzylamine decomposition: Overall rate coefficient and heat of formation of the benzyl radical. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(25), 6094–6098. <https://doi.org/10.1021/jp020085l>

- Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-herrera, J. M., Cruz-silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., ... Terrones, M. (2007). Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube, *1*(4), 369–375.
- Sun, Y., Chen, L., Bao, Y., Wang, G., Zhang, Y., Fu, M., ... Ye, D. (2018). Roles of nitrogen species on nitrogen-doped CNTs supported Cu-ZrO₂ system for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*, *307*(September 2016), 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.017>
- Usman, I. B., Matsoso, B., Ranganathan, K., Naidoo, D., Coville, N. J., & Wamwangi, D. (2018). Magnetic properties of aligned iron containing nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, *209*, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.003>
- Vasilaki, E., Vamvakaki, M., & Katsarakis, N. (2018). Complex ZnO-TiO₂ Core–Shell Flower-Like Architectures with Enhanced Photocatalytic Performance and Superhydrophilicity without UV Irradiation. *Langmuir*, *34*(31), 9122–9132. research-article. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01619>
- Xiao, F. X. (2012). Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *4*(12), 7055–7063. <https://doi.org/10.1021/am302462d>
- Xiao, F. X., Hung, S. F., Tao, H. B., Miao, J., Yang, H. Bin, & Liu, B. (2014). Spatially branched hierarchical ZnO nanorod-TiO₂ nanotube array heterostructures for versatile photocatalytic and photoelectrocatalytic applications: Towards intimate integration of 1D-1D hybrid nanostructures. *Nanoscale*, *6*(24), 14950–14961. <https://doi.org/10.1039/c4nr04886e>
- Yan, X., Zou, C., Gao, X., & Gao, W. (2012). ZnO/TiO₂ core–brush nanostructure: processing, microstructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(12), 5629. <https://doi.org/10.1039/c2jm15477c>
- Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., ... Zheng, Y. (2015). Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, *168–169*, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.001>

Anexos

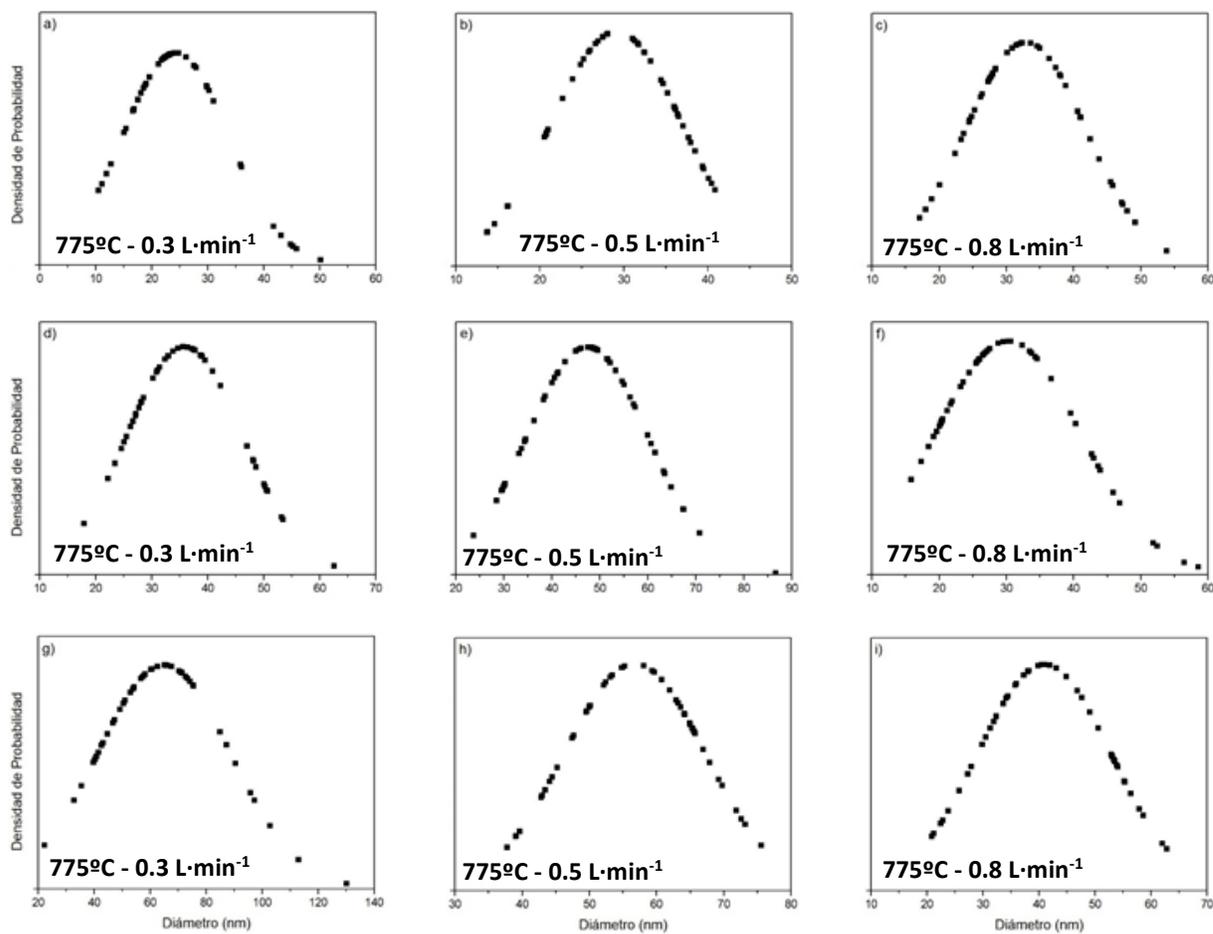


Figura 33. Graficas de las distribuciones de diámetro de los M-MWCNTs a diferentes condiciones de síntesis