

A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid y M. Miki-Yoshida

Departamento de Física de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Chihuahua, Chihuahua, 31136, México.

El ZnO es un material versátil debido a que es aplicable en una gran variedad de dispositivos. Sin embargo, cuando es utilizado en sistemas donde interviene un medio acuoso, éste material se disuelve [1, 2]. Por lo general esto sucede cuando el ZnO se emplea como fotocatalizador para la inhibición de compuestos nocivos o en celdas solares de tinta sensible. Lo anterior implica una limitada estabilidad y por ende un tiempo de vida corto. Se cree que una solución a tal problemática es la generación de estructuras de coraza, lo cual implica no solo su permanencia, sino que el material conserve la propiedad que sea de interés. Es por ello que este trabajo contempló la fabricación de estructuras de núcleo-coraza acoplando distintos óxidos metálicos y se realizó un análisis de solubilidad para probar la estabilidad de la nanoestructura.

## Materiales y métodos

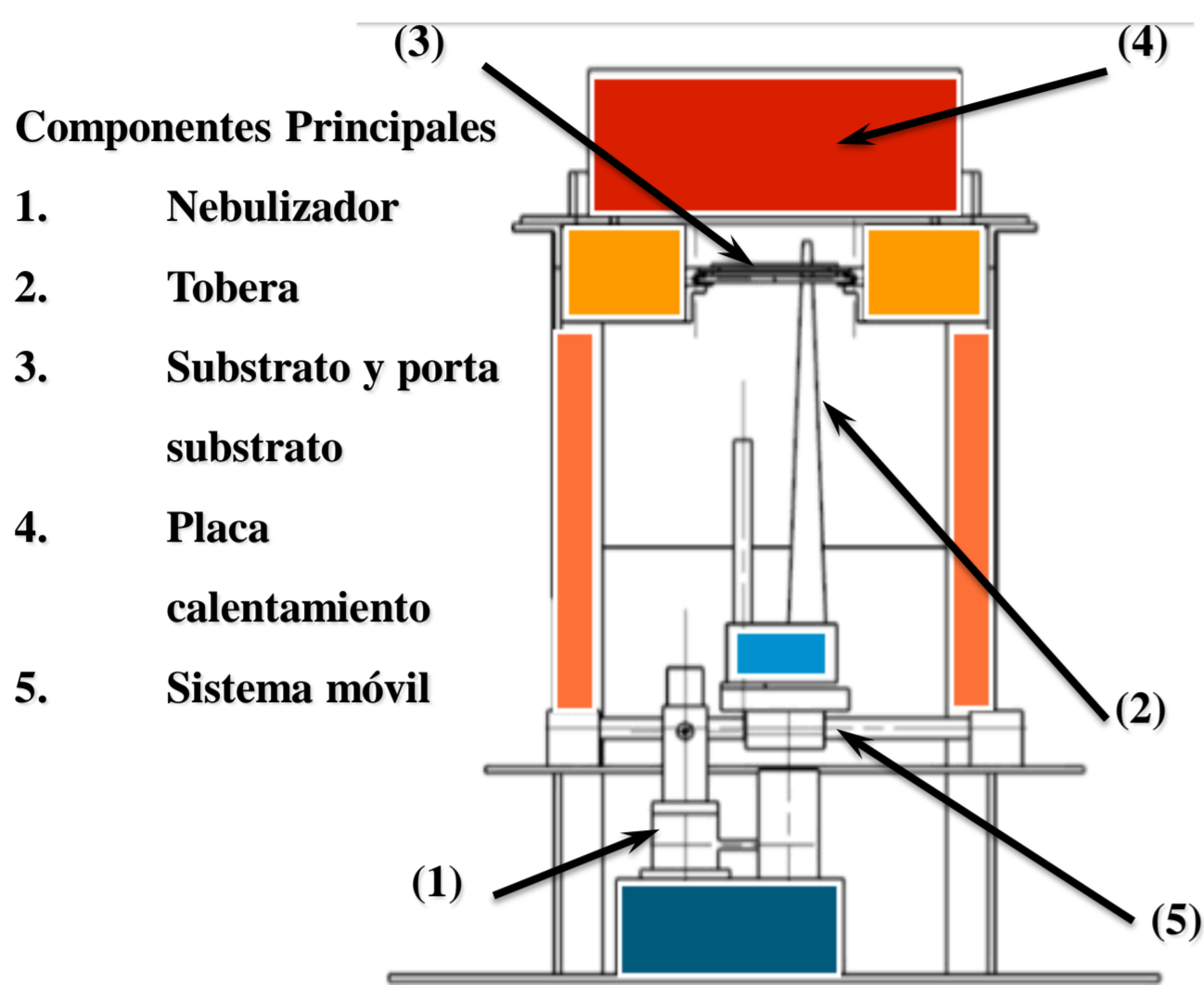
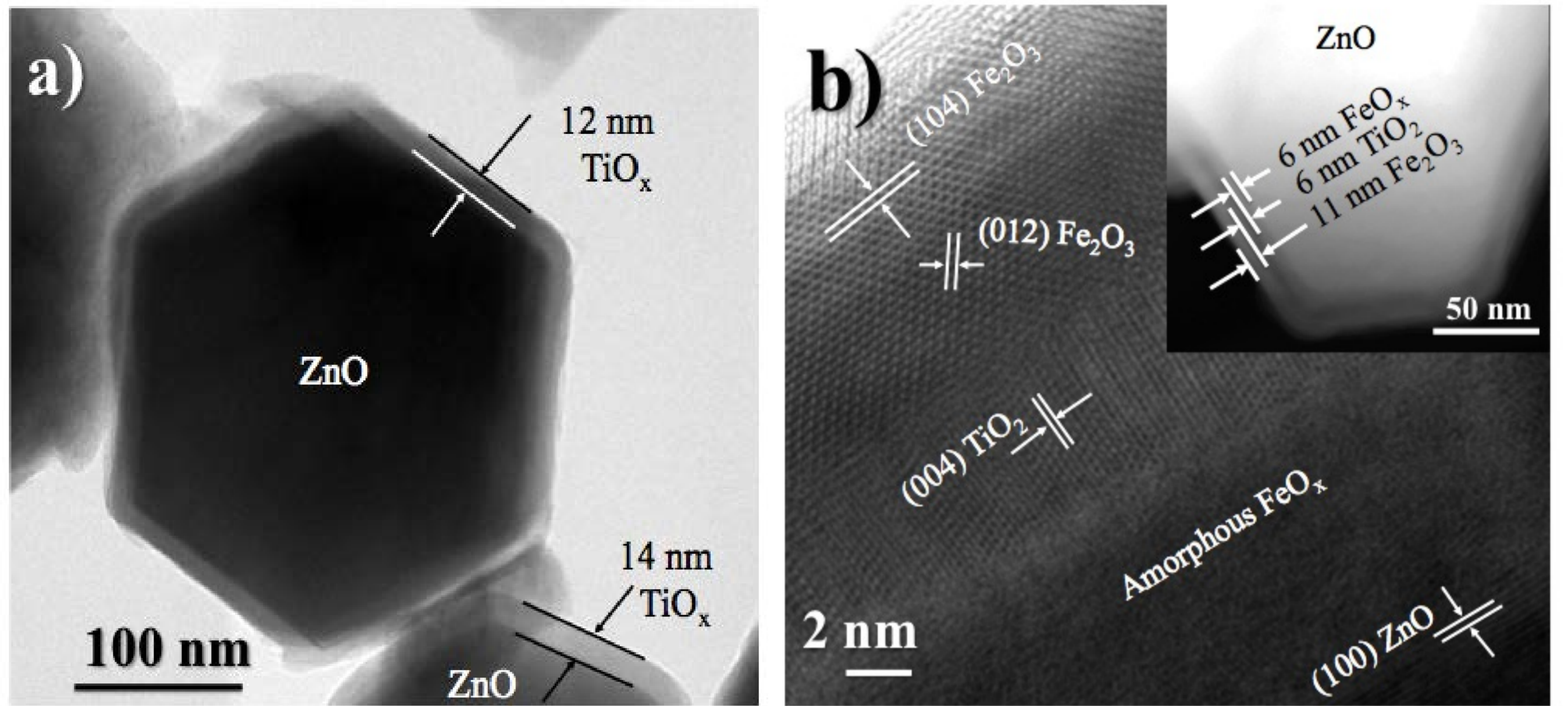


Fig. 1. Esquema del sistema de síntesis AACVD empleado a nivel laboratorio para el desarrollo de nanoestructuras de distintas morfologías [3].



## Estructuras núcleo-coraza

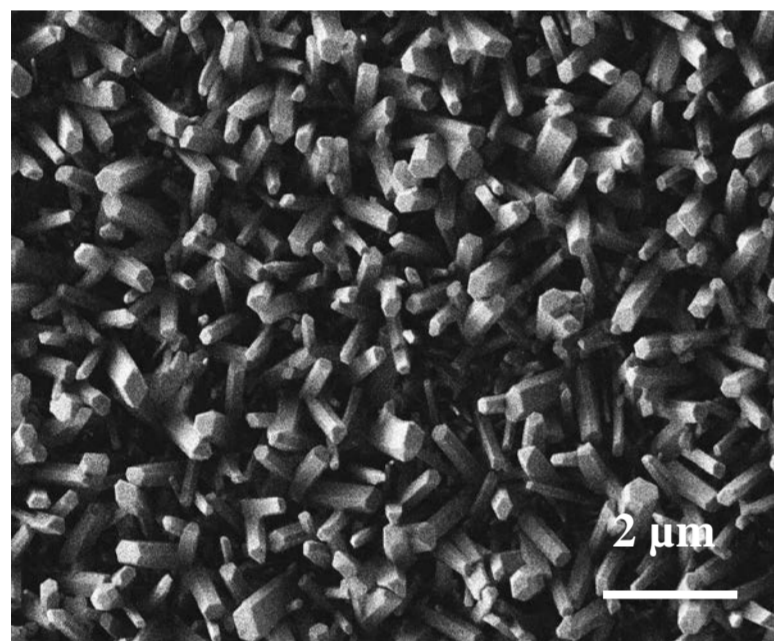
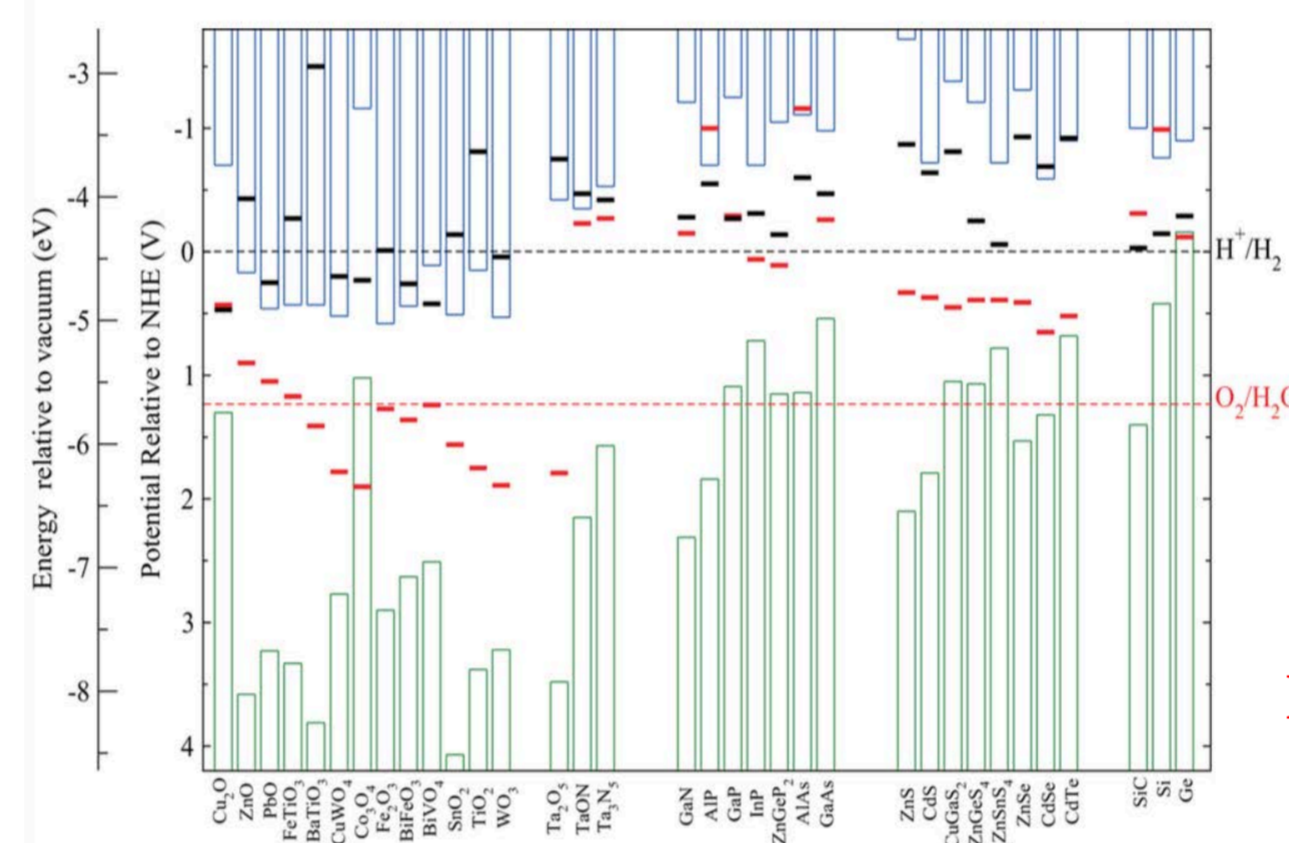


Tabla 1. Nomenclatura y composición de las muestras de núcleo-coraza. La formación de las muestras consistió en sobreponer películas delgadas de óxidos metálicos sobre las nanovarillas de ZnO.

Muestra	Material coraza
A	$AlO_x$
N	NiO
T	$TiO_x$
F	$FeO_x$
FTF	$FeO_x/TiO_2/Fe_2O_3$

Fig. 2. Micrografía por MEB de la muestra Z. En ella se aprecian las nanovarillas de ZnO empleadas como núcleo para el crecimiento de las corazas de óxidos metálicos. La imagen revela la morfología característica del material nanoestructurado. Las condiciones óptimas de su crecimiento y caracterización se hallan descritas en [1, 4].



## Prueba de solubilidad

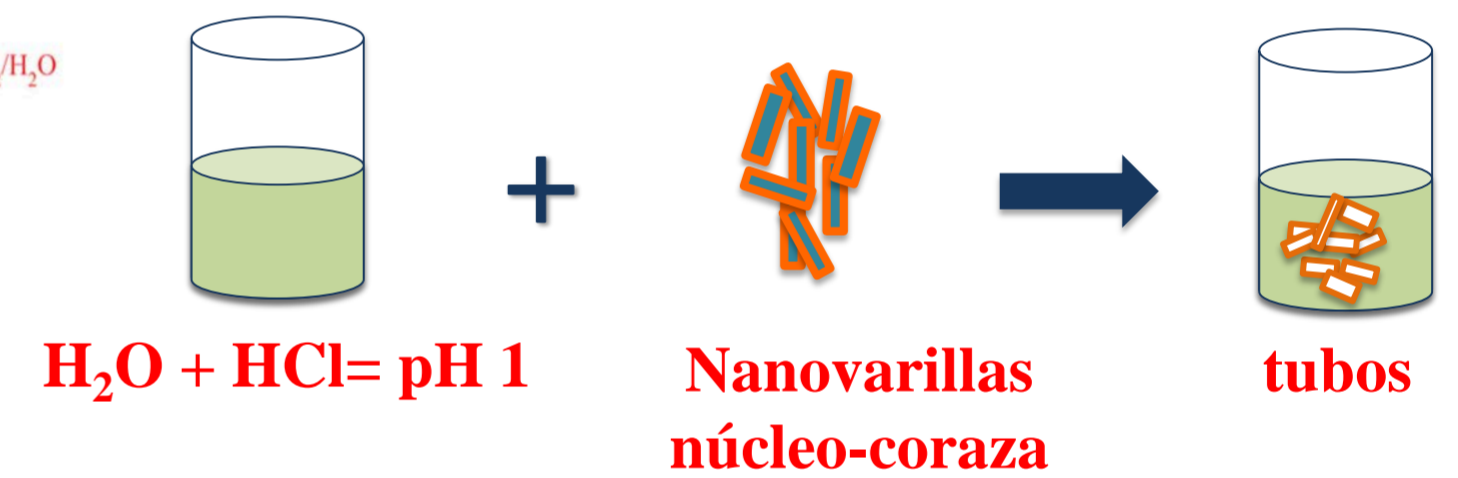


Fig. 5. Diagrama de los potenciales electroquímicos y posiciones de las bandas de conducción y valencia de varios semiconductores, en los que se basa la fabricación de estructuras de núcleo-coraza. La imagen expresa la posible oxidación-reducción de los semiconductores [2]. Lo acompaña un diagrama del experimento de solubilidad para comprobar la estabilidad de la coraza y la inestabilidad del núcleo de ZnO basado en el experimento de Huang et al. [5]. En todos los casos las nanovarillas núcleo-coraza fueron desprendidas del sustrato de cada muestra para ser sometidas al proceso de erosión.

## Resultados

### DRX

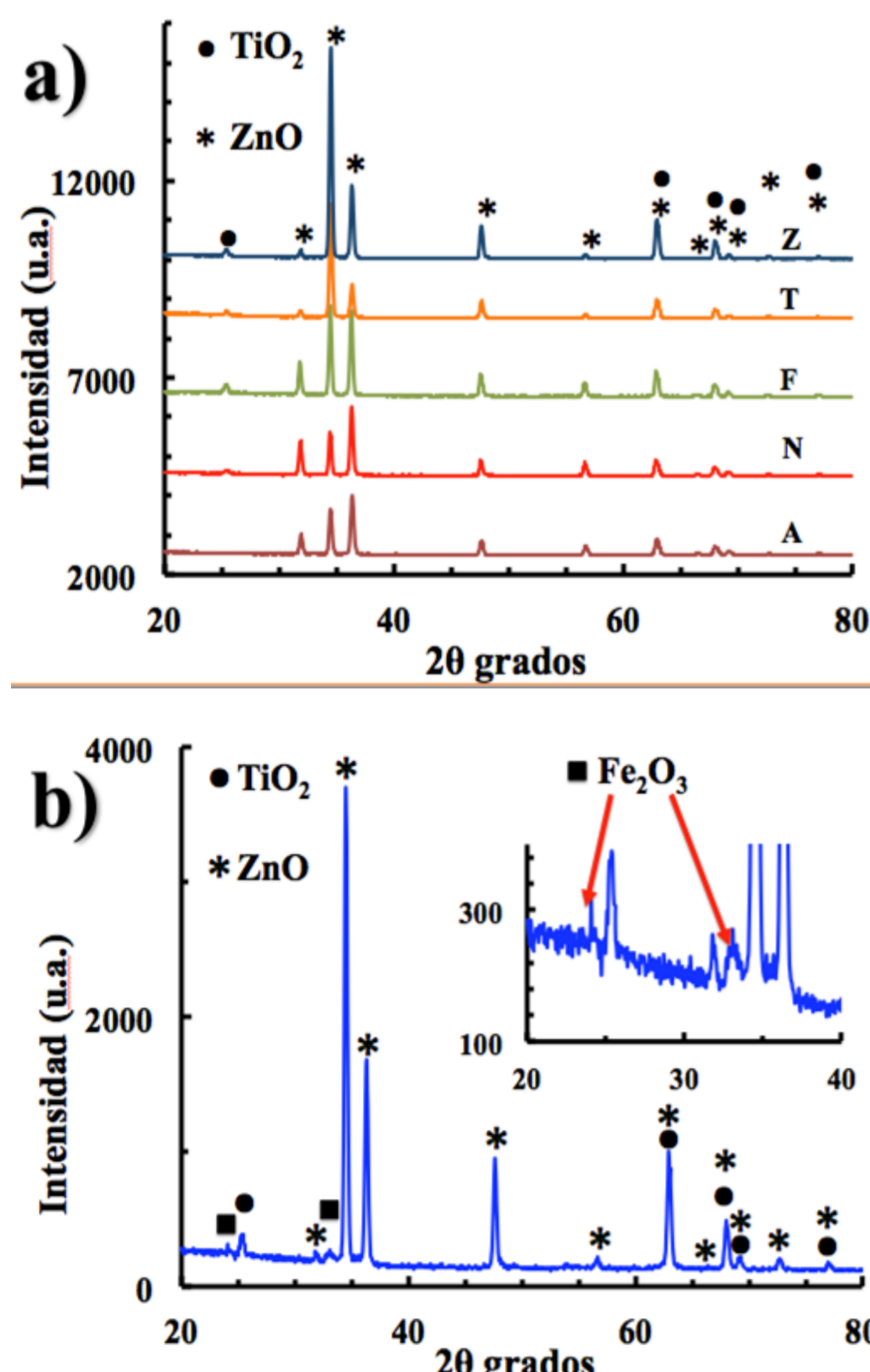


Fig. 3. Difractogramas obtenidos por difracción de rayos-x en haz rasante a) para todas las muestras de coraza T, F, N, A y b) para la muestra de tres corazas de óxidos metálicos alternados FTF. En todos los casos se confirma y se hace evidente la presencia del núcleo de ZnO (muestra Z) en su fase hexagonal wurtzita (PDF 01-073-8765) y el sustrato de  $TiO_2$  como anatasa tetragonal (PDF 021-1272). Solo para el caso de la muestra FTF, la señal de dos picos a alrededor de 24 y 33° con poca intensidad, revelan la formación de corazas de hematita  $Fe_2O_3$  (PDF 01-084-0308), junto a las dos fases descritas anteriormente.

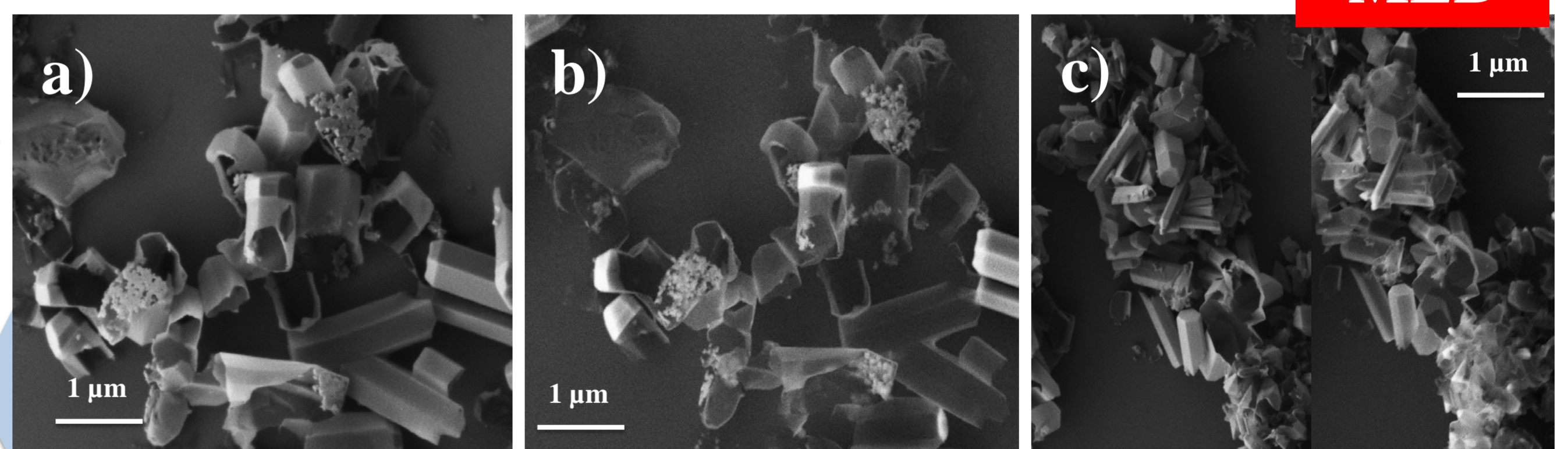
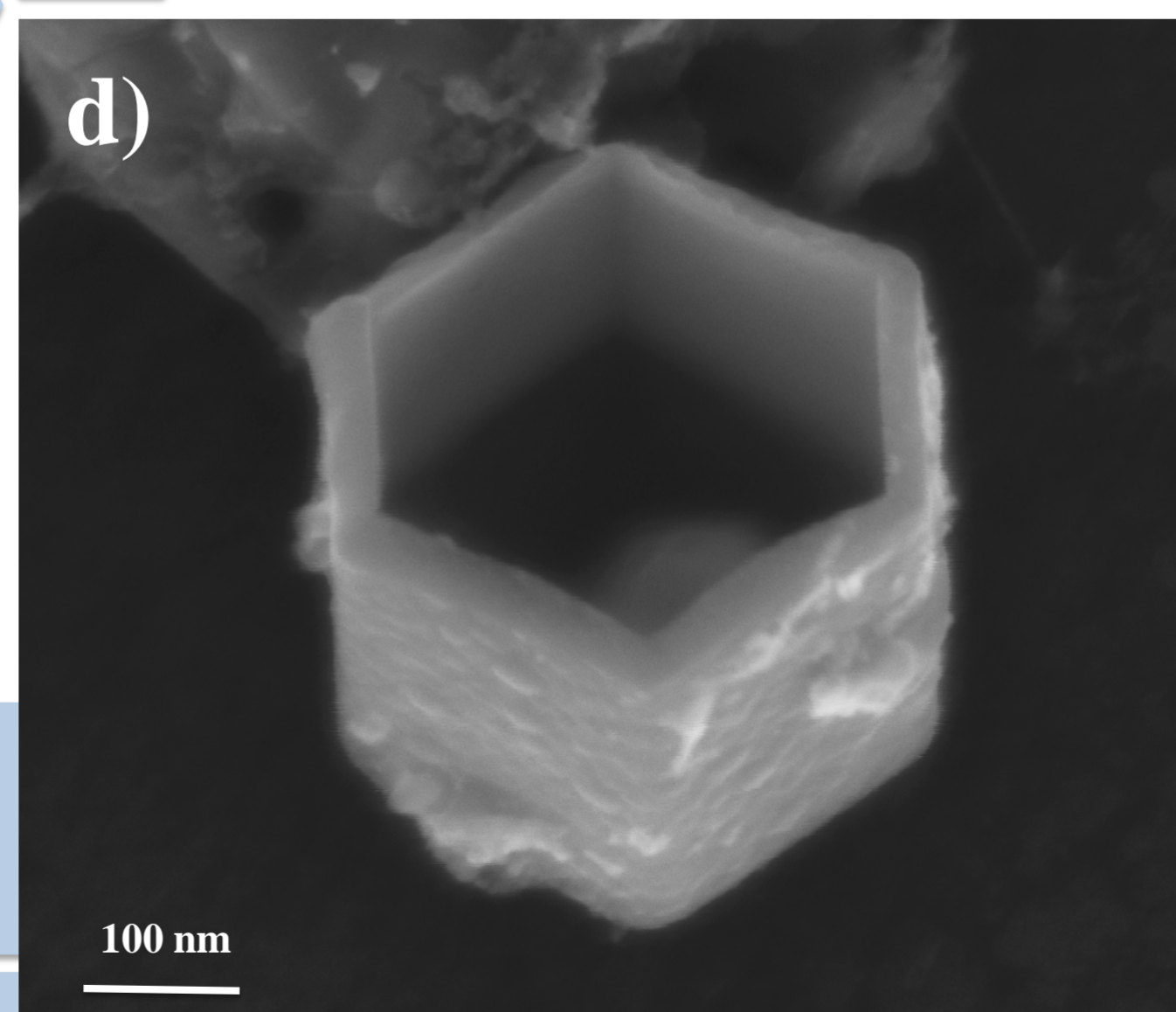


Fig. 6. Micrografías por MEB de corazas de la muestra A obtenidas en a) 2kV y b) 5kV; c) comparativa de corazas de la muestra F a 2 y 5kV y d) coraza resultante de la muestra T. Las micrografías hacen evidente el deterioro del núcleo de ZnO al someterse a un medio acuoso ácido. En algunos casos la remoción de ZnO fue total y en otros se observa residuos del núcleo. La incompleta remoción pudo deberse a la irregularidad de la punta de la nanovarilla y a la cantidad de material que entra en contacto. El contraste de voltajes se empleó para confirmar la estructura hueca de las corazas resultantes.



## Referencias

- [1] Sáenz-Trevizo A., Amézaga-Madrid P., Pizá-Ruiz P., Antúnez-Flores W., Ornelas-Gutiérrez C. and Miki-Yoshida, M. Single and multi-layered core-shell structures based on ZnO nanorods obtained by aerosol assisted chemical vapor deposition. Mater Charact 2015; 105, 64-70.
- [2] Chen S. and Wang L.-W. Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution. Chem Mater 2012; 24, 3659-3666.
- [3] Instituto Mexicano de la propiedad industrial. Registro MX/E/2014/044061. Patente Pendiente.
- [4] Sáenz-Trevizo, A., Amézaga-Madrid, P., Fuentes-Cobas, L., Pizá-Ruiz, P., Antúnez-Flores W., Ornelas-Gutiérrez, C., Pérez-García, S.A. and Miki-Yoshida, M. Microstructural, chemical and textural characterization of ZnO nanorods synthesized by aerosol assisted chemical vapor deposition. Mater Charact 2014; 98, 215-221.
- [5] Huang X., Wang M., Willinger M.-C., Shao L., Su D.-S. and Meng X.M. Assembly of Three-Dimensional Hetero-Epitaxial ZnO/ZnS Core/Shell Nanorod and Single Crystalline Hollow ZnS Nanotube Arrays. ACS nano 2012; 6:8, 7333-7339.

## Conclusiones

Se hizo evidente la inestabilidad del ZnO sometido ante un medio acuoso ácido. Además, se demostró que las corazas desarrolladas en la superficie de las nanovarillas pueden protegerlas de manera eficiente del ataque químico. Habrá que probar si el ZnO mantiene, mejora o entorpece la propiedad que se estudia.

Se agradece ampliamente la colaboración de P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, C. Ornelas, O. Sólís y el apoyo del CONACYT.