

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE NANOTUBOS DE ZNO SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRIO Y DE SNO<sub>2</sub>:F

## SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ZNO NANOTUBES ON SUBSTRATES OF GLASS AND SNO<sub>2</sub>:F

Julio Alarcón<sup>1</sup>, Javier Gago<sup>2</sup>, Juan Rodríguez<sup>3</sup>

### RESUMEN

*En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización morfológica de nanotubos de ZnO, fabricados a partir de semillas de óxido de zinc fabricadas por el método del rociado pirolítico. El crecimiento de los nanotubos de ZnO se llevó a cabo sumergiendo los sustratos con las semillas de ZnO en una solución acuosa de nitrato de zinc y metenamina. Las muestras fabricadas bajo diferentes condiciones se analizaron en su morfología por Microscopia Electrónica de Barrido.*

*Palabras clave.- Fotocatálisis, ZnO, Nanotubos.*

### ABSTRACT

*In this paper the synthesis and morphologic characterization of ZnO nanotubes, made from zinc oxide seed produced by the spray pyrolysis method is reported. The growth of nanotubes of ZnO was conducted by dipping the substrate with a ZnO seed aqueous solution of zinc nitrate and methenamine. The samples manufactured under different conditions were analyzed in morphology by Scanning Electron Microscopy.*

*Key words.- Photocatalysis, ZnO, Nanotubes.*

### INTRODUCCION

La necesidad de nuevos materiales que tengan forma de degradar de manera eficiente contaminantes en medio líquido son temas de profundo interés mundial [1]. Varios fotocatalizadores, especialmente los del tipo metal óxido como el óxido de titanio, óxido de estaño y el óxido de zinc, son materiales promisorios para la degradación de contaminantes orgánicos mediante la utilización de luz UV o solar [2-9]. El óxido de zinc (ZnO), un semiconductor tipo-n de ancha banda prohibida, juega un importante papel en muchos

campos de aplicación desde la optoelectrónica hasta la conversión de energía, fotocatalisis y sensores de gas [10-14]. En cuanto a la fotocatalisis, el ZnO es más eficiente que el TiO<sub>2</sub>, el fotocatalizador más intensamente estudiado, en la fotodegradación de algunos compuestos orgánicos [15-19].

Sin embargo, la aplicación del ZnO como fotocatalizador fue muy limitada debido a su fotoestabilidad en solución acuosa. Por lo tanto, mejorar la estabilidad del ZnO sin sacrificar su eficiencia representa problemas científicos y tecnológicos muy atractivos por resolver.

---

La Revista Científica TECNIA protege los derechos de autor bajo la Licencia 4.0 de Creative Commons: Attribution 4.0 International (CC BY 4.0)

<sup>1</sup>Consultor en Euroequip, <sup>2</sup>Maestro de la Dirección de Investigación y Desarrollo del Instituto Peruano de Energía Nuclear – IPEN, <sup>3</sup>Dr. de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Director del Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Kislov et al., investigaron la fotoestabilidad y la actividad fotocatalítica de diferentes superficies cristalinas de ZnO [20].

Ellos demostraron que la fotólisis del ZnO dependía fuertemente de la orientación, y que la superficie (000-1)-O presentaba la más baja estabilidad en la fotólisis. Por otra parte, la reacción fotocatalítica de la superficie (10-10) presenta la más alta actividad seguida de la superficie, (0001)-Zn, mientras que la superficie (000-1)-O muestra la más baja actividad. Basados en esta investigación, el reto es diseñar micro/nano estructuras de ZnO que presenten superficies fotoestables y encontrar métodos para bloquear la superficie polar con terminando -O, lo que haría al ZnO un material más resistente a la fotocatalisis.

De acuerdo a este análisis, las estructuras tubulares de ZnO orientadas en el eje c, podrían ser los candidatos idóneos para aplicaciones fotocatalíticas porque tales estructuras tubulares están compuestas principalmente de superficies estables (10-10) en vez de superficies (000-1)-O y (0001)-Zn y poseen una gran área superficial. Las principales técnicas usadas para el crecimiento de nanotubos de ZnO incluyen el crecimiento asistido en plantillas y electrodeposición [21-25]. Aunque estos métodos pueden producir nanotubos de ZnO de alta calidad, generalmente enfrentan los problemas de remover las plantillas, tediosos procedimientos de operación, o requerimiento de sustratos especiales. Recientemente, se ha mostrado interés por el proceso de deposición por baño químico (CBD) para el crecimiento de varias estructuras tubulares de ZnO

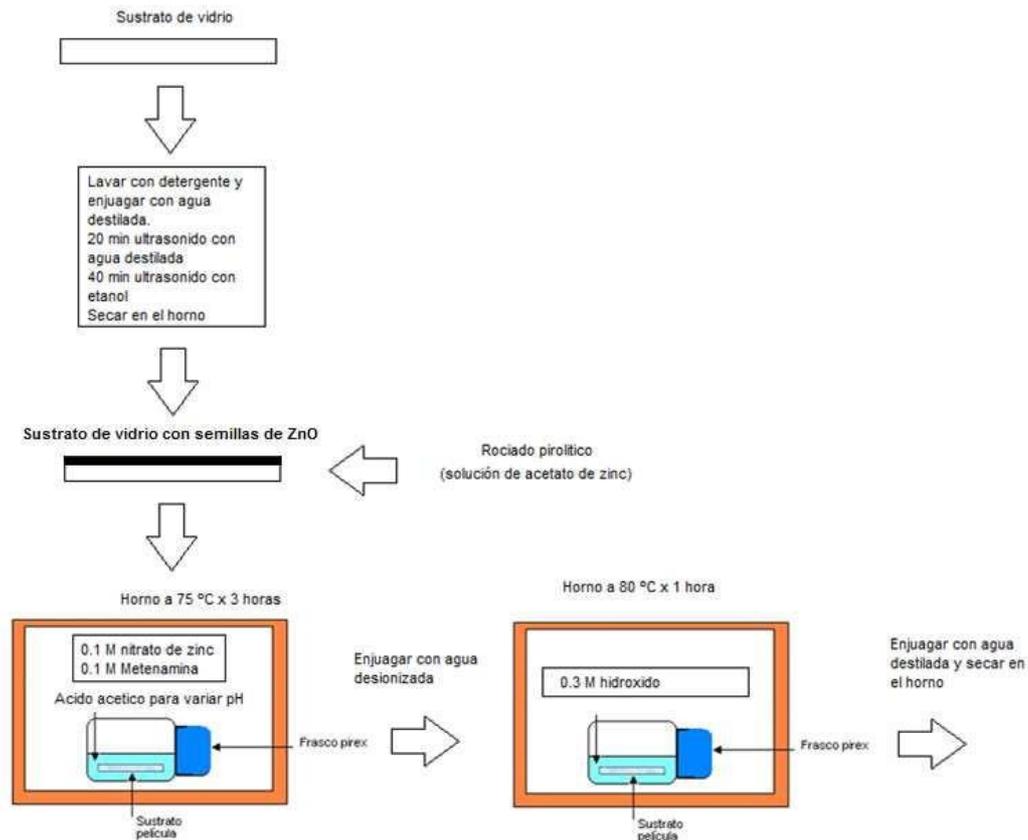
debido a que se requiere temperaturas relativamente bajas y es sencillo de manipular en diferentes sustratos [26].

## EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizaron químicos (Merck) P.A. Se usaron vidrio simple y vidrio FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) como sustratos. Las semillas de ZnO se prepararon por el método del rociado pirolítico, en el cual, básicamente, se prepara una solución de acetato de zinc 0.1 M diluido en una relación de etanol-agua de 3:1, respectivamente, que actuarán como solventes. Esta relación etanol-agua se utilizó porque en un estudio previo se determinó que películas fabricadas bajo esta relación en volumen presentan una morfología más uniforme y tamaño de partícula menor. Luego se agrega ácido acético para variar el pH a 4.0. La temperatura de deposición en el rociado pirolítico fue de 350° C.

El crecimiento de los nanotubos de ZnO se llevó a cabo sumergiendo los sustratos con las semillas de ZnO en una solución acuosa equimolar de 0.1 M de nitrato de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y 0.1 M de metenamina ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  HMT) a 75°C por 3 horas. Se varió el pH de esta solución agregando ácido acético.

Posteriormente, el sustrato fue removido de la solución, enjuagado con agua desionizada y sumergido nuevamente en una solución acuosa 0.3 M de NaOH a 80°C por 1 hora. Finalmente, se lavó el sustrato con agua desionizada y se secó a 100°C por una hora, ver Fig. 1.



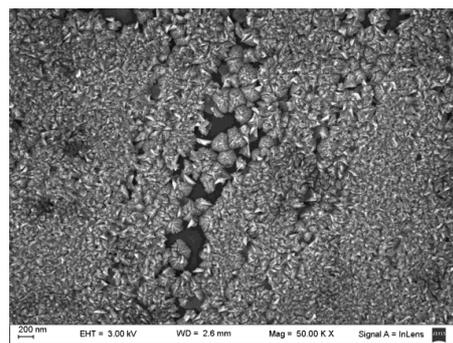
**Fig. 1** Esquema de preparación de los nanotubos de ZnO.

### MORFOLOGÍA DE LAS SEMILLAS DE ZnO

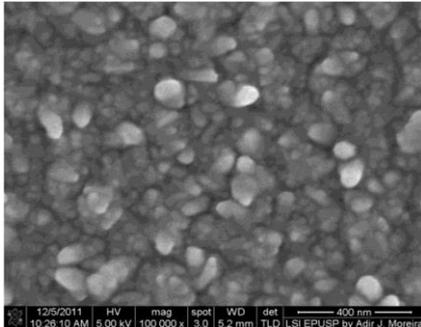
Se hicieron crecer los nanotubos sobre sustratos de vidrio simple y FTO, según Figuras 2 y 3 respectivamente.

Las condiciones en ambos casos fueron las mismas cambiando solo el tipo de sustrato.

Solución precursora de acetato de zinc 0.1 M en una relación 3/1 etanol/agua, pH 4 y la temperatura de depósito fue 350°C. Se observa una distribución de semillas más homogénea en el sustrato FTO.



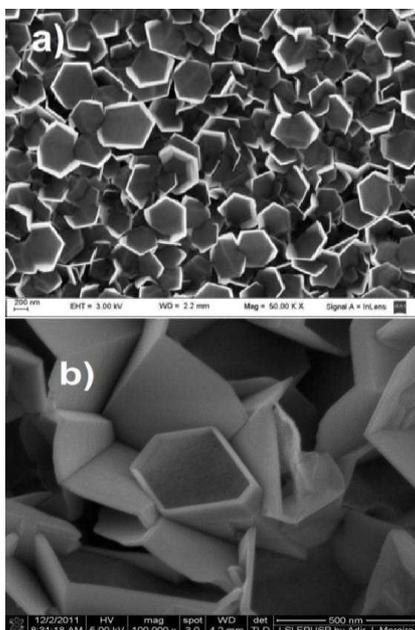
**Fig. 2** Semillas de ZnO depositadas sobre un sustrato de vidrio simple.



**Fig. 3** Semillas de ZnO crecidas sobre un sustrato conductor transparente FTO ( $\text{SnO}_2:F$ ).

### MORFOLOGÍA DE LOS NANOTUBOS DE ZnO CRECIDOS

La Figura 4 muestra los nanotubos de ZnO a partir de semillas de ZnO crecidas en la solución equimolar 0.1 M de metenamina y nitrato de zinc como función del pH de esta solución equimolar. Este crecimiento se llevó a cabo en un horno a 75° C durante tres horas a pH 5.74 y luego de un baño con NaOH, 0.3M por una hora a 80 °C.



**Fig. 4** Solución equimolar 0.1 m de metenamina y nitrato de zinc pH 5.74 a) Sustrato simple b) Sustrato FTO ( $\text{SnO}_2:F$ ).

### CONCLUSIONES

Se han fabricado nanotubos de ZnO en baño químico de metenamina y nitrato de zinc a pH 5.74, seguido por el baño químico en NaOH. Los arreglos de nanotubos muestran una alta orientación perpendicular al sustrato, formándose nanotubos hexagonales con un espesor de pared de varias decenas de nanómetros y diámetros externos alrededor de 650 nm. Debido a que los nanotubos crecieron a partir de las semillas de ZnO, el tamaño de los nanotubos estará determinado por las semillas originales, las cuales pueden ser controladas variando las condiciones de su depósito en el rociado pirolítico, ese trabajo se encuentra en desarrollo.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a los proyectos FINCYT PIBAP 140-2013, proyecto PROCYT 226-2008 -CONCYTEC-OAJ. Se agradece a la Dra. Claudia Marchi de la Universidad de Buenos Aires por la caracterización morfológica de las muestras.

### REFERENCIAS

1. Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* 1972, 238, 37–38.
2. Wang, Z., Huang, B., Dai, Y., Qin, X., Zhang, X., Wang, P., Liu, H., Yu, J., "Highly Photocatalytic ZnO/ $\text{In}_2\text{O}_3$  Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation Method". *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 4612–4617.
3. Yamashita, H., Honda, M., Harada, M., Ichihashi, Y., Anpo, M., Hirao, T., Itoh, N., Iwamoto, N., "Nanotubes include template-assisted growth and electro J. Phys". *Chem. B* 1998, 102, 10707–10711.
4. Quan, Quan, X., Yang, S., Ruan, X., Zhao, H., "Preparation of titnia nanotubes and theri enviromental applications as electrode, Environ". *Sci. Technol.* 2005, 39, 3770–3775.
5. Usseglio, S., Damin, A., Scarano, D.; Bordiga, S., Zecchina, A., Lamberti, C., "(I2)n encapsulation inside  $\text{TiO}_2$ : a way to tune photoactivity in the visible region *J. Am. Chem*". *Soc.* 2007, 129, 2822–2828.

6. **Soli Casados, D., Viguera-Santiago, E., Hernandez-Loez, S., Camacho-Loez, M. A.,** "Characterization and Photocatalytic Performance of Tin Oxide". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 1249–1252.
7. **Hou, L. R., Yuan C. Z, Peng Y.,** "Synthesis and photocatalytic property of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites". *Journal of Hazardous Materials.* 2007; 139(2):310–315.
8. **El-Maghraby, E. M., Nakamura, Y., Rengakuji, S.,** "Composite TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance". *Catal. Commun.* 2008, 9, 2357–2360.
9. **Ohsaki, H., Kanai, N., Fukunaga, Y., Suzuki, M., Watanabe, T., Hashimoto, K.,** "Photocatalytic Properties of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Multilayers". *Thin Solid Films* 2006, 502, 138–142.
10. **Baxter, J. B., Aydil, E. S.,** "Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Sol*". *Energy Mater Sol. Cells,* 90 (2006) 607-622.
11. **Yuas B. D., Yang P. D.,** "Nanowire-based all-oxide solar cells, *J. Am. Chem*". *Soc.* 2009, 131, 3756-3761.
12. **Yamazaki, T., Wada, S., Noma, T., Suzuki, T.,** "Gas-Sensing Properties of Ultrathin Zinc Oxide Films". *Sens. Actuators, B* 1993, 13-14, 594–595.
13. **Ye, C., Bando, Y., Shen, G., Golberg, D.,** "Thickness-Dependent Photocatalytic Performance of ZnO Nanoplatelets". *J. Phys. Chem. B* 110[31] (2006) 15146-15151.
14. **Han, X.-G., He, H.-Z., Kuang, Q., Zhou, X., Zhang, X.-H., Xu, T., Xie, Z.-X., Zheng, L.-S.,** "Controlling Morphologies and Tuning the Related Properties of Nano/Microstructured ZnO Crystallites". *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 584–589.
15. **Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V.** "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>". *Sol. Energy Mater. Sol*". *Cells* 2003, 77, 65–82.
16. **Yan, H., Hou, J., Fu, Z. & Yang, B., Yang, P., Liu, K., Wen, M., Chen, Y., Fu, S., Li, F.** "Growth and photocatalytic properties of one-dimensional ZnO nanostructures prepared by thermal evaporation. *Mater*". *Res. Bull.*, vol. 44, 2009, p.1954-1958.
17. **Pardeshi, S. K., Patil A. B.,** "Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide". *Pardeshi, S. K.; Patil, A. B. J. Hazard. Mater.* 2009, 163, 403–409.
18. **Tian, J., Chen, L., Yin, Y., Wang, X., Dai, J., Zhu, Z., Liu, X., Wu, P., Surf.,** "Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange Coat". *Technol.* 2009, 204, 205–214.
19. **Pardeshi, S. K., Patil, A. B.,** "Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechano-chemical method". *J. Mol. Catal. A: Chem* 2009, 308, 32–40.
20. **Kislov, N., Lahiri, J., Verma, H., Goswami, D. Y., Stefanakos, E., Batzill, M.,** "Photocatalytic degradation of methyl orange over single crystalline ZnO: orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO". *Langmuir* 2009, 25, 3310–3315.
21. **Elias, J., Tena-Zaera, R., Wang, G.-Y., Levy-Clement, C.,** "Conversion of ZnO nanowires into nanotubes with tailored dimensions". *Chem. Mater.* 2008, 20, 6633–6637.
22. **Guang-Wei, S., Xiao-Hong, Z.; Wen-Sheng, S.; Xia, F., Jack, C. C., Chun- Sing, L., Shuit-Tong, L., Chang-Hong, L.,** "Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates". *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 053111.
23. **She, G. W., Zhang, X. H., Shi, W. S., Fan, X., Chang, J. C., Lee, C. S., Lee, S. T., Liu, C. H.,** "Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates". *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 053111.
24. **Yu, L. G., Zhang, G. M., Li, S. Q., Xi, Z. H., Guo, D. Z.,** "Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage". *J. Cryst. Growth* 2007, 299,184–188.

25. **Sun, Y., Fuge, G. M.; Fox, N. A., Riley, D. J., Ashfold, M. N. R.**, “Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film Adv”. Mater. 2005, 17, 2477–2481.
26. **Vayssieres, L., Keis, K., Hagfeldt, A., Lindquist, S. E.**, “Three-dimensional array of

highly oriented crystalline ZnO microtubes Chem”. Mater. 2001, 13, 4395–4398.

Correspondencia: jrodriguez@uni.edu.pe

Recepción de originales: abril 2015  
Aceptación de originales: julio 2015