



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**ESTUDIO DE LA HUMECTABILIDAD DE
PELÍCULAS DE TiO_2 - Fe_2O_3 SOPORTADOS EN
ÓPALOS DE SiO_2 : EFECTO DE LA
CONCENTRACIÓN DE Fe_2O_3 Y RADIACIÓN UV**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:
I.Q. JESÚS IVÁN PEÑA FLORES

ASESOR(ES):
**DR. CÉSAR MÁRQUEZ BELTRÁN
DR. ENRIQUE SÁNCHEZ MORA**

FEBRERO 2014

Es difícil caminar cuando no tienes un motivo para hacerlo, es difícil avanzar cuando la vida te golpea en el punto donde más te duele y así seguirá siendo cada vez y cada vez por el resto de nuestras vidas, por lo tanto, lo único que hay que hacer es volverse a levantar, sacudirse todo el polvo acumulado y seguir por nuestro propio sendero.

Agradecimientos

A los Dres. César Márquez Beltrán y Enrique Sánchez Mora por el apoyo que me han brindado en todo momento y lo más importante sus consejos, enseñanzas y amistad en esta realización de tesis.

A los miembros del comité revisor el Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez por sus valiosos comentarios durante la realización de este tema de tesis, al Dr. Luis Octavio Meza Espinoza y el Dr. Felipe Pérez Rodríguez por el seguimiento y sugerencias para culminar este trabajo.

Agradecemos al Laboratorio Central del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"-BUAP por las facilidades otorgadas en la realización de las medidas de Micro RAMAN.

Al Dr. Efraín Rubio por el apoyo para la caracterización de las muestras.

A CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Al apoyo financiero otorgado por VIEP.

A los profesores del Instituto de Física "Luis Rivera Terraza" y al personal que labora en el.

Finalmente a mis amigos de generación Adriana, Abraham, Gerardo, Jorge y Nataliya por su apoyo y amistad.

ÍNDICE

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVO GENERAL	10
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
CAPITULO 1	12
1.1 Generalidades	12
1.2 Tensión superficial.....	13
1.3 Adhesión y cohesión.	17
1.4 Humectabilidad.....	18
1.5 Angulo de humectación e Interpretación geométrica.....	20
1.5.1 Ecuación de Young.....	20
1.6 Características del TiO ₂	23
1.6.1 Mecanismo para una alta conversión hidrofílica.	27
1.7 Características del Fe ₂ O ₃	30
1.8 Películas formadas por opalos inversos y su relación con los fenómenos de humectabilidad.	35
CAPÍTULO 2	38
2.1 Parte Experimental.....	38
2.2 Materiales y reactivos	38
2.3 Síntesis de nanopartículas de SiO ₂	38
2.4 Preparación de la solución para TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	40
2.5 Formación de películas	41
2.6 Técnicas de caracterización.....	44
2.6.1 Difracción de rayos X.	44
2.6.2 Espectroscopia Raman.	46

2.6.3 Espectroscopia UV-VIS	47
2.6.4 Microscopia electrónica de barrido.....	52
2.6.5 Determinación de las propiedades de humectabilidad.	53
CAPITULO 3	56
3.1 Resultados y Discusión.	56
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)	56
3.2.1 Microesferas de SiO ₂ sobre sustrato de vidrio.....	56
3.2.2 Microesferas de SiO ₂ recubiertas con TiO ₂	60
3.2.3 Microesferas de SiO ₂ recubiertas con Fe ₂ O ₃	64
3.2.4 Microesferas de SiO ₂ depositadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ al 1%, 3% y 5% en peso de Fe ₂ O ₃	70
3.3 Propiedades de humectabilidad de las películas compuestas por ópalos de SiO ₂	78
3.3.1. Angulo de contacto del sustrato de vidrio.	78
3.3.2 Angulo de contacto de los ópalos de SiO ₂	79
3.3.3 Angulo de contacto de la película de TiO ₂ soportadas sobre las microesferas de SiO ₂	81
3.3.4 Influencia de la incorporación de impurezas de Fe en películas de TiO ₂ soportadas en ópalos de SiO ₂ sin radiación UV sobre el ángulo de contacto	82
3.4 Efecto de la absorción de radiación UV sobre el ángulo de contacto.	84
3.4.1 Mecanismo de fotoexcitación del sistema TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	85
CONCLUSIONES GENERALES	90
BIBLIOGRAFÍA	92

RESUMEN

Este trabajo se refiere al estudio de las propiedades de humectabilidad de películas de TiO_2 soportadas en micropartículas de SiO_2 . En particular se analizó el efecto de la incorporación de Fe_2O_3 y la absorción de luz UV sobre el ángulo de humectación (o de contacto) de una gota de agua depositada en las películas. Se sintetizaron las micropartículas esféricas de sílice (SiO_2) de 360 nm de diámetro por el método de Stöber. Se utilizó la técnica de recubrimiento por inmersión controlada (velocidad de 0.3 cm por minuto) para la formación de una película de ópalos de SiO_2 . Los resultados de humectabilidad de esta película resultó en un aumento del ángulo de contacto con respecto al sustrato de vidrio, lo que sugiere que el empaquetamiento de las micropartículas de sílice producen bolsas de aire (en las zonas libres del contacto intermicropartícula) que repelen el mojado de la gota (estado Cassie-Baxter). El recubrimiento de Ti (o Ti-Fe) sobre la película de ópalos de SiO_2 desestabilizan el empaquetamiento de las micro-partículas formando micro-virutas esparcidas aleatoriamente sobre la superficie del sustrato de vidrio. Los resultados de Micro-Raman, espectroscopía UV-visible y rayos X, mostraron modos de vibración de Fe-O, reducción de la banda prohibida y fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente, del TiO_2 dopado con Fe_2O_3 . El ángulo de contacto de las películas de TiO_2 se redujo cuando se incorporó el Fe_2O_3 , además disminuye cuando se incrementa la concentración de Fe. El ángulo de contacto cambio se debió a dos factores: (a) las moléculas de agua pueden interactuar con más sitios activos en la superficie, producidos por iones de Fe^{3+} ; (b) el ángulo de humectación es influenciada por la composición, tamaño y distribución de las “micro-virutas” formadas en la superficie del sustrato de vidrio. Cuando se irradió con UV la película de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la humectación disminuyó aún más (reducción del ángulo de contacto) debido a la formación de superficies hidroxiladas. Este fenómeno se relaciona con los procesos de fotoexcitación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, donde huecos (h^+) fotogenerados en la superficie quedan atrapados en los sitios de oxígeno de la red y reaccionan con el agua adsorbida en la superficie, produciendo radicales OH. Además, las moléculas de agua coordinadas en la superficie, liberan un protón para compensar su carga que está enlazada con los iones Fe^{+3} y Ti^{+4} de la red, generando más grupos OH en la superficie (superficie más hidroxilada).

INTRODUCCIÓN

El estudio de los fenómenos de adherencia es un tema importante en la ciencia de interfaces, ya que en numerosas y diversas aplicaciones se han desarrollado en las últimas décadas, entre las diferentes aplicaciones se encuentran impresión aplicando tinta, pinturas y recubrimiento de materiales entre otros [1-3]. La humectabilidad de un sólido puede tener propiedades de adherencia que depende de las irregularidades o rugosidades en su superficie. De hecho, la humectabilidad de un material es la tendencia a hacer que los líquidos formen gotas (extendidas o compactas), su forma depende del ángulo de contacto que se encuentra en la línea de coexistencia de las tres fases (gas-sólido-líquido).

Estudios del comportamiento de la humectabilidad en superficies sólidas relacionados con fenómenos de flotación de minerales fueron realizados por Ralston et al, estos han llevado a diferentes análisis como la medida del ángulo de contacto en polvos, análisis de la influencia de la carga superficial sobre las propiedades de mojado [4] e investigaciones sobre la cinética de humectación [5,6].

Recientemente, nuevas contribuciones han relacionado estudios de la humectabilidad con un fenómeno llamado electrohumectación [7-13], es decir, cuando se aplica un voltaje externo a través de una superficie sólida, ésta puede afectar las propiedades de humectabilidad del material. Por otro lado, efectos de absorción de luz, en superficies sólidas, sobre las propiedades de adhesión y humectabilidad ha llamado la atención en las últimas dos décadas; dentro de estos tópicos Wang et al. [14] Observaron que en monocristales de TiO_2 ocurre un cambio estructural en su superficie cuando es irradiado con UV, es decir que debido a la absorción se producen composiciones microestructuradas de fases hidrofílicas e hidrofóbicas, creando una superficie que es altamente hidrofílica cuando se pone en contacto con una solución acuosa o altamente oleofílica cuando se pone en contacto con una solución oleosa, respectivamente, respectivamente. En este contexto, numerosos materiales se han construido para aplicarlos en dispositivos sensibles a la radiación, uno ejemplo de ello es la modificación de películas de TiO_2 . Esto se ha logrado mediante la sustitución de iones de titanio por elementos metálicos como Cr, Fe,

Ni, etc., o la adición de elementos no-metálicos como N, S, C, entre otros. Otra forma de sensibilizar al TiO_2 mediante la incorporación de Fe_2O_3 que cuenta con una banda prohibida (E_g) menor a la del TiO_2 [15-19]. Entre los diversos iones metálicos de transición, el Fe^{+3} es una impureza adecuada ya que su configuración electrónica esta semillena, por lo que a una concentración de iones Fe^{+3} en TiO_2 , no sólo favorece la separación electrón-hueco, sino que también es capaz de sensibilizar al TiO_2 para que absorba energía a mayores longitudes de onda [20]. Dependiendo de la concentración de los iones Fe^{+3} y de las condiciones de síntesis, puede llegar a formarse Fe_2O_3 dentro de la red del TiO_2 y tener un material compuesto (composito).

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en varias formas: rutilo (tetragonal), anatasa (octaédrico) y brookita (ortorrómbico). El TiO_2 se usa como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión de luz, su estabilidad química y su supuesta no toxicidad, siendo el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región ultravioleta (UV). Una aplicación muy importante del TiO_2 es que ha sido empleado para la remoción de contaminantes en agua y aire bajo luz UV. El mecanismo fotocatalítico del TiO_2 implica la distribución de dos agentes oxidantes fuertes, un radical hidroxilo y un anión superóxido, que continúan para reaccionar con todas las sustancias que se desean transformar [21-22].

Recientemente se encontró que el TiO_2 expuesto a la radiación UV produce una alta superficie hidrofílica, exhibiendo un ángulo de contacto de 0° para el agua, este comportamiento es totalmente diferente a las reacciones de oxidación fotocatalíticas convencionales debido a que por un lado ocurren coordinaciones o interacciones entre los átomos de Titanio, huecos generados y las moléculas de agua provenientes de la gota que se adsorben en la superficie del TiO_2 y por otro lado la formación de vacancias de oxígeno en la superficie del TiO_2 que no está expuesta a la gota de agua [23].

Para películas con fase anatasa y rutilo se concluyó que el fenómeno de humectación inducida por UV era una propiedad inherente de TiO_2 [24]. Wang y otros

encontraron que la luz UV induce la formación de vacancias de oxígeno, y estas vacancias causan la disociación del agua para formar una superficie hidrofílica OH. Sakai determinó que la absorción UV en la superficie del TiO₂ produce una adsorción completa del agua, es decir que los grupos OH⁻ de unión doble se enlazan a una sola unión con los sitios localizados de los átomos de Ti⁺ [25], lo que resulta en una disminución del ángulo de contacto en función del tiempo como se muestra en la figura 1.

Cuando se expone la superficie de una película delgada de TiO₂ a la luz UV, como se mencionó anteriormente, el ángulo de contacto (AC) de la gota comienza a disminuir, es decir, la gota tiende a expandirse sobre la superficie [27-28]. Por último, el AC alcanza 0°, en esta etapa la superficie se hace completamente superhidrofílica. Cuando el TiO₂ deja de estar expuesto a la radiación UV, dejando la gota en una cámara oscura, el AC en la gota aumenta gradualmente dependiendo de las condiciones ambientales hasta alcanzar el estado inicial menos hidrofílico (figura 1.1 b).

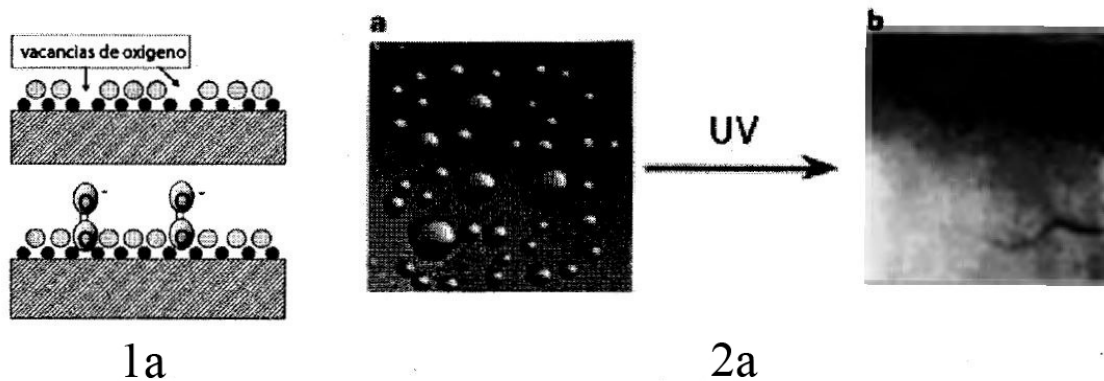


Figura 1.1 a) Superficie de TiO₂ donde se muestra los círculos negros que corresponden a Ti⁺ y los círculos grises corresponden las vacancias de oxígeno, 1b) cambio de una superficie hidrofóbica a una superficie hidrofílica por medio de la absorción de radiación UV [26].

Debido a lo indicado anteriormente se observa que existen, muy pocos estudios realizados con las propiedades de humectabilidad de películas de TiO₂ soportados en ópalos de SiO₂. Por lo que en el presente trabajo se fabricaron películas de TiO₂-Fe₂O₃ soportadas

en ópalos de SiO_2 considerando el ordenamiento tridimensional de las microesferas como soporte. Por otro lado, trabajos recientes han demostrado que las propiedades de humectación del material TiO_2 formando nanotubos o siendo recubierto por otro compuesto podrían generar cambios en su superficie, modificando así las propiedades inherentes del TiO_2 . Ambas aportaciones, es decir, las películas de TiO_2 soportadas en las esferas de SiO_2 y el dopaje con Fe_2O_3 tendrán un comportamiento clave en el control de la humectación y la posibilidad de fabricar superficies con humectabilidad controlada. Además, utilizando las propiedades fotocatalíticas de estos sistemas se pretende observar los cambios de humectabilidad de estas películas delgadas [29-32].

La tesis se desglosa de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción y antecedentes relacionados con los fenómenos de humectabilidad, así como el objetivo general y los objetivos particulares de la tesis.

En el capítulo 2 se presentan los conceptos de tensión superficial, humectabilidad y su relación con el ángulo de contacto. Igualmente, se describen las propiedades del dióxido de titanio (TiO_2), óxido férrico (Fe_2O_3), películas de ópalos y su relación con la humectabilidad.

En el capítulo 3 se mencionan los materiales usados y las metodologías para la síntesis de las nanopartículas de sílice, dióxido de titanio, óxido férrico y el composito dióxido de titanio-óxido férrico. También se explica la preparación de las películas de TiO_2 , Fe_2O_3 y el composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre los ópalos de SiO_2 . Además, se presenta una descripción general de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

En el capítulo 4 se presenta la caracterización morfológica, sus propiedades ópticas y estructurales de las películas compuestas por TiO_2 , Fe_2O_3 y el composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, soportadas por los ópalos de SiO_2 , además se discutieron y analizaron el comportamiento de sus propiedades de humectabilidad sin y con radiación UV.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y las perspectivas de desarrollo con el objetivo de dar continuidad a esta investigación.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la concentración de Fe_2O_3 y radiación UV sobre las propiedades de humectabilidad de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ soportados en ópalos de SiO_2 mediante la medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie de las películas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar la película del ópalo de SiO_2 sobre sustratos de vidrio.
2. Sintetizar el TiO_2 , Fe_2O_3 y el composito de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (al 1, 3 y 5 % en peso) sobre la película del ópalo de SiO_2 .
3. Determinar la morfología, composición elemental, energía de banda prohibida, estructura cristalina y modos vibraciones de los materiales obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X, Espectroscopia Ultravioleta-Visible, Difracción de Rayos-X, y Micro-Raman, respectivamente.
4. Estudiar el efecto de la concentración de Fe_2O_3 y radiación UV sobre las propiedades de humectabilidad de los materiales mediante la medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie del composito.

CAPITULO 1

1.1 Generalidades

Nanopartículas de sílice o poliestireno recubiertas con diferentes materiales se han desarrollado en la última década [33-34], las propiedades de estas partículas soportes que funcionan como núcleo o sustrato, cambian sus propiedades significativamente debido a la cáscara que los rodea. Tales materiales con capas orgánicas o inorgánicas son usados en diferentes áreas tales como: electrónica, catálisis, separaciones, biotecnología y óptica. Diferentes métodos se han desarrollado para el recubrimiento de nano-materiales, entre los que se incluyen, reacciones superficiales [35], precipitación superficial [36-37], precipitación de heterocoagulación [38], la técnica capa por capa (LBL), y una combinación de estas técnicas [39].

Cuando se modifican las superficies de los materiales, se observa que dentro de las propiedades afectadas son la humectabilidad y adhesión. Además, gracias a los avances para sintetizar estos materiales en gran escala de producción conteniendo características similares, resultando en una disposición precisa de la estructura y química de sus componentes, lo cual lleva a la comercialización de productos que controlen la humectabilidad que es un aspecto primordial en dispositivos electrónicos.

Antes de hacer una descripción de los procesos y fenómenos de humectabilidad es importante discutir los conceptos de interfase. Una interfaz es una región que separa dos o más fases, líquido/gas, líquido/sólido o sólido/gas. Los fenómenos en la superficie de un material, tales como: humectación, capilaridad, adsorción, y adhesión están relacionados entre sí y se basan en el desequilibrio energético que existe entre las interfaces, originando un exceso de energía conocida como energía libre interfacial. Por otro lado, es bien conocido que la energía necesaria para formar una interfase se relaciona con la tensión interfacial, es decir, un cambio de la tensión interfacial puede ser idéntico a la energía libre necesaria para crear una unidad de área de la interfaz.

Los procesos químicos o físicos que ocurren en distintos tipos de interfaces son particularmente interesantes, algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.1:

Tabla 1.1: Fenómenos en diferentes tipos de interfase [40].

Interfase	Principales Fenómenos de interfase
Gas-sólido	Adsorción de gases en la superficie del sólido, fricción, sublimación, reacciones químicas, catálisis heterogénea, cromatografía.
Líquido-sólido	Adsorción de soluto a partir de disoluciones. Disolución de sólidos en líquidos, sistemas coloidales, flotación de minerales.
Sólido-sólido	Reacciones solido-solido, adhesión y cohesión, fricción, aleaciones.
Gas-líquido	Tensión superficial, evaporación y destilación, espumas, aerosoles líquidos.
Líquido-líquido	Tensión superficial, miscibilidad, emulsiones, cromatografía.

En los sistemas heterogéneos, la transferencia de materia o energía entre una y otra fase, necesariamente tiene lugar a través de la interfase, que como ya se explicó es aquella región del sistema que funge como límite o frontera entre las fases. El espesor de la interfase suele ser del orden del tamaño molecular, comparado con el tamaño de las fases es prácticamente una superficie, es decir, una parte del sistema con dos dimensiones.

1.2 Tensión superficial

En el caso de los líquidos la tensión superficial está relacionada por las fuerzas de atracción intermoleculares entre la superficie y el bulto. Las interacciones de moléculas dentro del líquido se atraen mutuamente y debido a que cada molécula se encuentra rodeada por sus vecinos la fuerza neta es nula. Por el contrario, las moléculas que se encuentran en la superficie (figura 1.2) no están rodeadas completamente por las otras moléculas del líquido y por lo tanto experimentan una fuerza atractiva neta diferente de cero hacia el interior del líquido, ya que se pueden despreciar las interacciones con las moléculas del vapor, la formación de la superficie se origina entonces por un exceso de fuerza normal a la superficie que está equilibrada con el efecto neto de interacción entre las moléculas del volumen y de la superficie. En términos energéticos, las moléculas de la superficie tienen

una energía interna promedio superior (exceso de energía) a las moléculas del interior del líquido, ya que experimentan menos interacciones atractivas. El sistema tenderá a minimizar su superficie para minimizar así su energía. De hecho, una observación común del resultado de la minimización del área superficial en los líquidos es la tendencia a contraerse y formar gotas esféricas. El efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial.

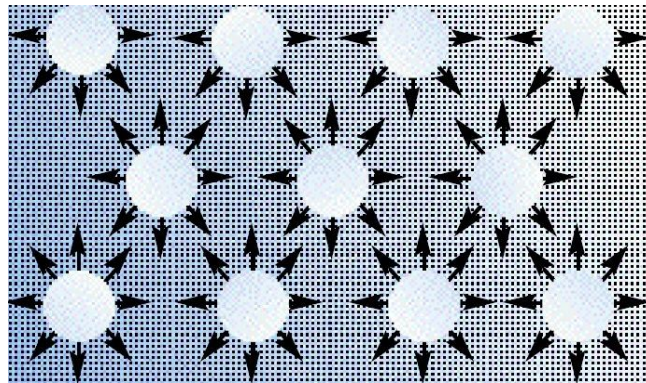


Figura 1.2 Representación esquemática de las interacciones de las moléculas de un líquido que actúan dentro del volumen y la superficie del líquido [41].

Ya que la tendencia natural de un líquido es reducir su superficie, cualquier intento de aumentar ésta requiere del suministro de energía y esto se puede realizar por medio de un trabajo al sistema. Supongamos que se extiende la película de líquido contenida en un bastidor rectangular (véase figura 1.3).



Figura 1.3 Esquema representando la expansión de una película líquida para definir la mecánica de la tensión superficial

Si se aplica una fuerza F al lado móvil del bastidor, para desplazar la película una distancia dx , el trabajo (W) realizado estará dado por:

$$dW = Fdx \quad (1.1.)$$

la tensión superficial [42] se define como una fuerza por unidad de longitud:

$$\gamma = F / L \quad (1.2.)$$

siendo L la longitud de la línea de contacto de la interfase con el pistón y ya que la película posee dos superficies

$$F = 2\gamma L \quad (1.3)$$

Entonces, para una superficie tenemos:

$$dW = \gamma Ldx \quad (1.4)$$

siendo Ldx el incremento de área dA en la superficie, y el trabajo realizado para incrementar el área esta dado por

$$dW = \gamma dA \quad (1.5)$$

Las propiedades son:

- 1) γ es la energía libre de superficie por unidad de área. Para $\gamma > 0$ aumentar el área ($dA > 0$) se requiere realizar trabajo sobre el sistema ($dw > 0$). Un cambio en la energía libre de superficie a entropía S, volumen V y número de moles N constante

esta dado como $dU = \gamma dA$ donde $\gamma = -\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,Ni}$

donde U es la energía libre de superficie. Ahora bien, cuando hay un cambio de la tensión superficial esta se puede relacionar con la energía libre de Gibbs del

sistema. Por lo que en un proceso a temperatura, presión y número de moles constantes se obtiene: $dG = -Ad\gamma$ donde $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma}\right)_{T,P,N}$

- 2) γ depende de la naturaleza de las fases en contacto, de la temperatura y la presión. Cuando se habla de la tensión superficial de un líquido nos referimos a la γ de un sistema compuesto por el líquido (L) en equilibrio con su vapor (V). Ya que las interacciones con las moléculas de la fase gaseosa son despreciables, normalmente, suele medirse la tensión superficial del líquido en contacto con el aire u otros gases inertes a bajas presiones de forma que la solubilidad del gas en el líquido sea despreciable y que la γ no dependa de la naturaleza de la otra fase. El efecto de la presión suele ser muy pequeño ya que, en primera aproximación, podemos considerar a las fases condensadas como incompresibles.
- 3) γ tiene unidades de energía/unidad de área, o lo que es equivalente de fuerza/unidad de longitud: Sistema Internacional: $\text{J m}^{-2} = (\text{Nm}) \text{m}^{-2} = \text{N m}^{-1}$ Sistema cgs: $\text{erg cm}^{-2} = \text{din cm}^{-1}$ ($1 \text{ din cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)
- 4) γ puede interpretarse también como una fuerza por unidad de longitud.
- 5) El valor de γ depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares en el líquido, a mayores interacciones mayor valor de la tensión superficial. El aumento de las interacciones intermoleculares, ya sea por interacciones de dipolo-dipolo inducido (benceno), de puente de hidrógeno (etilenglicol y agua) o enlace metálico (mercurio) conducen a un aumento de la tensión superficial, ya que aumenta el trabajo necesario para llevar las moléculas desde el interior del líquido a su superficie.
- 6) La tensión superficial depende de la temperatura, disminuyendo a medida que ésta aumenta. Cuando se tiene un líquido en equilibrio con su vapor, las diferencias entre las fases disminuyen a medida que nos acercamos a la temperatura crítica, T_c , momento en el que desaparece la interfase y existe una única fase (fluido supercrítico). Por lo tanto, para una temperatura igual o superior a T_c , $\gamma=0$. Desde un punto de vista molecular, el aumento de la temperatura se traduce en una mayor energía cinética de las moléculas, lo que les permite vencer más fácilmente las atracciones existentes entre ellas y pasar por la interfase.[43]

1.3 Adhesión y cohesión

Cuando tenemos el caso de una gota de un líquido sobre una superficie existe una línea de contacto donde coexisten tres fases (sólido, líquido y gas) y por lo tanto tres energías de superficie, la de *líquido-gas (LG)*, *sólido-gas (SG)* y *sólido-líquido (SL)*. Las tensiones superficiales que aparecen son las mostradas en la Figura 2.6, concretamente γ_{LG} , γ_{SG} y γ_{SL} . La línea de contacto entre las tres fases es el perímetro de la superficie, y el sistema disminuye el área de contacto superficial para minimizar así su energía. Esto nos indica que tanto se pega un líquido a una superficie sólida que de hecho depende de las fuerzas intermoleculares que existen en ella, y está relacionado con las propiedades que presentan los líquidos de atracción molecular: la adhesión y la cohesión. Las fuerzas intermoleculares que unen al líquido con una superficie se llaman fuerzas de adhesión mientras que las fuerzas intermoleculares que unen moléculas similares unas a otras, como los puentes de hidrogeno del agua, se les conocen como fuerzas de cohesión, por lo que la forma de un líquido en una superficie (gotas extendidas o compactas) se origina por la competición entre las fuerzas de adhesión y las fuerzas de cohesión. Cuando un líquido se deposita sobre una superficie sólida se origina una gota de forma esférica con un ángulo de contacto como se muestra en la figura 2.6. Esto explica porque el agua es atraída a un tubo de vidrio, ya que las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua es menos intensa que las fuerzas de adhesión entre el vidrio y el líquido [44]. Caso contrario es la repulsión de una gota en una superficie encerada, ya que las fuerzas de adhesión entre la cera y el agua son pequeñas comparadas con las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua, el efecto de la tensión superficial produce gotas esféricas e impide que moje la superficie [45].

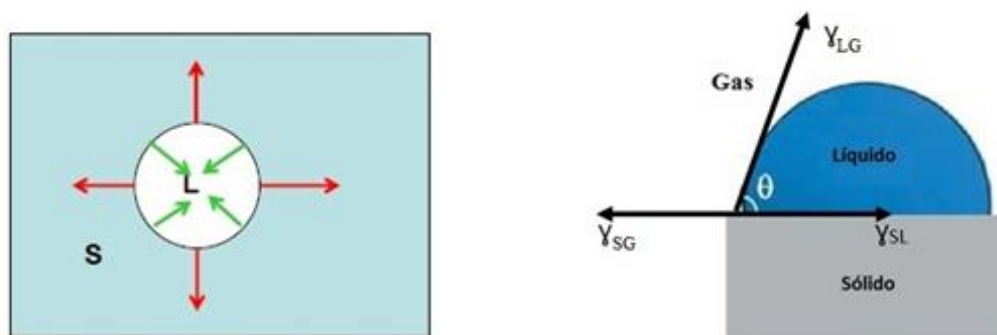


Figura 2.6 Tensiones interfaciales en el sistema formado por una gota de agua sobre una superficie sólida [46].

1.4 Humectabilidad

Dentro de los fenómenos superficiales es importante destacar el fenómeno relacionado con la humectabilidad por la relación de las interacciones entre un líquido en contacto con la superficie de un sólido, a dicha interacción se le conoce como humectabilidad o mojabilidad. Algunos autores definen la mojabilidad como la capacidad que posee un líquido para esparcirse sobre una superficie dada, otros autores, la definen como un fenómeno de interacción interfacial que determina el ángulo de contacto entre una gota de líquido y la superficie de un sólido.

En la naturaleza varias formas de vida exhiben un alto grado de adaptación en su entorno a través del uso de materiales con superficies sofisticadas. Algunos sistemas biológicos que ejemplifican fenómenos que ocurren en la superficie de un material son: la autolimpieza de hojas de loto, la habilidad de las arañas de caminar sobre agua, la adhesión de líquido sobre las alas de las mariposas la capacidad de recolección de agua de los escarabajos, o la forma como adsorben gotas de agua las telas de araña y los cactus. Estas superficies naturales tienen estructuras notables en micro y nano escala, donde estas propiedades intrínsecas del material forman un factor relevante en sus propiedades de humectabilidad. Muchos de estos aspectos de superficies biológicas han inspirado la obtención de nuevas clases de materiales, donde además puedan tener superficies funcionalizadas, las cuales resuelven algunos de los retos en ingeniería para aplicaciones industriales. Aquí se pone especial atención en las diferencias que hay entre materiales inorgánicos y materiales biológicos, enfocándose solamente en la humectabilidad de las superficies y se discuten direcciones prometedoras hacia el futuro en este campo.

El entendimiento, el control de la humectabilidad, y la interacción de los líquidos con superficies sólidas, han sido de gran interés en muchas áreas de las ciencias y la tecnología. En particular, la creación de una superficie sintética que: (1) pueda repeler varios líquidos (2), en donde la superficie pueda direccionar a un líquido por un determinado trayecto, o (3) que la aplicación pueda hacerse bajo diversas condiciones

ambientales, son casos que requieren de un control apropiado de la humectabilidad del material en cuestión. En la naturaleza, muchas superficies biológicas están diseñadas de tal forma que tienen interacciones interfaciales diferentes con líquidos. Por ejemplo, las hojas de loto se basan en texturas a micro y nanoescala para adsorber una delgada capa de aire (Figura 5a), que entonces actúa como un amortiguador frente a los líquidos y ayuda a mantener la superficie limpia mediante la eliminación de la suciedad, esto es llamado efecto loto. Por otro lado los colémbolos, que son artrópodos que viven en el suelo han desarrollado una forma de piel nanoestructurada (se sujetan de la superficie en contacto), Figura 1b y ayudan a evitar que se ensucie la superficie, además que se resisten al mojado por líquidos orgánicos a presiones elevadas.

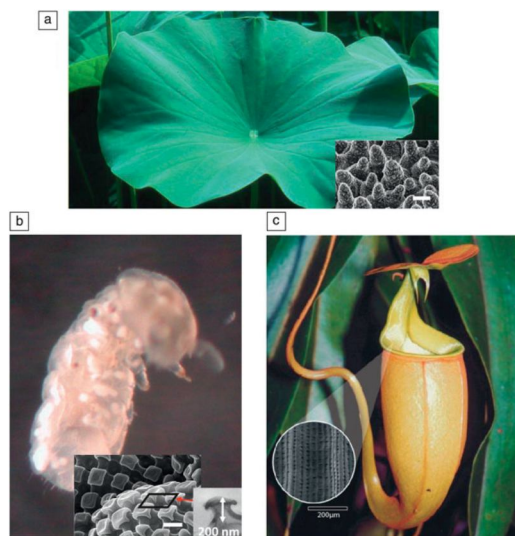


Figura 1.7 Imágenes de algunas superficies encontradas en la naturaleza

Entre estos estudios biomiméticos, el efecto de loto ha sido el más estudiado abarcando un número superior de 1000 artículos en revistas de investigación en la última década [47-51]. Esto refleja el notable interés y la demanda de la creación de materiales altamente repelentes de líquidos. Es importante enfatizar que la humectabilidad de estos materiales biomiméticos y bioinspirados, que tienen superficies estructuradas, permite interactuar con los fluidos de manera diferente en comparación con superficies lisas.

1.5 Angulo de humectación e Interpretación geométrica

Los valores de ángulo de contacto (o ángulo de humectación) proporcionan información para un análisis fundamental de la superficie. Cuando una determinada cantidad de líquido se pone sobre una superficie, esta tiende a formar una gota. La forma de la gota, está gobernada por el balance de fuerzas de la tensión interfacial sólido-gas (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}) y líquido-gas (γ_{LG}). Por lo tanto, para que se dé el fenómeno de humectabilidad, es necesario aumentar la tensión superficial del sólido o disminuir la tensión superficial del líquido. Existen varios métodos que permiten evaluar este fenómeno, dentro de estos, el ángulo de contacto, determinado por la tangente entre la superficie del sólido y el menisco del líquido en el punto de contacto con el sólido. Esta es una importante medida que logra dar información fundamental acerca de las características superficiales, sea del sólido o del líquido. El procedimiento convencional para la determinación de las propiedades de humectabilidad e hidrofiliidad de la superficie de materiales, es conociendo el valor del ángulo de humectancia o ángulo de contacto (α), que se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. Las fuerzas que se originan en la línea de contacto de las tres fases (gas-sólido-líquido) están en equilibrio, las cuales se relacionan con las tensiones interfaciales liquido-gas (γ), liquido-sólido (γ) y sólido-gas (γ) [52].

1.5.1 Ecuación de Young

Es instructivo examinar algunas de las teorías y terminologías fundamentales para la humectabilidad en superficies estructuradas. Cuando una gota de un líquido se deposita sobre una superficie sólida estructurada o lisa en presencia de aire, tres límites interfaciales surgen en donde se intersecan formando un ángulo de contacto bien definido, θ (Figura 1.8), el cual depende en principio de la naturaleza y de la morfología de la superficie estructurada.

Como se mencionó antes, la competencia entre las fuerzas de cohesión y adhesión del líquido, resulta en un equilibrio de fuerzas en la línea de contacto de las tres fases. Cuando ocurre el proceso de mojado, las fuerzas de adhesión en la superficie entre el líquido y el sólido son mayores que las fuerzas de cohesión que actúan en el interior del líquido. Esta competencia de fuerzas puede ser descrita por la ecuación de Young. La

ecuación de Young es esencialmente un equilibrio de fuerzas creada por las interacciones entre las tensiones interfaciales de la gota sobre el sólido. Las tensiones de las componentes horizontales son las responsables del equilibrio en la gota mediante la siguiente expresión:

$$\gamma_{SG} + \gamma_{SL} \cos \theta = \gamma_{LG} \quad (1.6.)$$

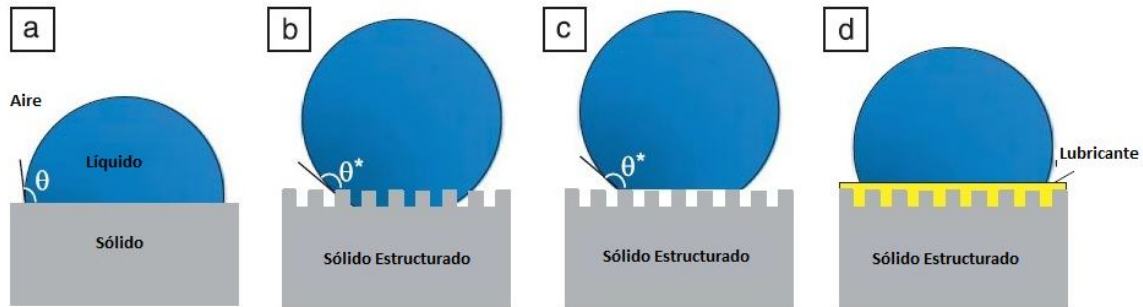


Figura 1.8 Cambio del ángulo de contacto que depende de la naturaleza y de la forma de la superficie estructurada.

La componente vertical de la tensión γ_{LG} , depende de la energía de cohesión del sólido, así, la sumatoria de fuerzas de las componentes horizontales de las tensiones interfaciales es igual a cero, lo que permite obtener la siguiente expresión que relaciona el ángulo de contacto entre la interfase líquido-sólido y la interfase líquido-gas [53]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.7.)$$

donde γ_{LG} , γ_{SG} , y γ_{SL} son las tensiones superficiales del líquido-vapor, sólido-vapor, y las interfaces sólido-líquido, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto que se forma en la línea de contacto de tres fases. Por convención, si $\theta \geq 90^\circ$, el sólido repele a la gota de agua mostrando un carácter hidrofóbico. Del mismo modo, si $\theta < 90^\circ$, el sólido atrae a la gota de agua mostrando un carácter hidrofílico.

Sin embargo, no solamente la superficie estructurada es importante, también lo es la naturaleza de la superficie del material, por ejemplo las hojas de loto tienen una capacidad excepcional para repeler el agua pero no los aceites, por lo tanto, este material tiene una naturaleza que es solamente hidrófoba. Después de más de una década de investigación y desarrollo se ha podido realizar diferentes maneras para crear superficies superhidrófobas sintéticas, [54] pero la creación de materiales que son superhidrófobos y superoleofobos (es decir, superomnifobos) basados en el modelo de hoja de loto ha demostrado ser muy difíciles de construir. Una razón fundamental de esto es que los aceites tienen una tensión superficial baja comparada con la del agua, lo que los hace propensos a mojar las texturas superficiales micro / nanoscópicas más fácilmente que los líquidos con tensión superficial más alta, lo que permite romper más fácilmente la superficie del aceite desplazando de este modo las bolsas de aire atrapadas entre las texturas de la superficie y siguiendo a la fijación del líquido, siempre y cuando estas superficies tengan algún grado de hidrofobicidad.

Por otro lado, los esfuerzos recientes han demostrado que la ingeniería de texturas superficiales es capaz de crear materiales superomnifobos, es decir que puedan repeler agua y aceites. La novedad detrás de estas superficies es la creación de una topografía convexa (o curvaturas reentrantes) de tal manera que las gotas depositadas o fijadas en los bordes de las estructuras en micro y nano escala sobresalientes evitan la penetración. Este desarrollo ha avanzado aún más en las capacidades de las superficies de la hoja de loto, ya que además de repeler el agua, también es posible hacerlo en una gama mucho más amplia de líquidos. [55-56]

Kota y otros [57] han discutido sobre los últimos avances en superficies superomnifobas y sus problemas de durabilidad. Es interesante notar que los colémbolos también poseen patrones texturales nanoescalables similarmente sobresalientes para protegerse de la suciedad. Bajo este contexto el análisis de la morfología, que es el estudio de la forma o estructura de los materiales, es importante para describir las variables en la superficie de los materiales tales como rugosidad, dimensiones laterales, etc. Estas propiedades se cuantifican a partir de los datos obtenidos por microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Los datos experimentales son así comparados con las predicciones de los

distintos modelos teóricos, lo que permite establecer los principales mecanismos de crecimiento que determinan la morfología superficial de un material.

Zubkov y otros [58] han demostrado que la superhidrofilicidad de películas de TiO_2 es causada como resultado de la adsorción UV, esto genera interacciones atractivas del agua con TiO_2 limpio en lugar de cualquier cambio en la composición química superficial [59].

1.6 Características del TiO_2

La mayoría de las partículas semiconductoras empleadas en el área de catálisis, corresponden a óxidos metálicos, tales como el TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdO , etc. De estos, el TiO_2 ha sido uno de los materiales más atractivos en la investigación experimental en las últimas décadas debido a sus propiedades tales como: es químicamente inerte, fácil de conseguir, barato y además cuenta con aquellas propiedades principales que están relacionadas con su estructura, control del tamaño o el tipo de fase cristalina.

El TiO_2 representa tres polimorfismos conocidos, la anatasa rutilo y brookita. No obstante, la anatasa es la fase más usada en la catálisis heterogénea. Por dicha razón, es importante controlar la transición de fases en el dióxido de titanio. Contribuciones por medio de la experimentación y al arduo trabajo han reportado datos interesantes por mencionar algunos: la fase rutilo es más estable cuando el tamaño del cristal es menor a 14 nm o se ha llegado a la conclusión que las nanopartículas amorfas de TiO_2 se transforman en anatasa, una vez que el cristal posee un tamaño superior a 3 nm [60].

Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa tienen aplicaciones tecnológicas, en donde la mayoría de estas aplicaciones están basadas en su constante dieléctrica y su índice de refracción.

Las estructuras cristalinas del rutilo y la anatasa se describen comúnmente mediante diferentes arreglos del mismo bloque constructor: un grupo de TiO_2 donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) situados en las esquinas de un octaedro distorsionado, cada estructura se caracteriza por una distorsión particular del octaedro y por diferentes patrones de

apilamiento. En todas las modificaciones naturales de TiO_2 , el octaedro está distorsionado, donde los dos átomos de oxígeno (átomos apicales) están ligeramente más distantes del átomo central de titanio que los cuatro restantes (átomos ecuatoriales) [61].

Las celdas primitivas convencionales del rutilo y la anatasa se muestran esquemáticamente en la figura 2.9. En ambas estructuras existen seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetría [62]. La anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su celda convencional se presenta por dos celdas unitarias (12 átomos).

Además de los dos parámetros estándares, a y c de la red tetragonal de Bravais, se requiere de un parámetro interno u , para determinar completamente las dos estructuras [63]. El parámetro u describe las posiciones relativas de los átomos de oxígeno y de titanio: si un átomo de titanio se localiza en el origen, entonces sus dos átomos de oxígeno (apicales) estarán localizados a $(0, 0, \pm uc)$ y $(\pm ua, \pm ua, 0)$, con una distancia apical Ti-O uc y $\sqrt{2}ua$ para la anatasa y el rutilo.

Los átomos de titanio, por lo tanto están distribuidos de tal forma que cada átomo de oxígeno es al mismo tiempo un átomo ecuatorial para un átomo de titanio y un apical para el otro átomo de titanio en la celda unitaria. Es por lo anterior, que el octaedro se distorsiona sufriendo una disminución en uno de sus bordes de 5.25 u.a. (valor para un octaedro regular) a menos de 4.8 u.a. y consecuentemente el octaedro sufre una elongación en el borde contrario de hasta 5.74 u.a. Esta interpretación de la estructura del TiO_2 , con la distorsión del octaedro, permitió a Pauling predecir la estructura de la brookita en 1929.

Para el caso ideal de un tetraedro perfecto $u=1/4$. El titanio ocupa las posiciones $(0, 0, 0)$ y todos los oxígenos son equivalentes y se localizan en $(0, 0, u)$. Esta estructura se describe frecuentemente como formada por las cadenas de octaedros TiO_6 conectadas a través de sus vértices. Estos octaedros están distorsionados y presentan dos distancias Ti-O diferentes: dos largas, que involucran a los dos oxígenos situados sobre el eje c y cuatro

más cortas entre el átomo de titanio y los átomos de oxígeno ecuatoriales restantes, que no forman un plano sino que describen un tetraedro alargado a lo largo de uno de sus ejes [64].

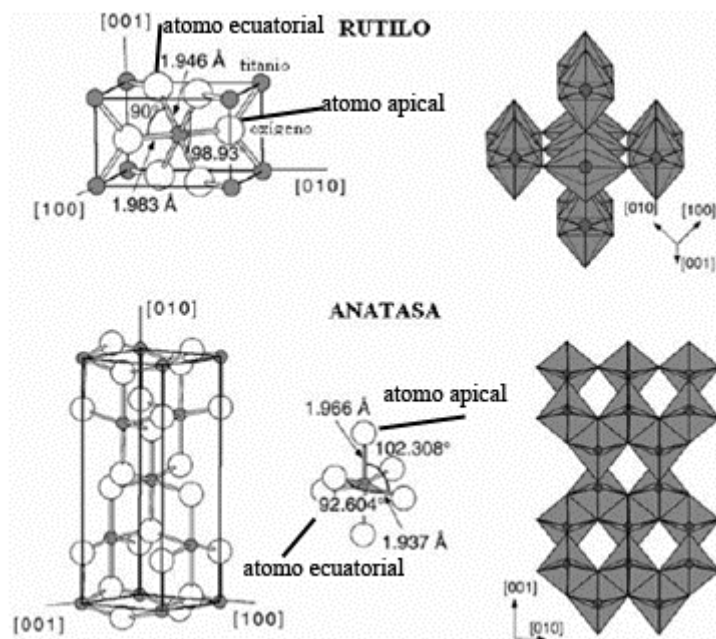


Figura 2.9 Estructuras del rutilo y anatasa. La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$. En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud del enlace y ángulo de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho.

La estructura del rutilo está más empaquetada que la de la fase anatasa. Como punto de referencia, la densidad de las fases anatasa y rutilo son de 3.83 g/cm^3 y de 4.24 g/cm^3 , respectivamente. Estas densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, que en contraste, presenta una estructura abierta, siendo al menos un 10% menos densa que el rutilo. La notable diferencia de densidades entre la anatasa y el rutilo desempeña un factor importante en las propiedades de las dos estructuras. El volumen extra en la anatasa corresponde a regiones vacías, y afectan solo aquellas propiedades que son promediadas en la celda completa, tales como la compresibilidad y la constante dieléctrica [65].

En la actualidad las aplicaciones al utilizar TiO_2 son muy diversas como por ejemplo: para la producción de hidrógeno por electro-fotólisis del agua como una nueva

fuerza de energía, para el tratamiento de aguas residuales, en el desarrollo de materiales autolimpiables al igual que para celdas solares fotovoltaicas [66-67]. Estos procesos se basan en la característica que posee el TiO_2 de poder activarse y generar especies altamente reactivas bajo irradiación UV.

Como se ha hecho mencionado anteriormente, el principal uso con el que cuenta el TiO_2 es el proceso fotocatalítico, que involucra partículas de TiO_2 bajo radiación en la región del espectro electromagnético correspondiente al UV, la cual ha demostrado ser una ventaja potencial y útil en el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua. El mecanismo fundamental de la fotocatalisis consiste en la generación par electrón-hueco, en el cual determina la aparición de reacciones redox de superficies adsorbidas sobre la superficie fotocatalítica. En este proceso, el O_2 es usado como un oxidante adicional. La desventaja es la transferencia lenta de la TiO_2 al O_2 además, de la mineralización que requiere de un tiempo considerablemente largo [68].

Los grandes hallazgos con los que el TiO_2 cuenta, demuestran la infinidad de aplicaciones que pueden desarrollarse, sumado a esto, la combinación con otros compuestos puede mejorar características que otro material por sí solo no podría tener.

Es así, que durante la síntesis del TiO_2 diversos elementos químicos han sido utilizados como dopantes, en particular, los metales son muy usados debido a que actúan como aceptores de electrones y minimizan la recombinación de las cargas generadas, como pueden ser hierro, oro, platino, paladio o molibdeno. Sin embargo cuando su contenido excede la cantidad óptima, los metales actúan como sitios de recombinación de cargas, provocando una disminución notable en la actividad fotocatalítica [69-70]. Otra aplicación que ha llamado la atención es cuando el TiO_2 se utiliza como recubrimiento para protección de otros materiales, por ejemplo en el acero inoxidable la principal característica es su elevada resistencia a la corrosión, pero cuando se encuentran en presencia de Cl^- y Br^- puede sufrir de corrosión por picadura. Mediante el procedimiento de sol-gel se pueden obtener recubrimientos cerámicos que actúen como una capa protectora anticorrosiva permitiendo aplicar sistemas binarios como $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y SiO_2 sobre sustratos de acero

inoxidable en donde se ha demostrado la disminución de ataques de agentes corrosivos [71].

1.6.1 Mecanismo para una alta conversión hidrofílica

La habilidad para controlar el mojado de la superficie de un sustrato sólido es importante en muchas situaciones. De hecho, investigaciones mostraron que la fotogeneración de una superficie de dióxido de titanio es altamente anfífilica, es decir, tienen tanto hidrofílica como oleofílica.

El carácter único de esta superficie es atribuido a la composición microestructurada de las fases hidrofílicas y oleofílicas producidas por irradiación UV. En la figura 2.10 de la referencia se observa que una gota de agua sobre una superficie de TiO_2 por lo general genera un ángulo de contacto de $72^\circ \pm 1^\circ$ antes de someterla a radiación UV. Después, de la radiación con UV la gota de agua se extiende sobre la superficie, resultando en un ángulo de contacto de $0^\circ \pm 1^\circ$, como se aprecia en la figura 5 extraída de la referencia.

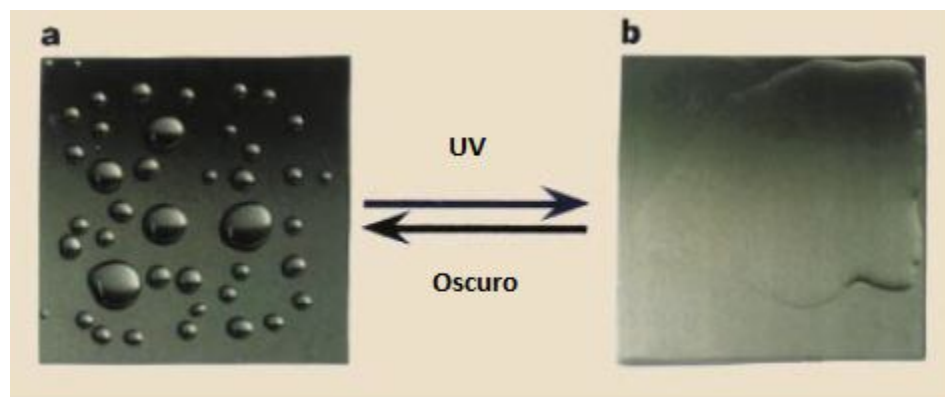


Figura 2.10 Cambio de la humectabilidad antes y después de radiación UV [72].

Estas investigaciones indicaron que la irradiación UV crea una superficie que es altamente hidrofílica y oleofílica. Observaron que el cambio de la humectabilidad tanto para anatasa y rutilo en superficies de policristales o cristales individuales es independiente de su actividad fotocatalítica. Sin embargo, cuando no es más irradiado con UV y durante un periodo largo de tiempo de almacenamiento de la muestra en la oscuridad, se encuentra un aumento gradual del ángulo de contacto revelando que pasa de un carácter de

humectación un carácter más hidrofóbico. A nivel de la estructura superficial del TiO_2 se realizaron medidas de AFM y se encontró que antes de la radiación no hay diferencias en el contraste, el cual muestra una humectabilidad homogénea, como se muestra en figura (9a) extraída de la referencia [73]. Después de la irradiación UV se observaron áreas hidrofílicas y oleofílicas de tamaños de entre 30-80 nm mostrando que en los dominios hidrofílicos tenían forma rectangular alineada a lo largo de la dirección [001] de la superficie cristalina (110), ver figura 2.11b.

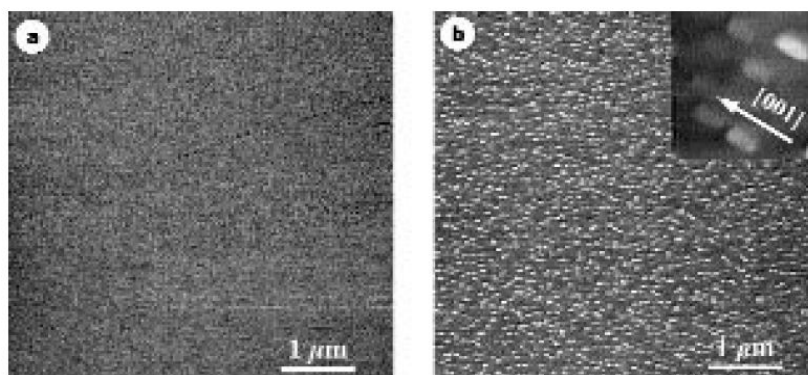


Figura 2.11 a) imagen antes de la radiación con UV y b) imagen superficial después de la radiación superficial de las películas de TiO_2 sobre el sustrato de vidrio.

En conjunto con otros estudios utilizando FTIR y XPS ellos proponen el siguiente modelo: la radiación con UV puede crear vacancias de oxígeno para sitios de contacto, resultando en la conversión de sitios de Ti^{4+} a Ti^{3+} [74] los cuales son favorables para la adsorción de las moléculas del agua.[75-76]. Estos defectos influyen en la afinidad de agua quimisorbida en los sitios circundantes, formando dominios hidrófilos, mientras que el resto de la superficie permanece oleofílica. Los dominios hidrofílicos rectangulares son áreas donde el agua disociada es adsorbida, que es asociada con vacancias de oxígeno que son preferentemente fotogeneradas a lo largo de la dirección [001] del plano (110), es decir la misma dirección en la cual los sitios de puente de oxígeno están alineados. Debido a que la gota del líquido es más grande que el dominio hidrofílico se extiende instantáneamente sobre la superficie. Un almacenamiento a largo plazo en la obscuridad se observó que los grupos hidroxilo quimisorbidos son remplazados con oxígeno del aire.

Por otro lado, en base a experimentos electroquímicos se ha propuesto un mecanismo para la conversión altamente hidrofílica bajo radiación UV para la formación de huecos fotogenerados, teniendo en cuenta que los electrones no son los responsables directos de esta alta conversión, como se muestra en la figura 2.12.

Cuando se ilumina la superficie de TiO_2 con radiación UV, se forman huecos (h^+) en la superficie que quedan atrapados en los sitios de oxígeno de la red. Casi todos los huecos atrapados reaccionan con los compuestos orgánicos o agua adsorbidos sobre la superficie, produciendo radicales OH. Sin embargo, una pequeña cantidad de huecos pueden reaccionar con el mismo TiO_2 , rompiendo el enlace entre el titanio y oxígeno por medio de la coordinación de las moléculas de agua en los átomos de titanio. Las moléculas de agua coordinadas liberan un protón para compensar la carga, y luego se forma un nuevo grupo OH, generando más grupos OH en la superficie. Se ha considerado que estos nuevos grupos OH coordinados individualmente, que fueron producidos por radiación de luz UV, son termodinámicamente menos estables comparados con aquellos grupos OH doblemente coordinados (figura 2.12).

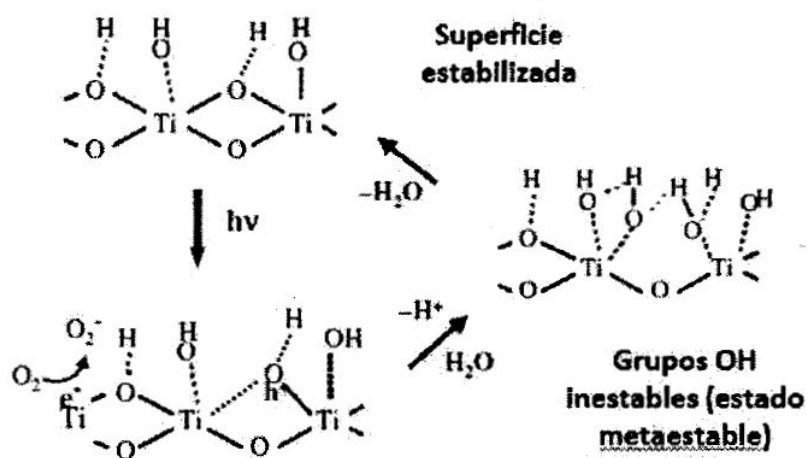


Figura 2.12 Mecanismo de la formación de las especies hidrofílicas [77].

Podemos concluir de estas observaciones que las superficies altamente anfífilicas tienen muchas aplicaciones como se ha demostrado con el efecto antiniebla y de

autolimpieza. La irradiación UV de la luz del sol es suficiente para mantener la superficie anfifílica de modo que contaminantes hidrofílicos u oleofílicos en superficies son fácilmente removidos por las lluvias. Este sistema es independiente de las reacciones de fotocatalisis convencionales, pero la combinación de estas dos propiedades superficiales da al material de TiO_2 un futuro prometedor para diversas aplicaciones.

1.7 Características del Fe_2O_3

Estructura.

El Fe_2O_3 se puede obtener en diferentes polimorfos. En los principales se encuentra la fase alfa (α) y gama (γ), el Hierro adopta la geometría de coordinación octaédrica. Es decir, cada centro de Fe se une a seis oxígenos.

α - Fe_2O_3 (Hematita)

Esta fase de Fe_2O_3 tiene la estructura de corindón y romboédrica que es la forma más común de encontrar en la naturaleza. Es fácil de preparar usando tanto la descomposición térmica y la precipitación en la fase líquida. Sus propiedades magnéticas dependen de muchos factores, por ejemplo, presión, tamaño de partícula, y la intensidad del campo magnético.

γ - Fe_2O_3 (Maghematita)

En esta fase se encuentra una estructura cúbica. Es metaestable y se convierte en la fase alfa a altas temperaturas. Es ferromagnético y encuentra aplicación en cintas de grabación, aunque las partículas ultrafinas de menos de 10 nanómetros son superparamagnéticas. Se puede preparar por deshidratación térmica de la gamma-hidróxido de óxido de hierro, con cuidado de oxidación de óxido de hierro. Otro método implica la oxidación cuidadosa de Fe_3O_4 . Las partículas ultrafinas se pueden preparar por descomposición térmica de oxalato de hierro. [78]

En esta investigación se trata más afondo los aspectos principales del oxido de fierro en su fase hematita.

Propiedades Fe₂O₃

El óxido de hierro más estable termodinámicamente es la hematita (α -Fe₂O₃). Se trata de un semiconductor tipo *n* de intervalo de energías prohibidas (*gap*) intermedio (2.1eV a 300 K [79-81]) e indirecto. Presenta aplicaciones en fotocatalisis [82], sensores de gases [83], dispositivos de efecto decampo [84-85] y dispositivos de grabación magnética [86]. Debido a la anchura de su *gap*, su alta resistencia a la corrosión y su bajo coste, es un buen candidato como material de conversión de energía solar [87]. Además, es un material de muy baja toxicidad y con aplicaciones en biomedicina. Por ejemplo en películas delgadas la hematita presenta propiedades magnéticas interesantes, que dependen de su morfología [88]. En el bulk la distancia entre las capas de oxígeno-hierro es de 0,844 Å y entre las dos capas de hierro es de 0,603Å. En la estructura electrónica del bulk el estado del spin de mínima energía para el hierro es un arreglo antiferromagnético, donde todos los átomos de hierro en una bicapa están arreglados paralelamente y con spins opuestos [89].

El α -Fe₂O₃ presenta estructura cristalina romboédrica de tipo corindón, tal estructura se puede describir como una estructura hexagonal compacta de iones oxígeno, con 2/3 de los intersticios llenos con los cationes de hierro. Es decir, seis átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de hierro en el centro. La Figura 2.13 muestra la estructura cristalina del α -Fe₂O₃, en la cual las esferas rojas corresponden a los átomos de O y las grises a los átomos de Fe [90].

Por otro lado debido a los avances con respecto a los materiales a lo largo del tiempo se ha llegado a la conclusión de que cada vez es mayor el interés por estudiar y

desarrollar materiales nanoestructurados, aprovechando así sus propiedades únicas en nuevas y variadas aplicaciones.

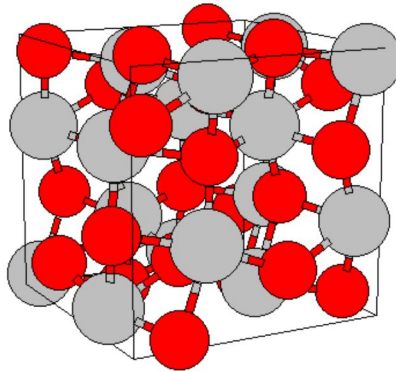


Figura 2.13 Estructura cristalina del α -Fe₂O₃

Las nanopartículas como son las de óxidos metálicos presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico (bulk).

Dichas propiedades dependen de manera directa de los cambios estructurales que experimentan las partículas cuando se acercan a la escala nanométrica. Esta disminución de tamaño genera una mayor disponibilidad de átomos superficiales, un incremento en volumen del límite de los granos y la formación de niveles discretos de energía. Como resultado se obtienen materiales nano-estructurados con aplicaciones en la industria y el cuidado del medio ambiente. Entre estas nanopartículas, las de hematita han captado especial atención debido a sus diversas aplicaciones y usos en biomedicina, nanocatálisis, nanodieléctricos, biosensores, cerámicos, pigmentos, entre otros [91].

La síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, soportadas con otros compuestos permite controlar la absorción de energía cuando se irradia por ejemplo en la región de longitud de onda donde se encuentran las microondas o Uv-Vis, así también dependiendo de la técnica de síntesis para preparar los óxidos mixtos permite controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas.

La adición de este óxido de hierro con otros materiales por ejemplo el TiO_2 se utiliza para la generación de radicales capaces de degradar compuestos orgánicos e inorgánicos, lo cual se ha demostrado experimentalmente un aumento en las conversiones de productos para tiempos de reacción muy cortos, es decir, se han generado especies más activas para las reacciones de oxidación. También otra contribución muy importante en esta aplicación es la disminución de la energía necesaria para poder crear el proceso fotocatalítico mediante la adición de electrones en exceso de átomos donadores (Fe) que se ubican en estados localizados con la energía próxima al fondo de la banda de conducción (nivel donador). Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo sus electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donoras aumenta la densidad de electrones lo cual requiere de menor energía en comparación del compuesto de TiO_2 sin Fe_2O_3 . [92-94]

Una gran ventaja de la hematita es que por sí misma puede formar soluciones solidas con otros compuestos, como ya se ha mencionado anteriormente para conducir a la formación de cristales mixtos. La sustitución isomorfa de Fe^{+3} por diferentes cationes se ha observado con frecuencia y está relacionada con la similitud de los radios iónicos y la valencia de los cationes que fueron sustituidos, siendo los cationes trivalentes los más adecuados [95].

Por otro lado, ya que el óxido férrico es un semiconductor tipo **n** altamente deseable para la conversión de energía solar, el Hierro ha sido considerado un candidato apropiado, debido al radio de Fe^{3+} (0,64 Å) que es similar a la Ti^{4+} (0,68 Å). Por lo tanto, se puede inferir que los iones Fe fácilmente pueden ser incorporados con la red cristalina del TiO_2 . Uno de los intereses del dopado con TiO_2 es que el Fe tiene un potencial de aplicación en dispositivos de espin-trónicos y magneto-ópticos. El intervalo de banda de hierro es 2,2 eV, así, se reducirá el ancho de la brecha de energía del TiO_2 con la adición de iones de hierro como muestra la tabla 3.1 y aumentar la eficiencia de absorción de la luz visible como se muestra en la figura 1.14 [96].

Tabla 3.1. Valores de E_g de diversos semiconductores [97].

SEMICONDUCTOR	λ (nm)	E_g (eV)
CuO	735	1.7
CdO	595	2.1
Fe₂O₃	570	2.2
CdS	512	2.4
WO₃	459	2.7
TiO₂	387	3.2
NiO	354	3.5

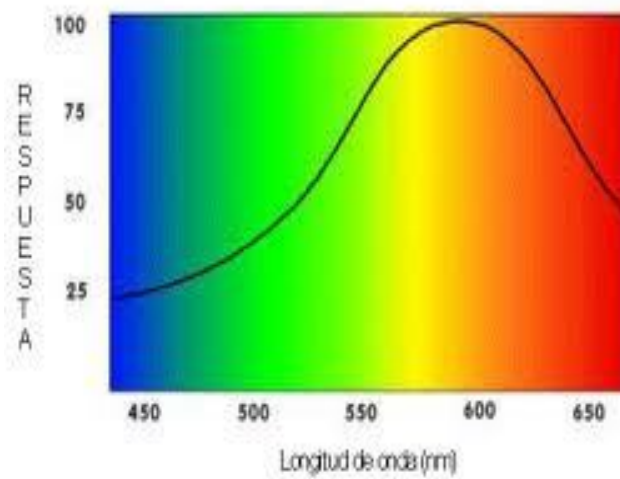


Figura 1.14 Espectro de absorción de radiación solar.

1.8 Películas formadas por ópalos inversos y su relación con los fenómenos de Humectabilidad

Las partículas coloidales están siendo utilizadas como las principales componentes de los productos industriales, tales como alimentos, tintas, recubrimientos, pinturas, papeles, cosméticos, películas fotográficas, entre otros [98-99]. Los ejemplos más estudiados y mejor establecidos de estos materiales coloidales son coloides inorgánicos de sílice [100], y látex poliméricos [101-103].

Cuando estos materiales se encuentran en una escala nanométrica, sus propiedades se tornan interesantes debido a las dimensiones (D). Se establecen así cuatro categorías que dependen de su dimensionalidad: 0D (fullerenos, nanopartículas o clústeres), 1D (nanofibras, nanohilos, nanotubos), 2D (grafeno y películas delgadas) y 3D, indicándose con esta nomenclatura las dimensiones del rango de la nanoescala. Se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio con una forma ordenada.

Por otro lado los nanoclusters tienen al menos una dimensión entre 1 y 10 nm, así como una estrecha distribución de tamaños. Los nanopolvos son aglomeraciones de partículas ultrafinas, nanopartículas y/o nanoclusters [104-105].

Otro parámetro importante en la producción de sistemas coloidales es la monodispersidad de las partículas, en la cual ha sido estudiada desde el comienzo del siglo 20. Por ejemplo, la disponibilidad de partículas coloidales que son uniformes en tamaño y forma juega un papel muy importante para el entendimiento y aplicación para la electrónica, óptica, y propiedades electrocinéticas de los materiales. En muchos casos, el empleo de una muestra monodispersa es también fundamental para el auto-ensamblaje de estas partículas, para formar matrices cristalinas con tamaños grandes de dominio (a largo alcance). Gracias a muchos años de esfuerzos continuos, una variedad de coloides pueden ahora ser sintetizados como sistemas altamente monodispersos, en donde el tamaño, la forma de las partículas y las cargas se fijan químicamente y se determina que en sus

superficies de las partículas son todas idénticas dentro de 1 ± 2 %. Además, la capacidad de reunir a estas partículas coloidales en un arreglo cristalino permite obtener funcionalidades interesantes y útiles, no sólo a partir de los materiales constituyentes, sino también la formación de un arreglo a largo alcance. Un ópalo natural, por ejemplo, es iridiscente en color porque los coloides de sílice (incolores ellos mismos) se han organizado en un arreglo ordenado de forma tridimensional con una constante de red que es comparable a la longitud de onda de la luz visible (400 ± 800 nm) [106].

Por ejemplo, se han logrado realizar con éxito redes de esferas coloidales ordenados en 2D formando empaquetamiento hexagonal y se han utilizado en microlentes ópticos [107], como máscara física para evaporación o grabado por iones reactivos para fabricar matrices regulares de micro o nanoestructura; y como matrices con dibujos de estructuras en relieve para emitir sellos elastoméricos para su uso en técnicas litográficas blandas. [108] Por otro lado, los enrejados de ópalos en 3D de esferas coloidales han sido explotados como plantillas extraíbles para generar un alto orden como materiales macroporosos; para elementos de difracción para fabricar sensores, filtros, interruptores, otros tipos de dispositivos ópticos, electroópticos, además de utilizarlo como un sistema de modelo observable para estudiar una gran variedad de fenómenos fundamentales como la cristalización, fase de transición, de fusión y mecánica de fractura [109]. El éxito de todas estas aplicaciones depende fuertemente de la disponibilidad de las esferas coloidales con tamaños muy controlados, sus propiedades superficiales, y sobre la capacidad del auto-ensamblaje en matrices ordenadas con estructuras bien definidas suficientemente grandes en el tamaño del dominio. También se ha demostrado que un estricto control sobre el grado de perfección en la estructura en 3D es tan necesario para la explotación de materiales fotónicos que son construidos por matrices cristalinas de esferas coloidales y se usa en la microelectrónica de un semiconductor obteniendo un control casi perfecto en la estructura periódica en 3D.

Se ha mostrado que la formación de capas de nanopartículas ordenadas es debida a las repulsiones entre partículas de largo alcance, mientras que las atracciones entre partículas usualmente resultan en la formación de aglomerados heterogéneos. En general,

películas de ópalos de SiO_2 son altamente hidrofílicas. Sin embargo, cuando estas nanopartículas son modificadas con surfactante CTAB, se obtiene un arreglo perfecto de monocapas de nanopartículas que tiene un carácter altamente hidrofóbico [110].

Recientemente se analizaron cambios de humectabilidad de ópalos inversos de ZnO (poner referencia de ópalos inversos de ZnO) por medio de la aplicación de un voltaje, a este fenómeno se le conoce como electromojado. Los ópalos inversos son un arreglo tridimensional con cavidades empaquetadas e interconectadas hexagonalmente unas con otras. En las mediciones del electro-mojado, los ángulos de contacto disminuyen con el incremento del voltaje aplicado. La presión de repulsión del aire atrapado en las cavidades fue estimada y usada para explicar la variación respectiva del ángulo de contacto cuando se aplica un voltaje determinado a las muestras. La gota sobre las multicapas de ópalos inversos de ZnO indicaron 2 regímenes distintos; de un carácter hidrofóbico cuando no se aplicó voltaje a un carácter hidrofílico cuando se le aplicó un voltaje a la muestra [111].

CAPÍTULO 2

2.1 Parte Experimental

En este capítulo se describe la metodología y síntesis utilizada para la formación de las películas de ópalos de SiO₂ y TiO₂-Fe₂O₃. Además, se describen las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

2.2 Materiales y reactivos

Los reactivos químicos y solventes utilizados en este trabajo fueron:

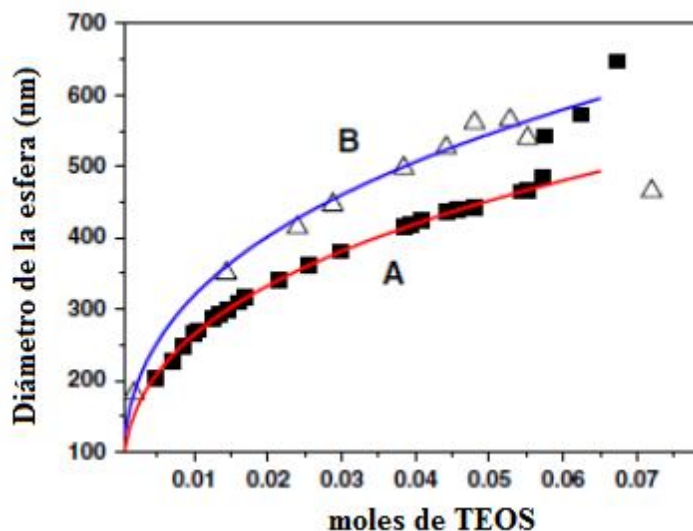
1. Agua desionizada ($p > 18.2 \text{ m}\Omega$), obtenida de un sistema EASY PURE II.
2. Alcohol etílico absoluto (CH₃CH₂OH), pureza de 99.5%, marca J. T. Baker.
3. Tetraetilortosilicato (TEOS), pureza de 99%, marca Sigma-Aldrich.
4. Ácido clorhídrico (HCl), pureza de 72%, marca J. T. Baker.
5. Tetrabutóxido de titanio (Ti(OBu)₄), pureza 97 %, marca Sigma-Aldrich.
6. Nitrato férrico nonahidratado (Fe(NO₃)₃*9H₂O), pureza de 99.8%, marca J. T. Baker.
7. 2-metoxietanol (C₃H₈O₂), pureza $\geq 99.5\%$, marca Fluka.
8. Monoetanolamina (NH₂CH₂CH₂OH o MEA), pureza 99.4 %, marca J.T.Baker.

2.3 Síntesis de nanopartículas de SiO₂

Las nanopartículas de sílice tienen un amplio uso en diferentes aplicaciones como: en catálisis, en pigmentos, cosméticos, para aplicaciones biomédicas tales como la administración de fármacos, sustratos de película delgada, aislantes electrónicos o térmicos, y sensores de humedad [112-115].

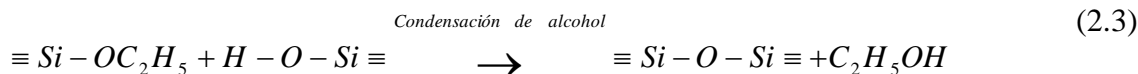
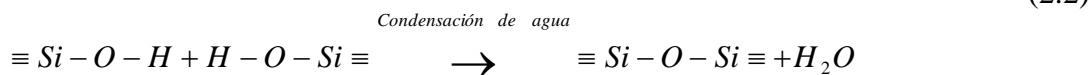
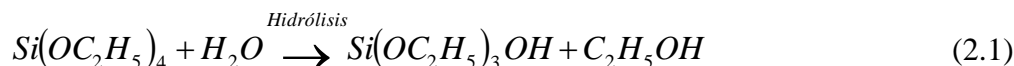
Kolbe [116] fue el primero en encontrar la formación de partículas esféricas de SiO₂ a través de la hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato (TEOS). En base al trabajo de Kolbe publicado en 1956, Stöber y otros [117] desarrollaron un proceso para preparar partículas de sílice monodispersas bajo condiciones de crecimiento controladas.

La preparación de la síntesis de ópalos de SiO₂ por el método Stöber se hizo de acuerdo a la gráfica 2.1 donde es posible controlar el tamaño de diámetro de las esferas a partir de la concentración de TEOS.



Grafica 2.1 Relación de moles de TEOS en función del diámetro

El método de Stöber consiste en la hidrólisis del TEOS (Si[OC₂H₅]₄) en una solución de agua/alcohol y utilizando al hidróxido de amonio como sistema catalizador (ecuación 2.1) seguida por una condensación de las especies hidrolizadas, ecuación 2.2 y 2.3 [118].



La hidrólisis de la molécula de TEOS forma grupos silanoles (Si-OH) y por la reacción de polimerización por condensación se forman puentes de silaxanos, (Si-O-Si) creando la estructura de la sílice [119].

Los pasos de esta metodología se resumen como sigue:

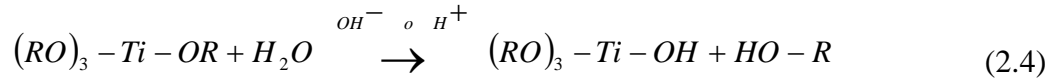
1. Se preparó una solución mezclando hidróxido de amonio (NH_4OH), etanol y agua y para ello se utilizaron 20, 38.40 y 41.60 ml, respectivamente y esta se dejó en agitación durante 5 min.
2. Después se preparó una solución con 6.60 ml de TEOS y 93.40 ml de etanol y se dejó esta solución en agitación durante 5 min.
3. Posteriormente se mezclaron las soluciones del paso 1 y 2.
4. Por último se dejó la solución final en agitación durante 1h y a temperatura ambiente.

2.4 Preparación de la solución para TiO_2 , Fe_2O_3

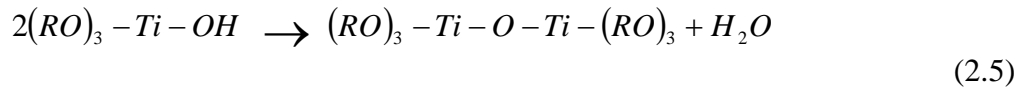
El método Sol-Gel es uno de los métodos de síntesis de materiales de mayor interés actualmente [120]. Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador. Esta técnica consta de tres partes principalmente: la preparación del sol, la gelificación de este sol y la eliminación del solvente.

El sol se genera principalmente de un metal-alcóxido (M-OR) con agua formándose un hidróxido metálico (M-OH) y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base. Los grupos (M-OH) comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces (M-O-M) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso. Con la eliminación del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. En el caso de los aerogeles estos son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para eliminar el solvente. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada.

El método Sol-Gel para el TiO_2 típicamente consiste en hidrólisis, ecuación 2.4.



La hidrólisis es seguida por una etapa de condensación para producir cadenas de Ti-O-Ti, en donde R puede ser otro tipo de cadena de hidrocarburo (metilo, etilo, propilo o butilo entre otros, etc).



La metodología para la solución de crecimiento de las películas de TiO₂ por el método Sol-Gel consistió en preparar una solución mezclando 19.23 ml de etanol, 3.84 ml de HCl, 7.70 ml de H₂O y 19.23 ml de tetrabutóxido de titanio Ti(OR)₄ en donde R= CH₂CH₂CH₂CH₃ y esta se dejó en agitación durante 2 horas, para después utilizarla como precursor.

Para obtener la solución para la película de Fe₂O₃ se realizó el siguiente procedimiento: se pesaron 15.15 g de nitrato férrico nonahidratado los cuales se disolvieron en 10 ml de 2-metoxietanol y 6.78 ml de monoetanolamina y ésta se dejó en agitación hasta estar completamente diluidos para después aforar con 2-metoxietanol hasta obtener 50 ml de esta solución.

Una vez obtenida las soluciones anteriores se mezclaron para así obtener TiO₂ dopado con Fe³⁺, cabe señalar que al adicionar la solución de Fe₂O₃ a la solución de TiO₂ ocasiona una rápida gelificación. Debido a esto realizamos el dopaje directo añadiendo las cantidades necesarias de iones de Fe³⁺ a la solución de TiO₂. Para ello se necesitó mezclar 0.0331 g, 0.9950 g, 0.1658 g de nitrato férrico nonahidratado a la solución de TiO₂ y así obtener soluciones de TiO₂ al 1%, 3% y 5% en peso de Fe, respectivamente.

2.5 Formación de películas

Para la formación de películas, existen varios métodos que permiten regular el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas. Un método simple es

el recubrimiento por inmersión (*dip coating*, en inglés) que consiste en sumergir un sustrato en un vaso que contiene al Sol, posteriormente se mantiene durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada generando una película continua sobre el sustrato y por último es sometido a un tratamiento térmico para obtener una película densa (figura 2.1).

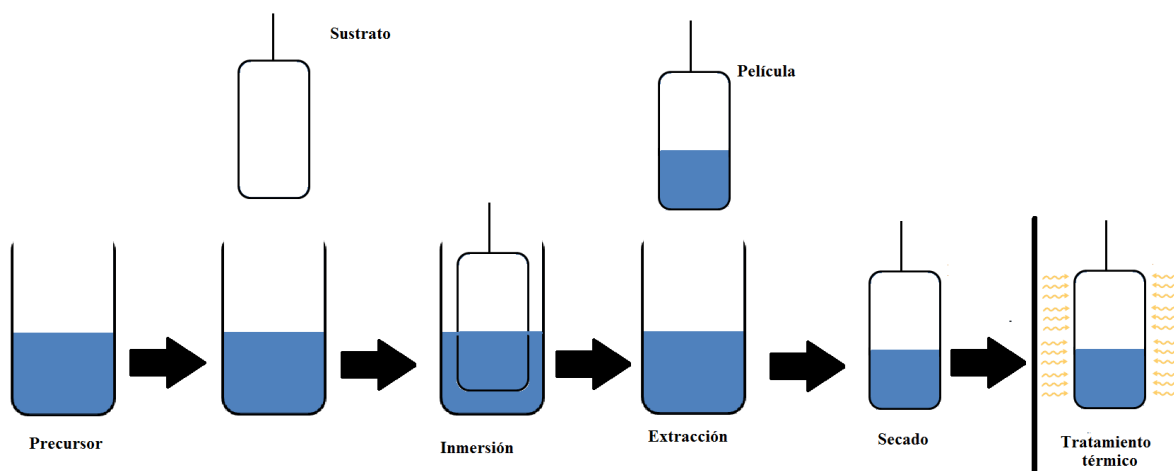


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso para obtención de películas por el método *Dip coating*

Para el crecimiento de las películas se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio, de borosilicato, los cuales se limpiaron para la adsorción de las soluciones precursoras de TiO_2 y Fe_2O_3 sobre estos sustratos. Este proceso consiste en lavar la superficie del sustrato con jabón durante 15 min, posteriormente se enjuagan con agua desmineraliza, agua desionizada y etanol. Y por último, los sustratos lavados se secan con un flujo de Nitrógeno. El sistema empleado para la inmersión de los sustratos y depósitos de las películas se muestra en la figura 2.2.

El depósito de las películas de SiO_2 se realizó de la siguiente manera:

- a) Se sumergió el sustrato de vidrio en una vaso de precipitado que contenía 20 ml de SiO_2 y 30 ml de agua desionizada.
- b) La velocidad de ascenso y descenso de los sustratos fue de 0.03 cm/min.
- c) Una vez inmerso se dejó durante 30 s para luego ser retirados a la misma velocidad.

d) Por último, se dejan a temperatura ambiente durante 12 h.

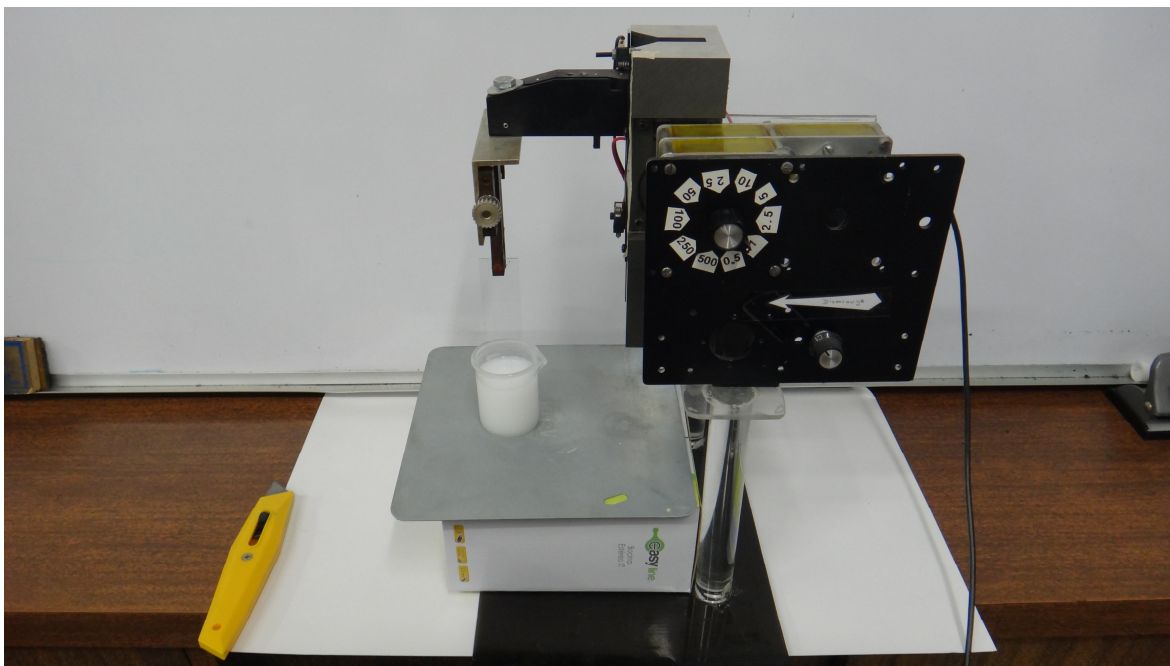


Figura 2.2 Sistema de inmersión para las películas

Después del depósito de SiO_2 se prosiguió a depositar TiO_2 a diferentes % de iones de Fe^{3+} y así obtener películas de TiO_2 al 1%, 3% y 5% de iones de Fe^{3+} . Para ello se sumergió nuevamente en las soluciones a una velocidad de 1.5 cm/min por el tiempo ya mencionado anteriormente (ascenso y descenso). Este proceso se realizó 1 vez para así obtener una película delgada.

Una vez obtenidas las películas de SiO_2 recubiertas con la solución de TiO_2 a diferentes concentraciones de iones de hierro, se sometieron a un tratamiento térmico, dicho tratamiento fue a 500°C con un incremento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de aire de 1 ml/s. Cabe señalar que se aumentó el flujo de aire al doble una vez alcanzado la temperatura de 400°C , y así asegurar que el carbono que contiene la muestra se pudiera retirar más fácilmente. Para este tratamiento térmico se utilizó un horno tubular modelo TF550304-1 Lindberg Blue M con capacidad máxima de $1,100^\circ\text{C}$ mostrado en la figura 2.3.



Figura 2.3 Horno tubular para realizar los tratamientos térmicos de las muestras.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Difracción de rayos X.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta entre los 10 y 0.01 nm y pueden obtenerse de varias maneras, la más utilizada es aquella donde un haz de electrones es emitido desde un filamento incandescente de wolframio (cátodo), y bombardea una lámina metálica (ánodo); en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias constructivas, entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, este resultado es la difracción. La difracción solo se da en determinados ángulos, de acuerdo con la Ley de Bragg que establece que:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta, \quad (2.6)$$

donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, θ es el ángulo que forman el haz incidente con los planos cristalinos, n es un número entero y d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinos (figura 2.4).

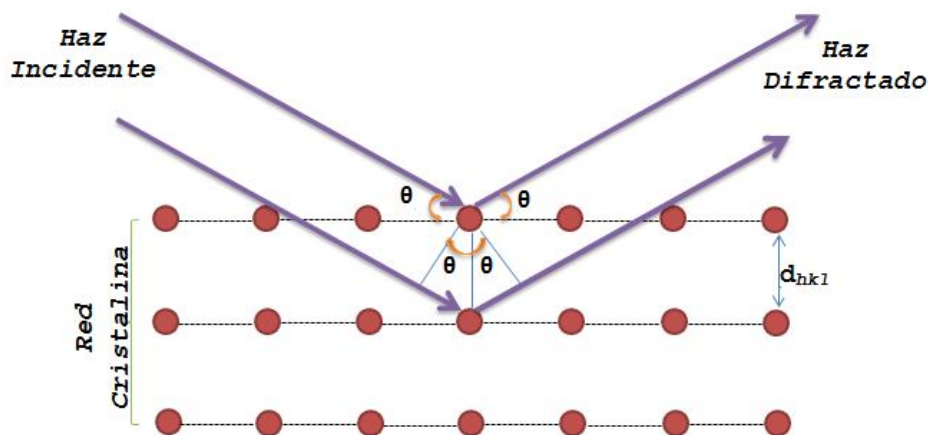


Figura 2.4 Difracción de rayos X por los planos atómicos.

Los picos de difracción son resultados de la interferencia constructiva y esto genera bandas detectables a distintos ángulos de incidencia. Esta técnica es aplicable a sólidos que pueden estar presentes como un monocristal o como polvo cristalino; cuando se trata de éste último, debe estar presente en forma fina y homogénea, para ser analizado por el equipo de rayos X. Esta técnica permite la identificación de los distintos planos a partir de su difractograma por la posición de las líneas (en términos de 2θ) y de sus intensidades relativas [121].

Para el análisis de difracción de rayos X de las muestras se utilizó un difractómetro modelo D8 Discover, utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente entre 10° y 70° (valores de 2θ), contando con la base de datos PDF2.

2.6.2 Espectroscopia Raman.

El efecto Raman descubierto en 1928 por el físico C.V. Raman, implica una dispersión inelástica de luz en la que las moléculas o átomos ganan o pierden energía de forma que la luz incidente sobre la muestra difiere de la dispersa.

La espectroscopia Raman es una técnica que emplea, típicamente, la radiación laser y da información sobre los modos de vibración característicos de la molécula es proporcionada por los cambios de energía que están asociados con la polarizabilidad de la molécula.

Esto ocurre cuando se hace incidir un fotón de longitud de onda sobre un material, los fotones incidentes absorbidos interactúan con la molécula y distorsiona la nube de electrones que rodean al núcleo para llevarlo momentáneamente a un estado energético inestable llamado “estado virtual”. Cuando el estado virtual decae, pueden ocurrir dos cosas, como se observa en la Figura 3.5 a) los fotones emitidos poseen en su mayoría la misma energía que la de los fotones absorbidos, esto es lo que se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh. b) los fotones emitidos sufre un cambio de energía tras la dispersión, esto es lo que llamamos como dispersión inelástica (efecto Raman).

La dispersión Raman puede ser de dos tipos: a) Raman Stokes, cuando la energía del fotón dispersado es inferior al incidente y b) Raman Anti-Stokes cuando es superior. La primera se produce cuando el nivel vibracional de partida es el fundamental, mientras que la segunda se produce en moléculas que se encuentran en estados vibracionales excitados, que vuelven al estado vibracional fundamental una vez emitido el fotón Raman.

Los espectros Raman se obtuvieron con el equipo Micro Raman Horiba Jobin Yvon modelo lab RAM HR el cual tiene acoplado un microscopio óptico. Se excitó la muestra con λ_{exc} 632.8 nm de un láser de Helio-Neón. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango espectral de 100 a 1000 cm^{-1} [122].

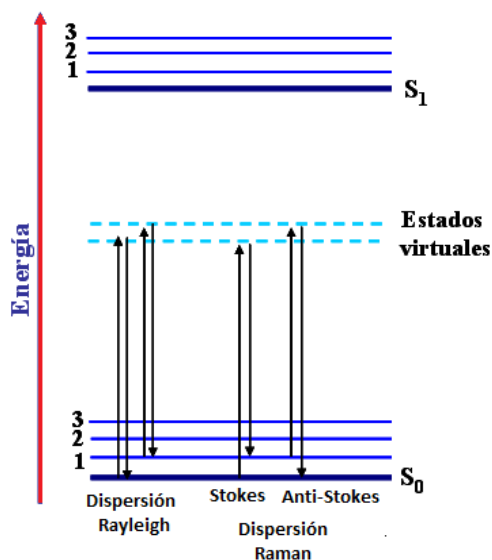


Figura 3.5 Ilustración esquemática de dispersión de luz: dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y Anti-Stokes.

2.6.3 Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia de absorción electrónica en el UV-Vis utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible y ultravioleta (UV) del espectro electromagnético (figura 3.6). Usualmente los rangos de longitud de onda para el UV-Vis son de 200 nanómetros a 390 nm (rango del UV cercano) y de 390 nm a 780 nm (rango visible). Este tipo de espectroscopia determina las transiciones electrónicas dentro de las moléculas.

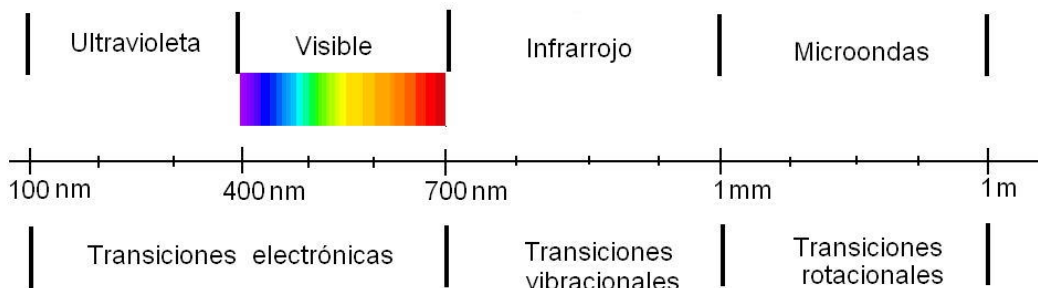


Figura 3.6 Espectro electromagnético

Cuando un haz de radiación electromagnética atraviesa una muestra macroscópica de un compuesto en la dirección z , tal como se indica en la figura 3.7.

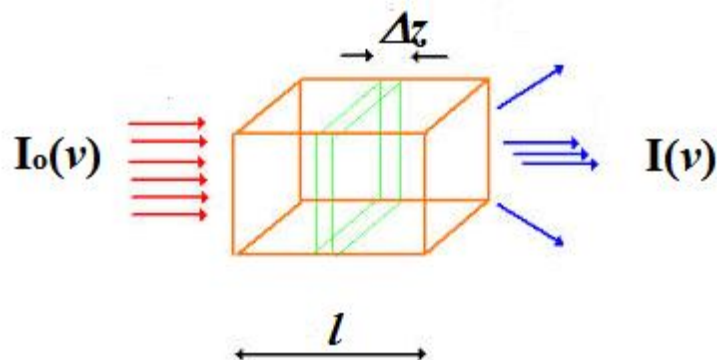


Figura 3.7 Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica de material.

La intensidad de la radiación espectral $I(\nu)$ disminuye al cruzar la muestra de acuerdo con la ley de Beer-Lambert.

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)l} \quad (2.7)$$

donde $I_0(\nu)$ es la intensidad espectral incidente, l es la longitud de la muestra que atraviesa la radiación y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción.

Como consecuencia, la radiación que atraviesa una muestra, es absorbida y transferida a los átomos, moléculas o iones que componen la muestra. Esta absorción provoca que los electrones pasen de su estado base a uno o más estados excitados. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula.

Experimentalmente para la absorción óptica se utiliza un espectrofotómetro (UV-Vis), que consta de tres componentes: la fuente, el sistema dispersivo y un detector, como se observa en la figura 3.8. En este tipo de equipos son dos las fuentes de luz utilizadas, una de ellas es usada para la porción visible del espectro a menudo un filamento de tungsteno

(por encima de 350 nm) y la otra es una lámpara de arco de deuterio o de hidrógeno para la porción que se encuentra debajo de esta región. La luz emitida por la fuente es dispersada por una rejilla, la cual extrae una banda espectral estrecha, además de suministrar la longitud de onda requerida; la señal lumínica generada es medida por el detector, dando lugar a los espectros correspondientes [123].

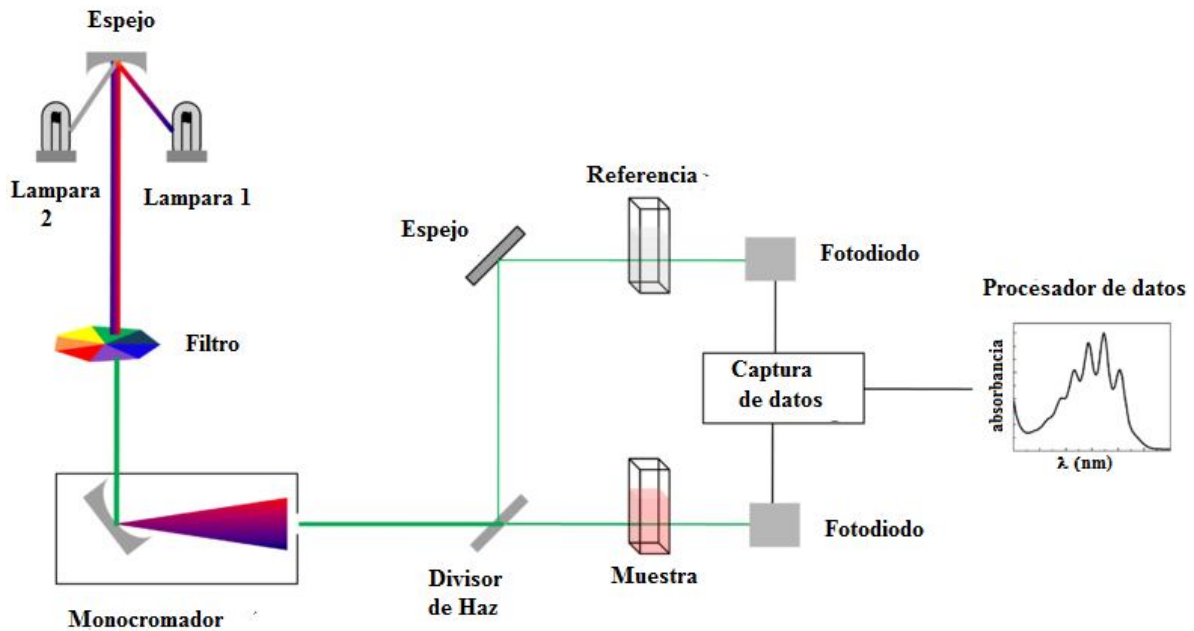


Figura 3.8 Representación esquemática de un espectrómetro UV-Vis.

La espectroscopia de absorción UV-Vis se utiliza con frecuencia para caracterizar semiconductores de películas delgadas. Debido a la baja dispersión en películas sólidas, que es fácil de determinar los valores de E_g de sus espectros de absorción si se conoce su espesor. Sin embargo, en las muestras coloidales, el efecto de dispersión se mejora dado que el área superficial se expone más al haz de luz.

En el modo de incidencia normal, la luz dispersada se cuenta como la luz absorbida y la técnica (absorción óptica) no distingue entre los dos fenómenos. Por otro lado, es común obtener muestras en polvo en lugar de películas delgadas o coloides, y con frecuencia la espectroscopia de absorción UV-Vis se lleva a cabo dispersando la muestra en medios

líquidos como el agua, etanol o metanol. Si el tamaño de partícula de la muestra no es lo suficientemente pequeño, ésta se precipita y el espectro de absorción es aún más difícil de interpretar. Con el fin de evitar estas complicaciones es deseable usar la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), la cual que permite obtener la E_g de los materiales de no-soportados [124].

La teoría que hace posible utilizar los espectros de reflectancia difusa fue propuesto por Kubelka y Munk [135] [125]. Originalmente propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz viajando en el interior de un espécimen de dispersión de luz, que se basa en el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales, ecuación 2.8:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjdx \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde i y j son las intensidades de la luz que viaja en el interior de la muestra con respecto a sus superficies iluminadas y no-iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz, S y K son los llamados K-M coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente. Estas dos últimas cantidades no tienen significado físico directo. Este modelo se mantiene cuando el tamaño de partícula es comparable a, o menor que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción, difracción y (es decir, se produce la dispersión).

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, de espesor y soporte de la muestra no tienen ninguna influencia sobre el valor de reflectancia (R). En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se convierte en la ecuación 2.9:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (2.9)$$

$F(R_\infty)$ es la llamada remisión o la función Kubelka-Munk, donde $R_\infty = R_{\text{muestra}} / R_{\text{estandar}}$ [126].

En la estructura de bandas parabólica, la banda prohibida E_g , y el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda prohibida directa se relacionan a través de la conocida ecuación 2.10 [127]:

$$\alpha hv = C_1 (hv - E_g)^{1/2} \quad (2.10)$$

donde α es el coeficiente de absorción del material, hv es la energía del fotón y C_1 es una constante de proporcionalidad dada por la ecuación 2.11:

$$C_1 = \frac{q^2 (2m_r)^{3/2}}{nch^2 m_r} \quad (2.11)$$

Donde q es la carga del electrón, m_r es la masa reducida, n es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz y h es la constante de Planck.

Cuando el material dispersa de una manera difusa perfecta, (o cuando se ilumina a 60° de incidencia) el coeficiente de absorción K llega a ser igual a 2α ($K=2\alpha$). En este caso, considerando al coeficiente de dispersión S como constante, con respecto a la longitud de onda y usando la función de remisión en la Ec. 2.11 se obtiene la expresión 2.12:

$$(F(R_\infty)hv)^2 = C_2 (hv - E_g) \quad (2.12)$$

Por lo tanto, si se obtiene $F(R_\infty)$ de la ecuación 2.9 y graficando $[F(R_\infty)hv]^2$ en función de hv , se puede calcular la brecha prohibida del material.

De acuerdo a esto, se graficó $[F(R_{\infty})hv]^2$ en función de hv y se realizó una extrapolación de la línea recta; y la intersección de ésta con el eje de las abscisas indica el valor de la E_g .

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro UV-Vis CARY 100 SCAN con el accesorio ERA-45G para la medición de Reflectancia difusa, el cual nos permitió caracterizar las películas de SiO_2 con TiO_2 a diferentes concentraciones de Fe^{3+} .

2.6.4 Microscopia electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas que nos permite observar el tamaño, morfología y topografía de una muestra ya que ofrece una mejor resolución que el microscopio óptico pero es algo menor que la de un microscopio electrónico de transmisión. El principio de operación de un SEM es hacer incidir un haz de electrones que suelen ser generados por un filamento de tungsteno (W) o un cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6) aplicando un diferencial de potencial del orden de Kilovoltios para desprender electrones de estos materiales y posteriormente son acelerados y manejados a través de lentes electromagnéticas, los electrones son focalizados sobre la superficie de la muestra (figura 2.9).

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se generan muchos tipos de señales (tipo elástico y las inelásticas). Las dos señales más utilizadas para generar imágenes de SEM son electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) y los electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés).

Los electrones secundarios provienen de dispersión inelástica y se debe a la interacción entre electrones del haz y electrones de valencia débilmente enlazados en la muestra, estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar y los electrones retrodispersados que provienen de la dispersión elástica, es decir, que los electrones chocan con los núcleos de los átomos y éstos se dispersan con la misma energía que los electrones del haz

incidente, la intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra [128, 129].

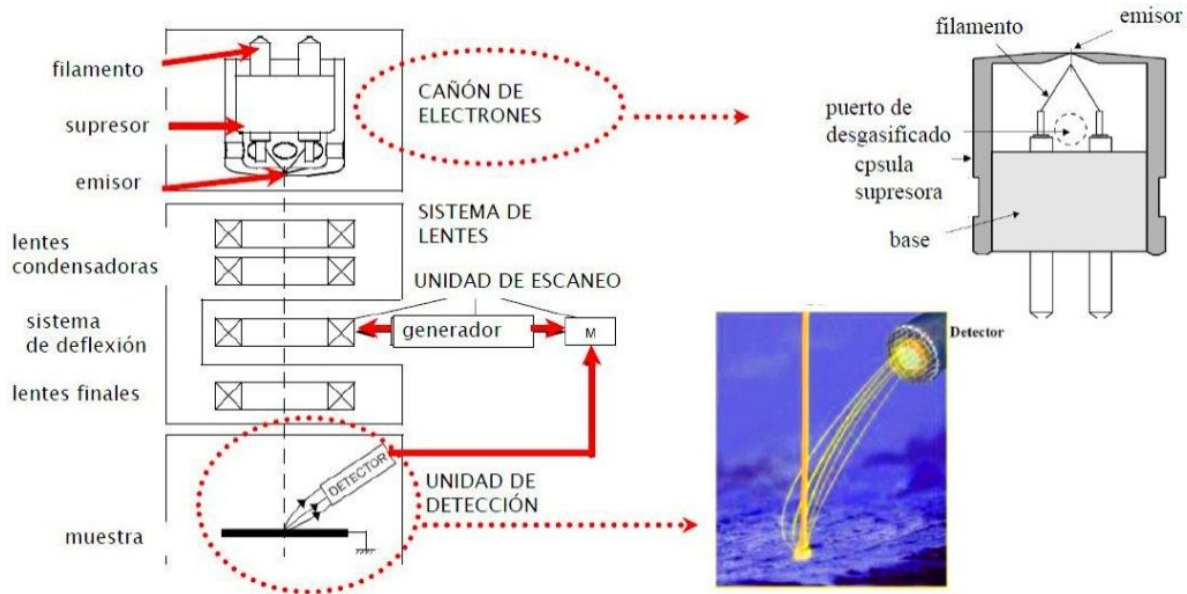


Figura 2.9.- Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

Las imágenes SEM se forman a partir de los electrones secundarios que surgen de la interacción entre el haz de electrones y la muestra. Para la determinación del tamaño y morfología en este trabajo se analizó por un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV con un voltaje de aceleración de 20 kV.

2.6.5 Determinación de las propiedades de humectabilidad

La determinación de las propiedades superficiales de las películas de los composites se realizó mediante la medición del ángulo de contacto que se forma durante la interacción de la gota de agua sobre la superficie del composito. Para eso se construyó un dispositivo que consta de una cámara fotográfica, soporte para la muestra, una jeringa para depositar la gota de agua de 12 microlitros, fuente de luz UV que emite a 365 nm y una lámpara de radiación visible de 580nm, como lo que se muestra en la figura 2.10.

El tratamiento de la imagen para determinar el ángulo de contacto se realizó por medio del análisis de imagen por el programa J image. Cuando la gota de agua se coloca en la superficie se deja que se estabilice por un periodo de 3 segundos e inmediatamente se toma la fotografía para su análisis de imagen (figura 2.11). Se hizo un estudio del cambio del ángulo de contacto con respecto al tiempo de iluminación. La magnitud del ángulo de contacto se relaciona directamente con la tensión interfacial que se encuentran en la línea de contacto entre el sólido, el líquido y la fase gas cuya expresión está dada por la ecuación 1.7. Se realizó un análisis de aproximadamente 10 imágenes para cada muestra y los resultados que se reportan es el promedio de ellos considerando un margen de error del $\pm 1^\circ$.

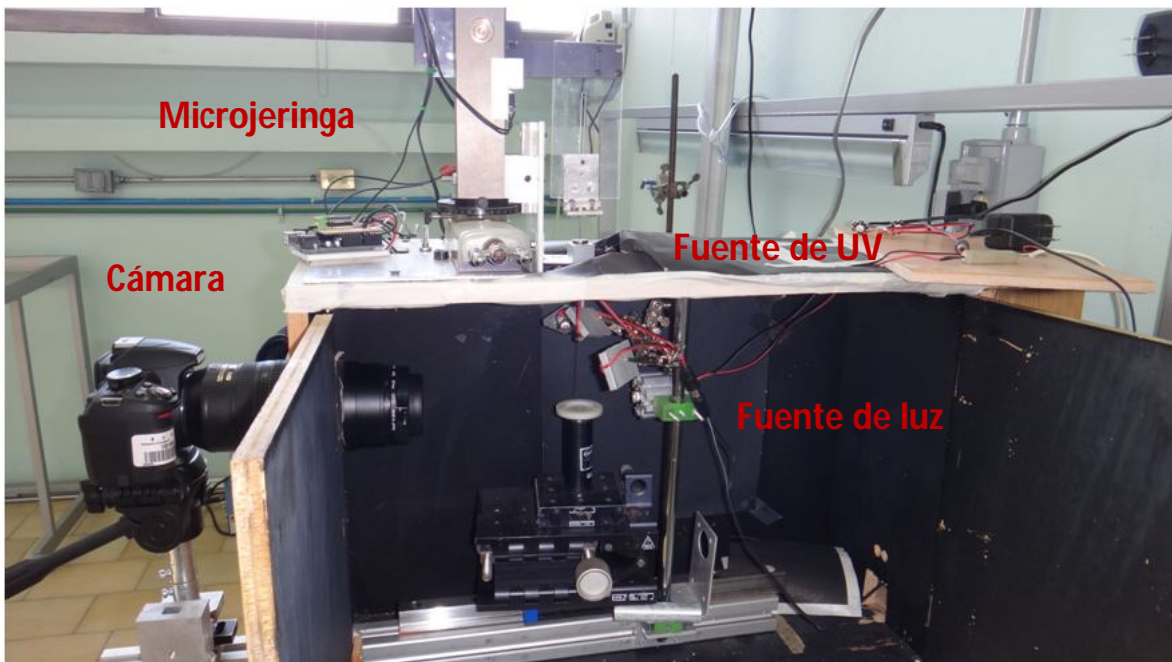


Figura 2.10 Dispositivo para determinar el ángulo de contacto del agua sobre las muestras.

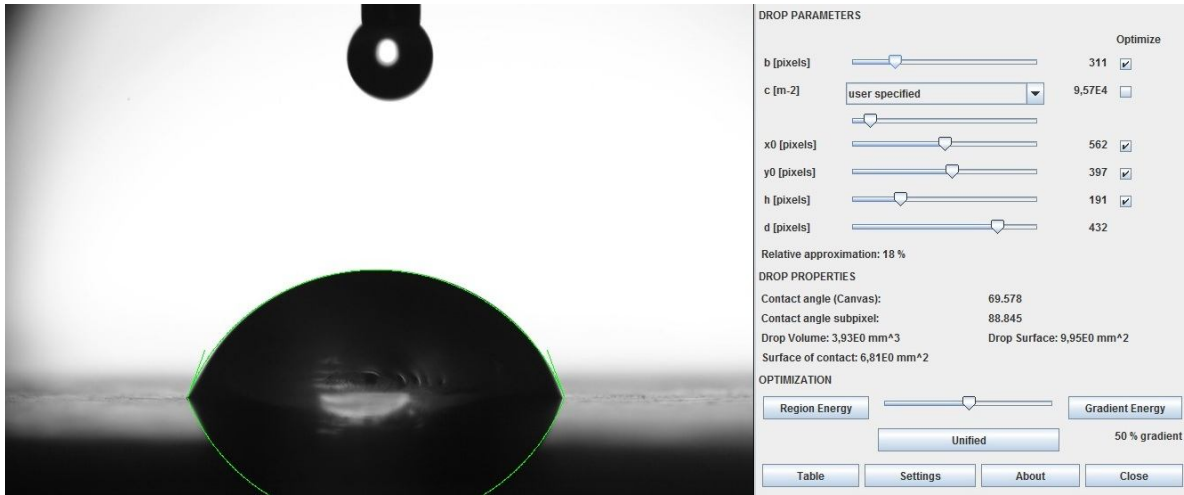


Figura 2.11 Análisis por el cual el programa J image puede determinar el ángulo de contacto de la gota en la superficie en contacto con el sólido.

CAPITULO 3

3.1 Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización mediante SEM, espectroscopias Micro-Raman y absorción en UV-Vis de las microesferas de SiO_2 depositadas sobre los sustratos de vidrio, así como las recubiertas con TiO_2 , Fe_2O_3 y los compuestos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Finalmente se presentan los resultados de ángulo de contacto.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)

3.2.1 Microesferas de SiO_2 sobre sustrato de vidrio

Las imágenes SEM de las esferas de SiO_2 depositadas sobre los sustratos de vidrio se presentan en la Figura. 3.1 con aumentos de 10,000X y 35,000X. Se observa que las esferas forman una monocapa uniforme y presentan un tamaño promedio de 364 nm de diámetro. En la Fig. 3.1b se observa el fondo oscuro que corresponde al sustrato de vidrio en el cual fueron depositadas las esferas.

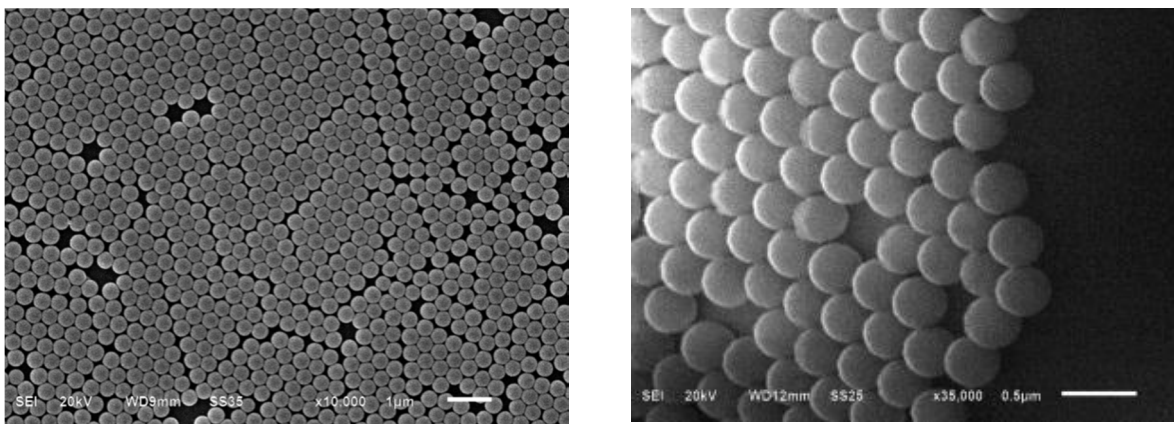


Figura 3.1 Imágenes de la monocapa de las microesferas de SiO_2 depositadas sobre sustrato de vidrio. a) a 10,000X, y b) Vista angular de las microesferas de SiO_2 a 35,000X donde se observa la formación de la monocapa.

El análisis elemental (EDS) mostró que, aparte del Si y del O (figura 3.2) que forman parte de las microesferas, también están presentes otros elementos como silicio, oxígeno, magnesio, calcio y potasio, los cuales forman parte del sustrato de vidrio. Considerando al Si y O como los componentes únicos de las microesferas, los porcentajes en peso y atómico de estos elementos se encuentran en la Tabla 3.1.

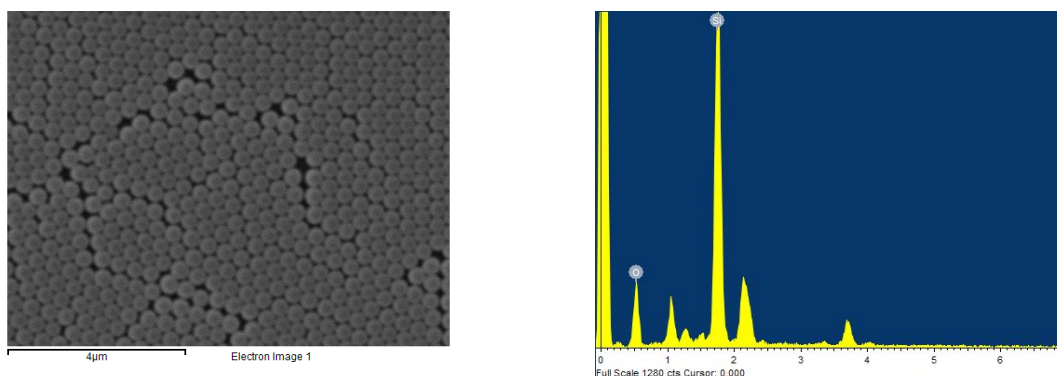


Figura 3.2 Imagen de la película de SiO₂ soportada en el sustrato de vidrio y a la derecha se muestra la gráfica de análisis elemental (EDS) de la muestra.

Tabla 3.1. Porcentaje en peso y atómico obtenidos del análisis elemental de las microesferas de SiO₂.

ELEMENTO	%PESO	%ATÓMICO
Oxígeno	46.47	60.38
Silicio	53.53	39.62

Estos resultados muestran que no se tiene un SiO₂ estequiométrico, lo cual es debido a la presencia de los elementos pertenecientes a los sustratos de vidrio. Sin embargo, el difractograma de rayos X (figura 3.3) de las microesferas muestran un pico de difracción en 23 grados, que corresponde al JPCDS del SiO₂ reportado en la literatura [130]. Este pico es de baja intensidad y se debe a un arreglo de átomos desordenados de las unidades SiO₄ tetraédricos que demuestra una estructura amorfa de las esferas de SiO₂. Todas las demás señales encontradas que pudieran interferir en el difractograma pueden ser debidas al

sustrato que se utilizó como soporte, aunque no se analizó el portaobjetos de vidrio por esta técnica.

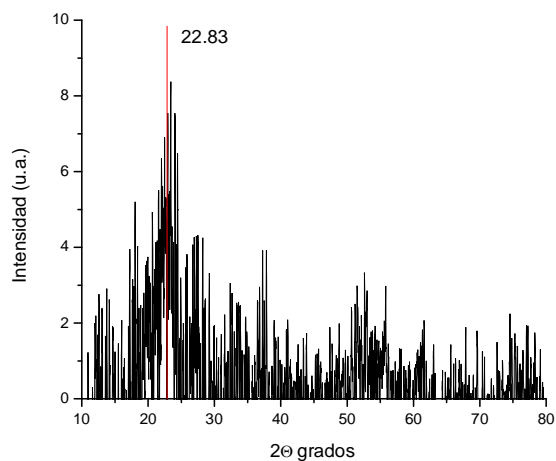


Figura 3.3. Difractograma de las microesferas de SiO₂.

En la figura 3.4 se muestra el espectro Micro-Raman de las microesferas de SiO₂ soportadas en el sustrato de vidrio. Este espectro no muestra los modos vibracionales correspondientes a los enlaces Si-O, como lo reporta Chen et al [131], donde aparecen bandas fonónicas del enlace Si-O en 500, 600, 820 y 980 cm⁻¹.

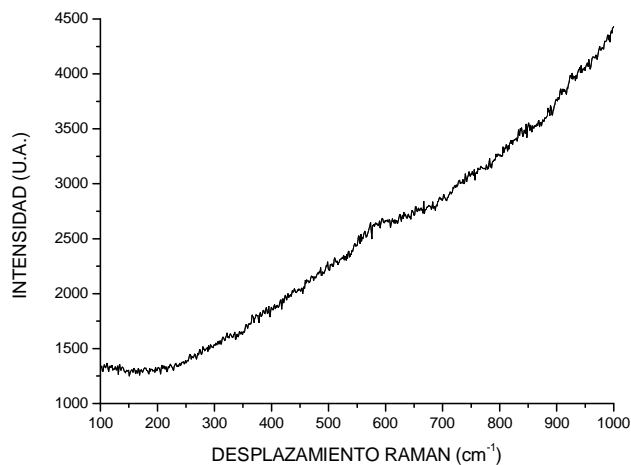


Figura 3.4 Espectro micro-Raman de las microesferas de SiO₂ soportadas en sustratos de vidrio.

En la grafica se observa un aumento gradual de la intensidad a altos números de onda y es debido a que esta muestra presenta fluorescencia por el sustrato de vidrio que interfiere en la señales de las esferas de SiO₂ [132]. Podría decirse que se observa una pequeña banda en 600 cm⁻¹ que podría ser la banda reportada por Chen. Estos resultados se mantuvieron aún realizando un análisis en diferentes zonas de la muestra.

En la figura 3.5 se presenta el espectro de reflectancia difusa que correspondiente al sustrato de vidrio con las esferas de SiO₂. Este espectro presenta mínimos de reflexión en 287 y 361 nm. Estas bandas son conocidas como bandas de energía fotónicas [133, 134].

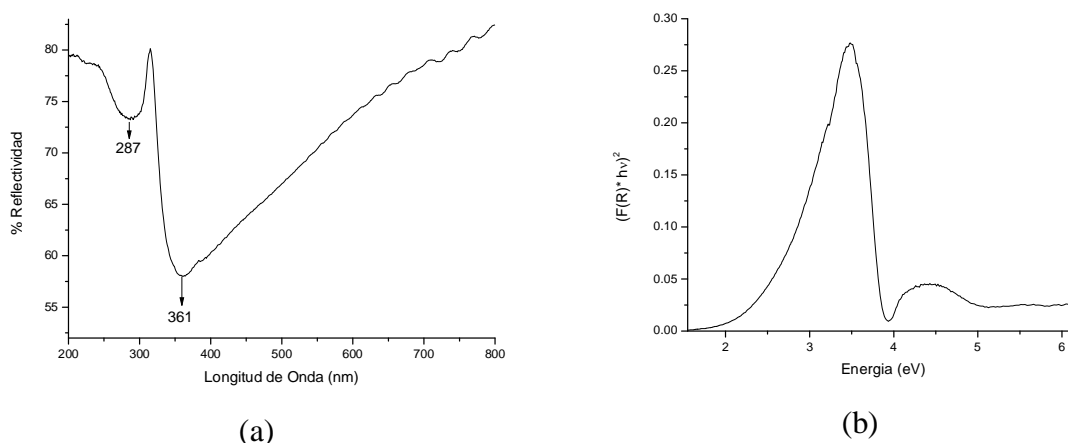


Figura 3.5. a) Espectro de reflectividad y b) Gráfica de $[F(R) \cdot hv]^2$ en función de hv de las microesferas de SiO₂ depositadas sobre el sustrato de vidrio.

Se ha reportado que hay una relación entre las bandas fotónicas con las bandas de reflexión por medio de la ecuación de Kubelka-Munk, en donde a cada banda fotónica se le asocia una banda de reflexión (o absorción) como se indicó en la sección 2.6.3.

Las bandas que aparecen en el espectro de reflectividad son debidas probablemente al ordenamiento y al tamaño de las microesferas de SiO₂, de tal manera que pareciera que esta muestra probablemente presente propiedades fotónicas, donde podría relacionarse la banda ubicada en 361 nm con el diámetro de la microesfera que fue de 364 nm. Aunque sea

reportado que estas propiedades se presentan normalmente en sistemas ordenados pero formando una estructura en tres dimensiones.

3.2.2 Microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂

La figura 3.6 a y b muestran las imágenes de las microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂. En estas, es posible observar que el TiO₂ recubrió totalmente a las microesferas de SiO₂, siendo el grosor del recubrimiento más ancho que el diámetro de las esferas de SiO₂ debido a que la concentración de la solución precursora fue muy grande. Sin embargo esto se puede solucionar si se diluye la concentración de la solución precursora de TiO₂, disminuyendo la el volumen del tetrabutóxido de titanio, como se indicó en la parte experimental. Además en la figura 6a se observan la formación de “micro-virutas” formadas de películas de TiO₂ que están esparcidas aleatoriamente sobre la superficie del sustrato de vidrio, este efecto muy peculiar se debe al efecto de la incorporación de TiO₂ que desestabiliza la adsorción del empaquetamiento de los ópalos de SiO₂ sobre el sustrato de vidrio, rompiendo la estructura de los ópalos y desprendiendolos en una especie de *virutas o papelillos* doblados.

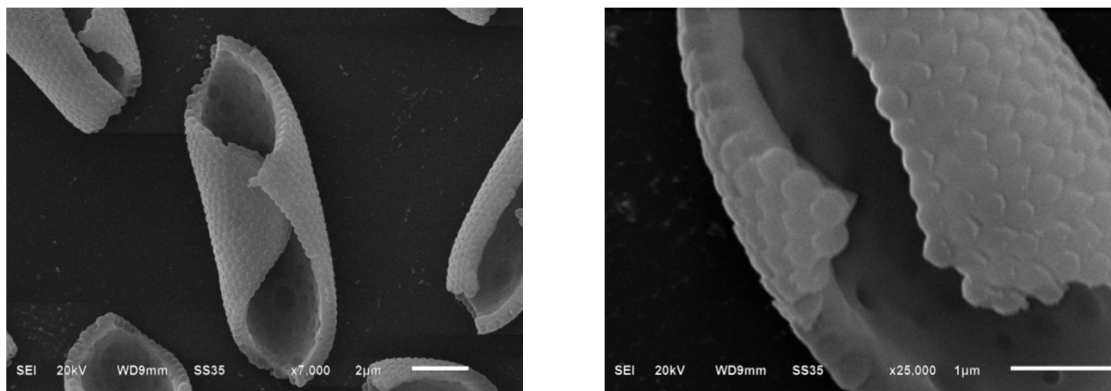


Fig. 3.6 Imágenes SEM de las microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂ a ampliificaciones de 7,000X y 25,000X respectivamente.

Un análisis más detallado de estas muestras se observa en las imágenes SEM a 50,000X y 80,000X como se muestra en las figuras 3.7 a y b. En éstas se observan

pequeños granos de aproximadamente 50 nm de diámetro que recubren la superficie de las microesferas de SiO₂. El análisis elemental (EDS) de estas muestras ((Figura 3.8) indican que corresponde al Titanio, Oxígeno y Silicio; aunque también se detectaron otros elementos como el magnesio, que corresponde al sustrato de vidrio Tabla 3.II. Al que la sección anterior, no se termino la estequiometria de la película dado los porcentajes indicados en la tabla 3.II ya que el oxigeno forma parte del sustrato de vidrio.

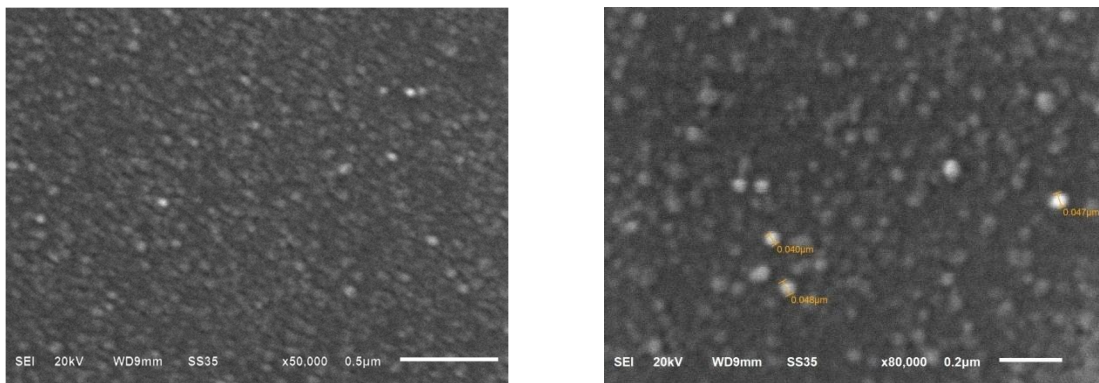


Figura 3.7 Imágenes SEM de las microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂ a ampliificaciones de 50,000X y 80,000X respectivamente.

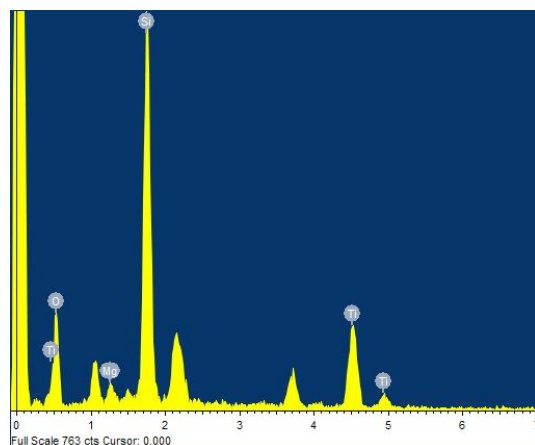


Figura 3.8. Grafica de los resultados de EDS de las microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂.

Tabla 3.II. Porcentaje en peso y atómico de los elementos presentes en las muestras de las microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂.

ELEMENTO	%PESO	%ATÓMICO
Oxígeno	48.80	65.75
Magnesio	2.39	2.12
Silicio	32.02	24.57
Titanio	16.79	7.56

La Figura 3.9 muestra el difractograma de esferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂ sobre el sustrato de vidrio. Los resultados de rayos-x muestran picos de difracción en 25, 38, 48, 54 y 62 grados los cuales han sido reportados para la fase anatasa (tetragonal) del TiO₂ de acuerdo al JCPDS [135] y a los planos (101), (400), (200), (211), (204) respectivamente.

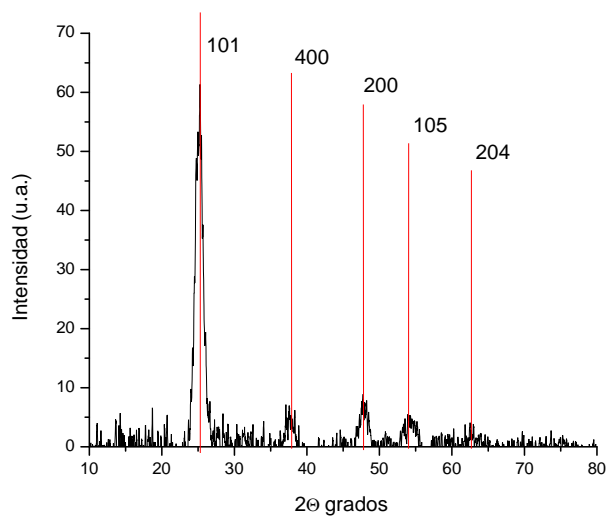


Figura 3.9 Difractograma de las microesferas de SiO₂ recubiertas con TiO₂.

Estos resultados concuerdan con los estudios de micro-Raman (Figura 3.10), donde se observan las bandas Raman en 146, 197, 400, 516, 641 cm⁻¹ que corresponden a los

modos vibracionales indicadas en la Tabla 3.III y han sido reportadas para el TiO₂ con fase de anatasa.

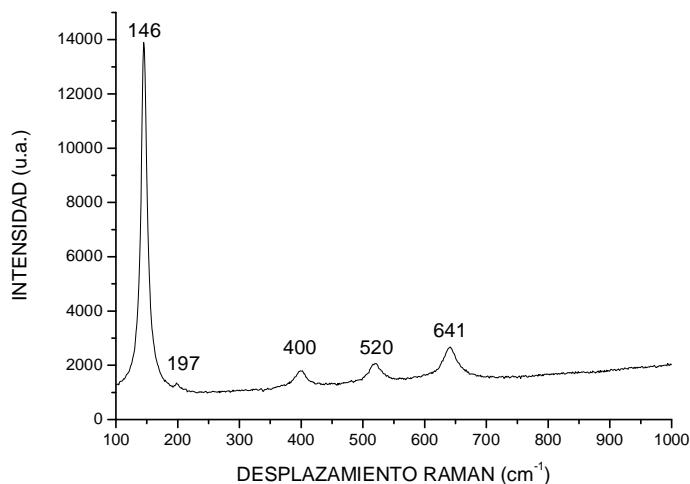


Figura 3.10. Espectro Raman de las microesferas de SiO₂ soportadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO₂.

Tabla 3.III. Modos vibracionales para TiO₂ con fase de anatasa.

Banda (cm ⁻¹)	Modo vibracional
146	E _g
197	E _g
400	B _{1g}
516	A _{1g}
641	E _g

Donde E_g, B_{1g}; y A_{1g} corresponden a los modos vibracionales de alargamiento de flexión simétrica y antisimétrica del enlace O-Ti-O respectivamente.

De acuerdo al análisis de Teoría de grupos, la anatasa tiene seis modos activos en Raman (A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g). El espectro Raman de un solo cristal de anatasa ha sido investigado por Ohsaka [131] que concluyó que los seis modos permitidos aparecen en 146, 197, 400, 516, 520, 641 cm⁻¹. En este estudio, se ha asignado e interpretado las bandas

Raman de las nanopartículas de TiO_2 usando los resultados anteriores obtenidos en la fase en bulto.

El espectro de reflectividad del TiO_2 depositadas sobre las microesferas de SiO_2 se presenta en la figura 3.11a. En el espectro se observa un ascenso de la reflexión en el intervalo de 330 a 280 nm aproximadamente, este es un comportamiento típico de los compuestos con propiedades semiconductoras.

De acuerdo a lo indicado en la sección 2.6.3, se graficó $[F(R_\infty)hv]^2$ en función de hv y se realizó una extrapolación de la línea recta; y la intersección de ésta ($[F(R_\infty)hv]^2 = 0$) con el eje de las abscisas, se determinó el valor de la E_g . El valor obtenido para el TiO_2 fue de 3.25 eV, el cual concuerda con lo reportado en la literatura para la fase de anatasa [136, 137]. Este procedimiento se realizó para todas las muestras y para fines ilustrativos solo se muestra con la línea roja la zona que se seleccionó para realizar la regresión lineal.

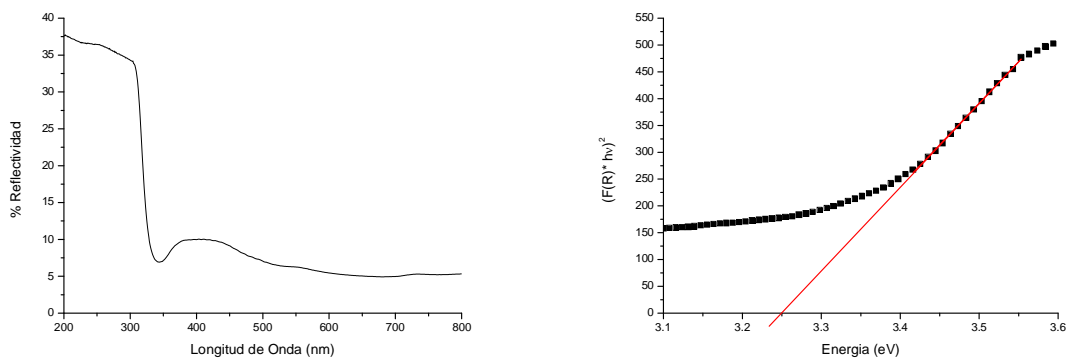


Figura 3.11 a) Espectro de reflectividad y b) Gráfica de $[F(R_\infty)hv]^2$ en función de hv del TiO_2 depositado sobre las microesferas de SiO_2 .

3.2.3 Microesferas de SiO_2 recubiertas con Fe_2O_3

En la figura 3.13 se presentan las imágenes SEM de las Microesferas de SiO_2 recubiertas con Fe_2O_3 y presentan una morfología similar a las muestras de SiO_2

recubiertas con TiO_2 . Se observa que el grosor de la película que recubre a las esferas es ligeramente mayor al diámetro de éstas, como se observa más claramente en la figura 3.20b.

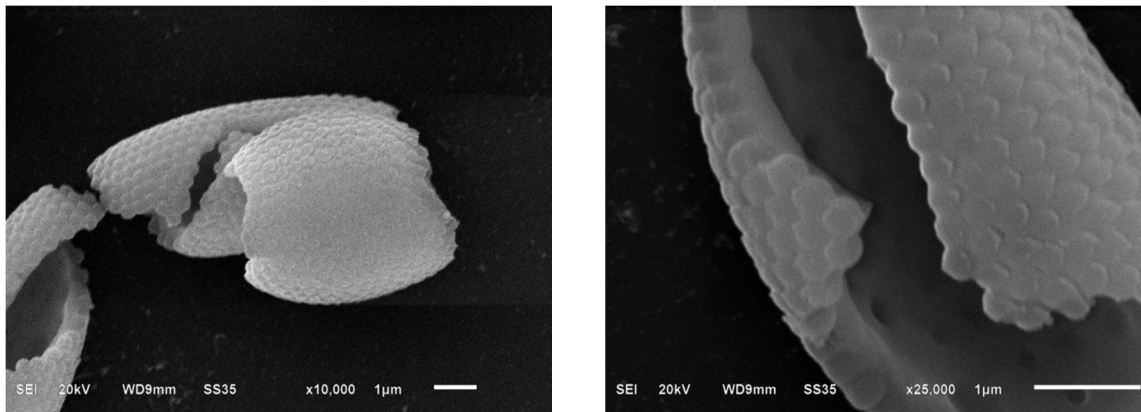


Figura. 3.13. Imágenes SEM de las microesferas de SiO_2 recubiertas con Fe_2O_3 a ampliaciones de 50,000X y 80,000X respectivamente.

La Figura 3.14 muestra los resultados del análisis elemental de las microesferas de SiO_2 recubiertas con Fe_2O_3 y en la Tabla 3.IV se muestran los porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la muestra. Como se puede observar, están presentes el Fe y el O, además del Si y los elementos (Mg, Ca, etc.) presentes en el sustrato de vidrio. Debido a esto, no se determinó la estequiometría del compuesto.

Sin embargo, el patrón de difracción de esta muestra en la Figura 3.15, presenta dos picos principales en 33 y en 55 grados y otros picos menos intensos en 51 y 58 grados que corresponden a los planos (012), (104), (113), (024), respectivamente del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [138].

El espectro Raman de esta muestra (figura 3.16) se observan bandas de absorción que corresponden a los modos de vibración característicos del Fe-O del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [139, 140] lo que corrobora los resultados de difracción de rayos-x. La asignación de los modos vibracionales se muestran en la tabla 3.V. No se observan las bandas fonónicas de las microesferas de SiO_2 debido a que la intensidad de éstas son muy pequeñas (figura 3.4) comparadas con las que presentan todas las muestras de TiO_2 , Fe_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

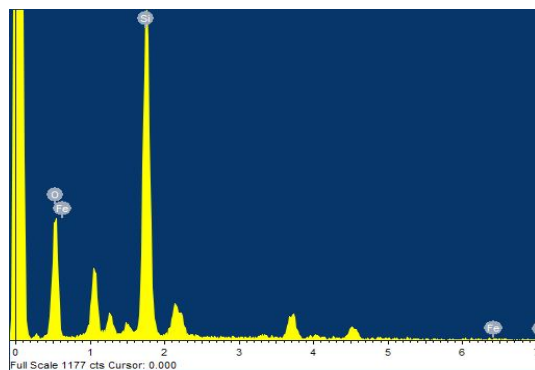


Figura 3.14 Gráfica de los resultados de EDS de las microesferas de SiO_2 recubiertas con Fe_2O_3 .

Tabla 3.IV Composición elemental de la muestra de las microesferas de SiO_2 depositadas en el sustrato de vidrio y recubiertas con Fe_2O_3

ELEMENTO	%PESO	%ATÓMICO
Oxígeno	58.79	71.49
Silicio	41.09	28.47
Hierro	0.12	0.04

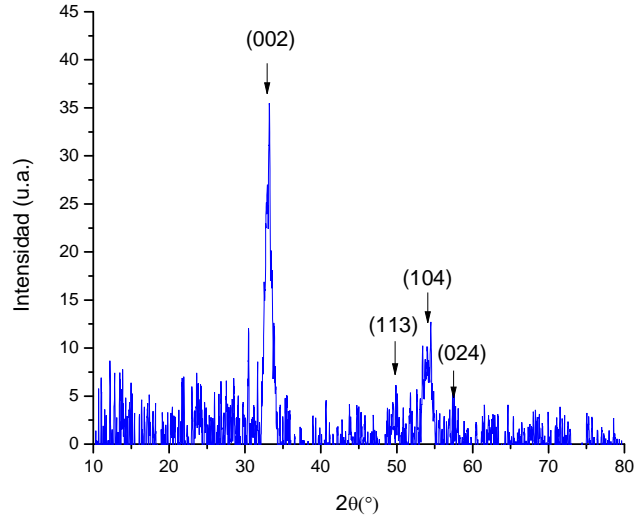


Figura 3.15 Difractograma de las microsferas de SiO₂ recubiertas con Fe₂O₃.

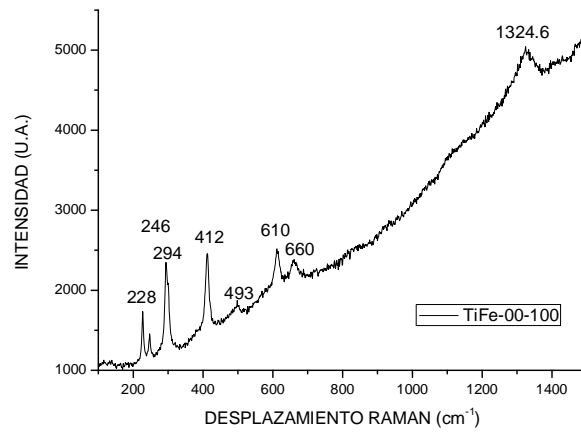


Figura 3.16 Espectro Raman de las microsferas de SiO₂ soportadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con Fe₂O₃.

Los modos vibracionales del α -Fe₂O₃ en el Centro zona de Brillouin se presentan por [141].

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$$

Los modos de A_{1u} y A_{2g} son ópticamente mudos (no activos). Los modos simétricos (g) y los modos antisimétricos (u) son activos en Raman e Infrarrojo, respectivamente [142].

Tabla 3.V. Asignación de los modos vibracionales del Fe_2O_3

Banda (cm^{-1})	Modo vibracional
228	A_{1g}
246	E_g
294	E_g
412	E_g
493	A_{1g}
610	E_g
660	E_U
1325	$2E_U$

La mayoría de los modos de Raman presentados están en buen acuerdo con el espectro Raman del Fe_2O_3 reportado en la literatura [143, 146].

La Figura 3.17 muestra el espectro de reflectancia difusa y el espectro después de aplicar el método de Kubelka–Munk (KM) en la zona de 2.5 a 3.25 eV, indicado en la sección anterior, del Fe_2O_3 depositadas sobre las microesferas de SiO_2 . En este último espectro se observa un máximo de reflexión en 2.62 eV (472 nm) que se debe a la transición ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$ de acuerdo al diagrama Tanabe-Sugano [147, 148] (Figura 3.18). También se observa un borde de reflexión entre 3.00 y 3.25 eV (de 413 a 381 nm), la cual se debe a la transición desde el orbital 2p del oxígeno al orbital 3d del Fe [149] o a la transición desde la banda de valencia a la banda de conducción del Fe_2O_3 . El valor de E_g determinado a partir del espectro de KM, fue de 2.33 eV, el cual es ligeramente más grande del valor reportado para el Fe_2O_3 en bulto (2.22 eV).

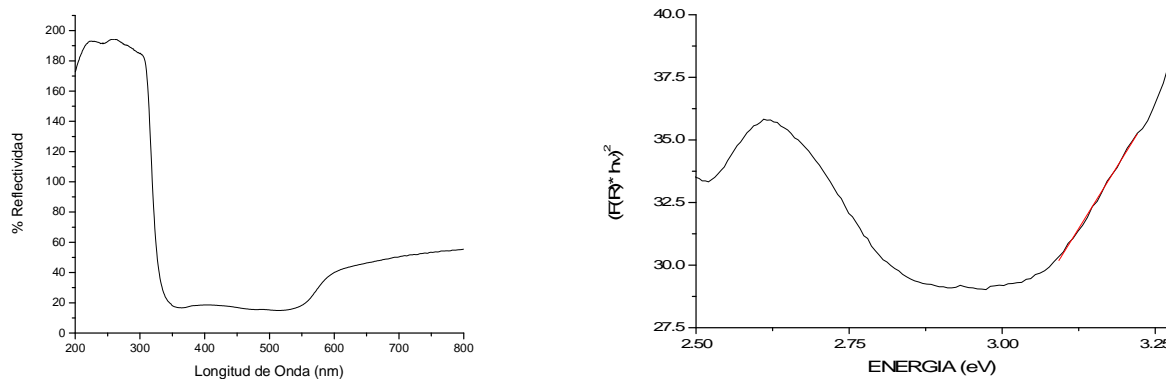


Figura 3.17 a) Espectro de reflectividad y b) Espectro KM de las microesferas de Fe_2O_3 depositadas sobre las microesferas de SiO_2 .

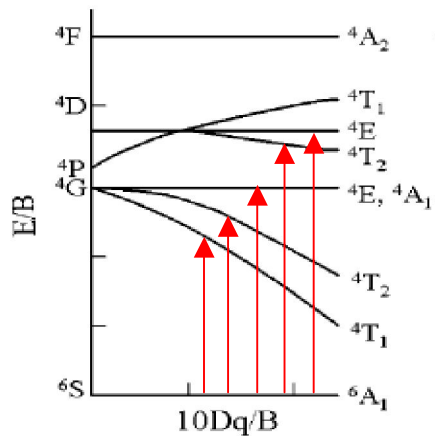


Figura 3.18 Transiciones que se llevan a cabo en Fe_2O_3 de acuerdo al diagrama Tanabe-Sugano. En este trabajo solo se observó la transición ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$.

3.2.4 Microesferas de SiO_2 depositadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 1%, 3% y 5% en peso de Fe_2O_3

Las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 muestran las imágenes SEM de las esferas de SiO_2 recubiertas con TiO_2 y al 1, 3 y 5 % en peso de Fe_2O_3 a diferentes ampliaciones.

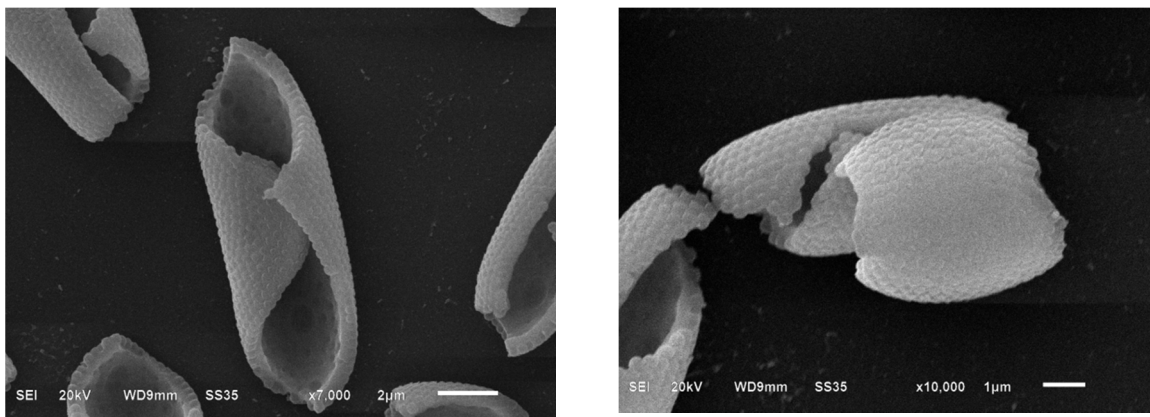


Figura 3.19. Imágenes SEM de las microsferas de SiO_2 recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 1% de Fe_2O_3 a 50,000X.

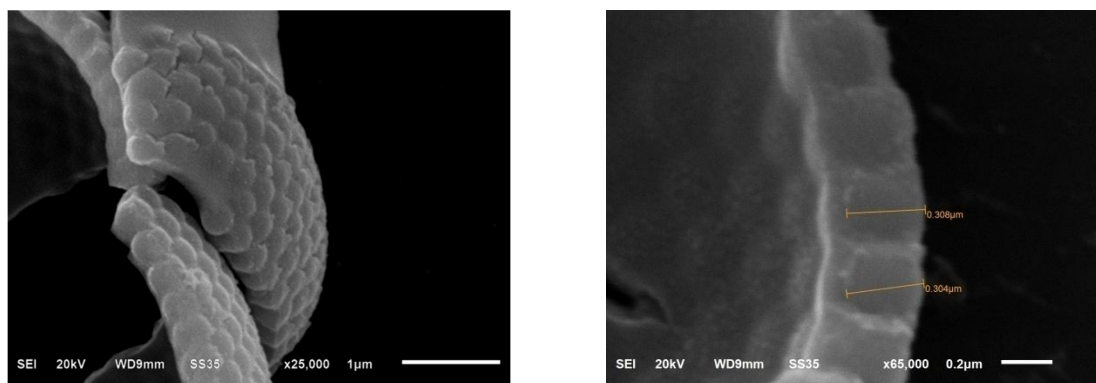


Figura 3.20. Imágenes SEM de las microsferas de SiO_2 recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 3% de Fe_2O_3 a 25,000X y 65,000X.

En estas imágenes se observa que las morfologías de las muestras son muy parecidas entre ellas y también a la morfología del TiO_2 descrita con anterioridad.

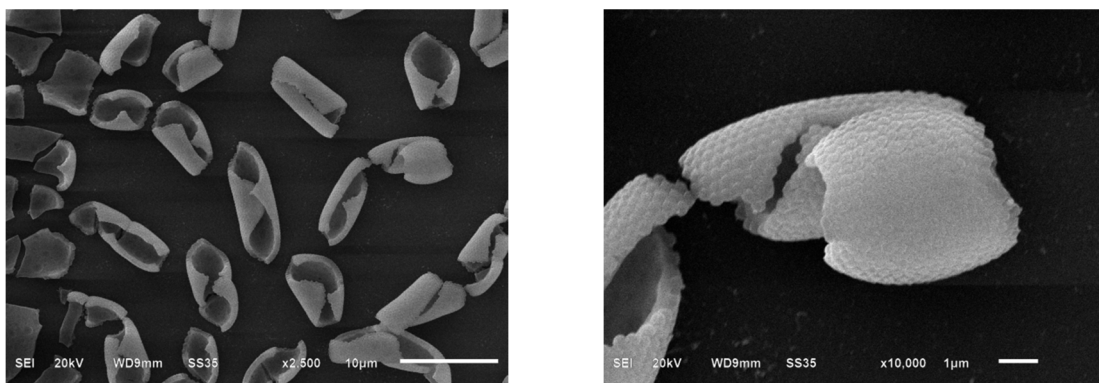


Figura 3.21. Imágenes SEM de las microesferas de SiO_2 recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 5% de Fe_2O_3 a 2,500X y 10,000X

Las imágenes muestran que en el sustrato ocurre este fenómeno en donde las esferas de SiO_2 recubiertas con TiO_2 se forman micro-virutas sobre la superficie del sustrato de vidrio debido a la contracción, estrés y de diferentes coeficientes térmicos de expansión en la sobrecapa de las esferas y del sustrato al contacto con la solución precursora de TiO_2 .

En la imagen derecha de la figura 3.20 muestran que el grosor de la capa del $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es de aproximadamente entre 50 a 70 nm más ancha que el diámetro de la esfera de SiO_2 . La importancia de este grosor es que si fuera demasiado grande no podría formar una gota de agua sobre la película debido al aumento de rugosidad. Estudios realizados por Wei y otros [150] determinaron que, a partir de un grosor en una película de TiO_2 menor a 1000 nm, los parámetros físicos, tales como morfología de la superficie, rugosidad y tamaño de aglomerado, juntos afectan el fenómeno de humectación de películas de TiO_2 . Es importante encontrar los parámetros físicos que afectan al mojado. En nuestro estudio, hemos demostrado que la morfología superficial juega un papel importante en mantener la superhidrofilicidad de películas de TiO_2 , como se verá más adelante.

Los resultados de análisis elemental local (EDS) de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (espectros no mostrados) detectaron la presencia de elementos como Ti, Si, Fe y O, además de los elementos que forman parte del sustrato de vidrio como Si, Mg, Ca, etc. Los resultados de los porcentajes atómicos y en peso de los elementos que forman parte de la

muestra se presentan en las tablas 3.VI, 3.VII y 3.VIII. En las tablas se observa que la concentración o porcentaje de Fe aumenta ligeramente para las muestras al 1, 3 y 5 % en peso de Fe, sin embargo no se determinó la estequiometría de los compuestos debido a la alta concentración de silicio proveniente de las microesferas de SiO₂.

Tabla 3.VI. Composición elemental de la muestra de las microesferas de SiO₂ depositadas en el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO₂-Fe₂O₃ al 1% de Fe₂O₃

ELEMENTO	%PESO	%ATÓMICO
Oxígeno	56.78	70.78
Silicio	38.27	27.18
Titanio	4.74	1.98
Hierro	0.20	0.07

Tabla 3.VII. Composición elemental de la muestra de las microesferas de SiO₂ depositadas en el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO₂-Fe₂O₃ al 3% de Fe₂O₃

ELEMENTO	%PESO	%ATÓMICO
Oxígeno	51.56	68.12
Silicio	33.81	25.44
Titanio	14.34	6.33
Hierro	0.30	0.11

Tabla 3.VIII. Composición elemental de la muestra de las microesferas de SiO₂ depositadas en el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO₂-Fe₂O₃ al 5% de Fe₂O₃

ELEMENTO	%PESO	%ATÓMICO
Oxígeno	54.89	69.51
Silicio	38.30	27.63
Titanio	6.49	2.75
Hierro	0.31	0.11

Los resultados de Rayos-X de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 5 % en peso de Fe se muestran en la figura 3.22. En este caso, se compara con los difractogramas de esta muestra con el del SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 . Como se observa, el patrón de difracción es similar al del TiO_2 . Se observa un ligero aumento en la intensidad de los picos de difracción, aunque es un poco más intenso el que está ubicado en 28 grados que corresponde al plano (101) del TiO_2 .

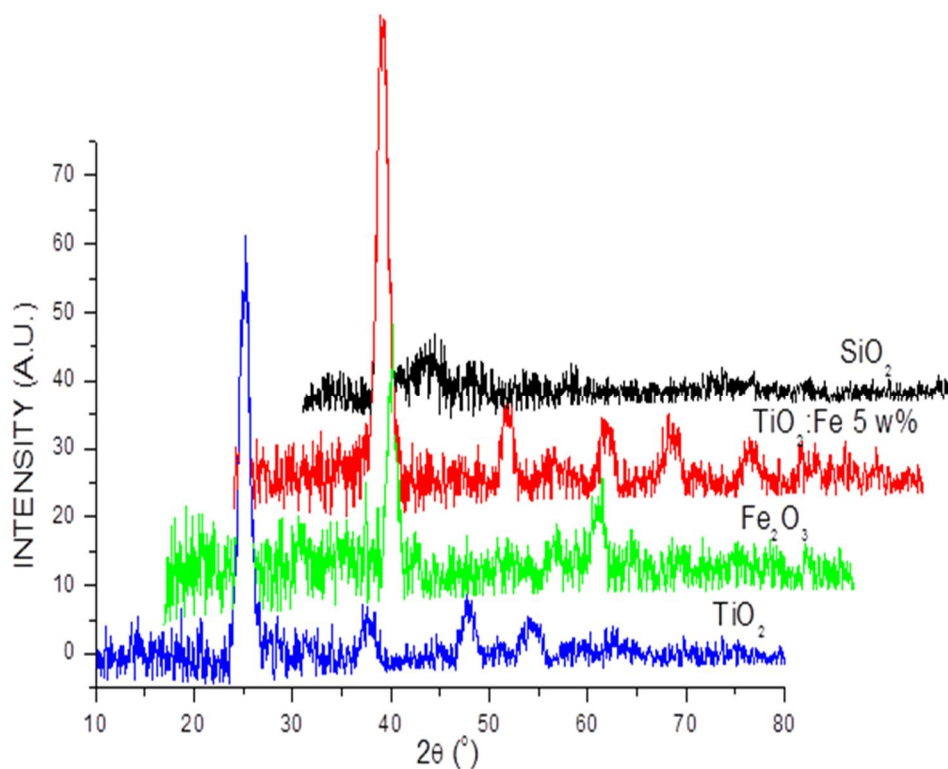


Figura 3.22 Difractograma de las microesferas de SiO_2 y recubiertas con TiO_2 , Fe_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 5 % en peso de Fe.

Aunque no se aprecia un efecto importante en los resultados de rayos-X, si se observa un efecto importante de la concentración del Fe en los modos vibracionales del TiO_2 , como se observa en la figura 3.23. En esos espectros se observa una disminución de la intensidad de la vibración fonónica E_g ubicada en 149 cm^{-1} a medida que la concentración de Fe aumenta. Las líneas Raman localizadas a 397 , 522 and 642 cm^{-1} no son afectadas por la presencia del Fe. Estos resultados pueden deberse a que el Fe se integra a la red de TiO_2 sustituyendo a los átomos de Ti por átomos de Fe, además de que en los

espectros Raman de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se observan bandas fonónicas correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es decir, puede sugerirse que no se forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante la síntesis y en su lugar podrían formarse especies del tipo -Ti-O-Fe-O-Ti-O- en la red del TiO_2 .

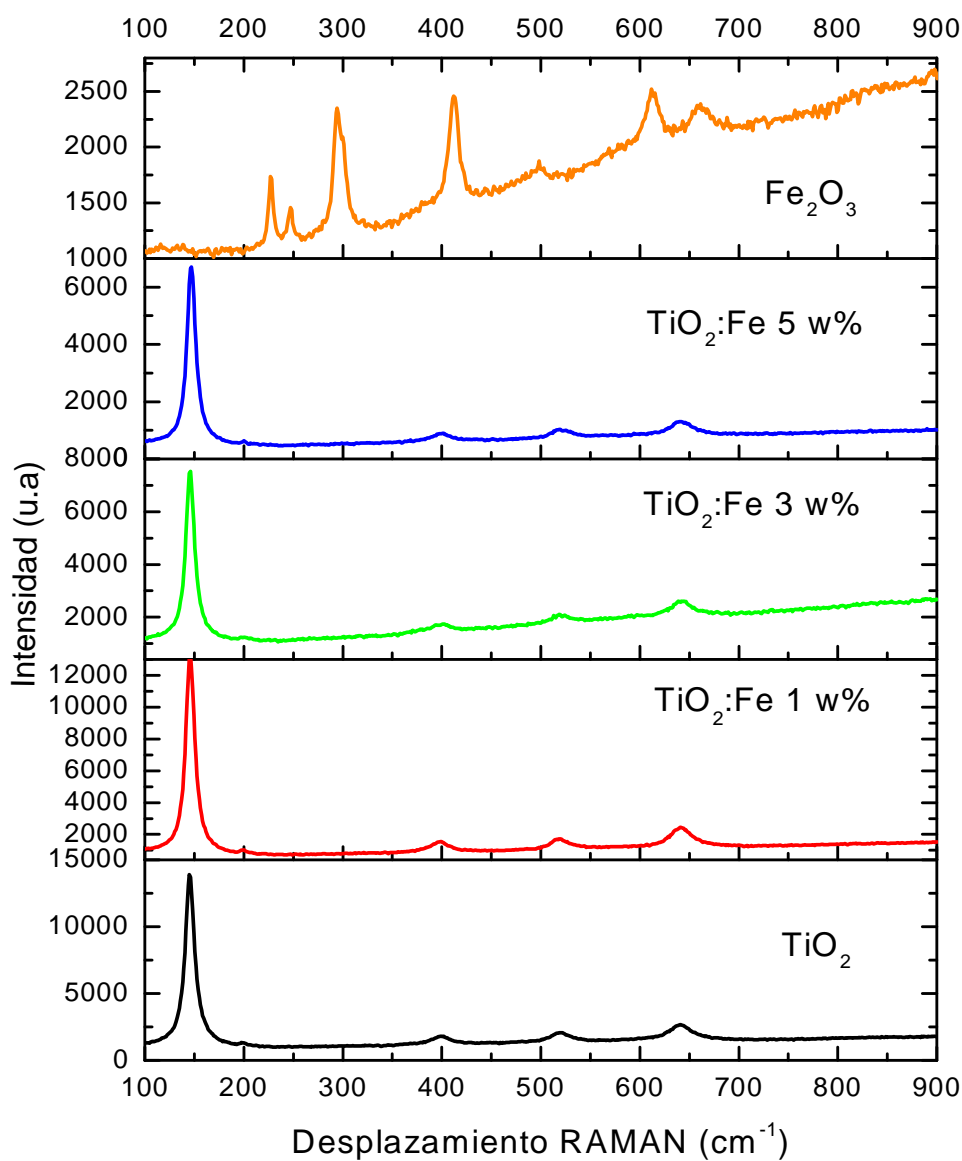


Figura 3.23 Espectros Raman de las microesferas de SiO_2 soportadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO_2 , Fe_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 1, 3 y 5 % en peso de Fe.

La incorporación del Fe a la red de TiO_2 afecta a las propiedades ópticas de estos materiales, como lo muestran los espectros de reflectividad de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 1, 3 y 5 % en peso de Fe (Figuras 3.24-3.26) donde se observa un corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda (menor energía) a medida que aumenta la concentración de Fe en el TiO_2 .

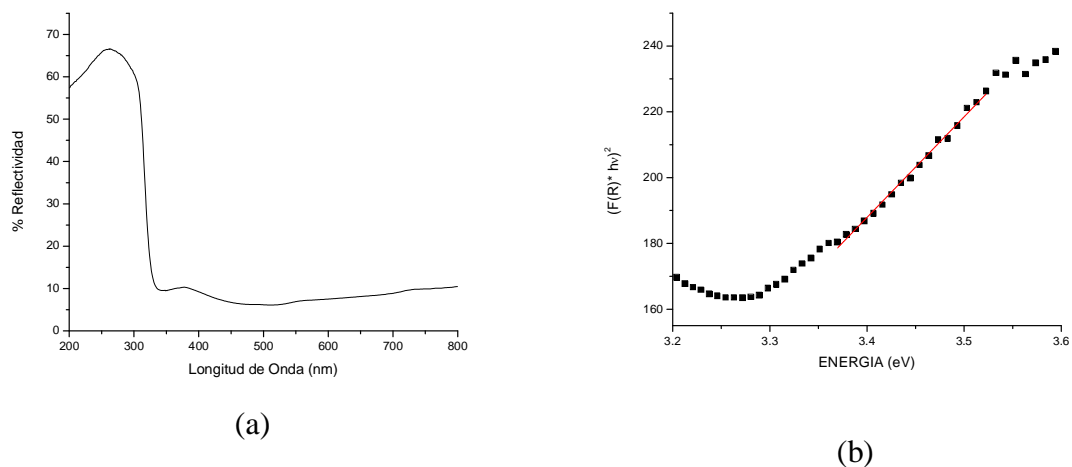


Figura 3.24. a) Espectro de reflectividad y b) Espectro KM de las Microesferas de SiO_2 depositadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 1% de Fe_2O_3

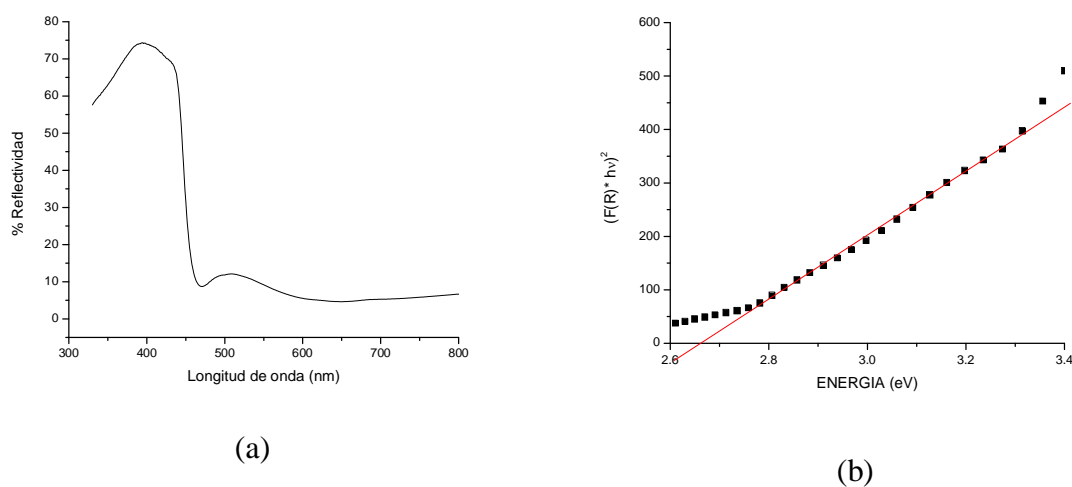


Figura 3.25. a) Espectro de reflectividad y b) Espectro KM de las Microesferas de SiO_2 depositadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al 3% de Fe_2O_3

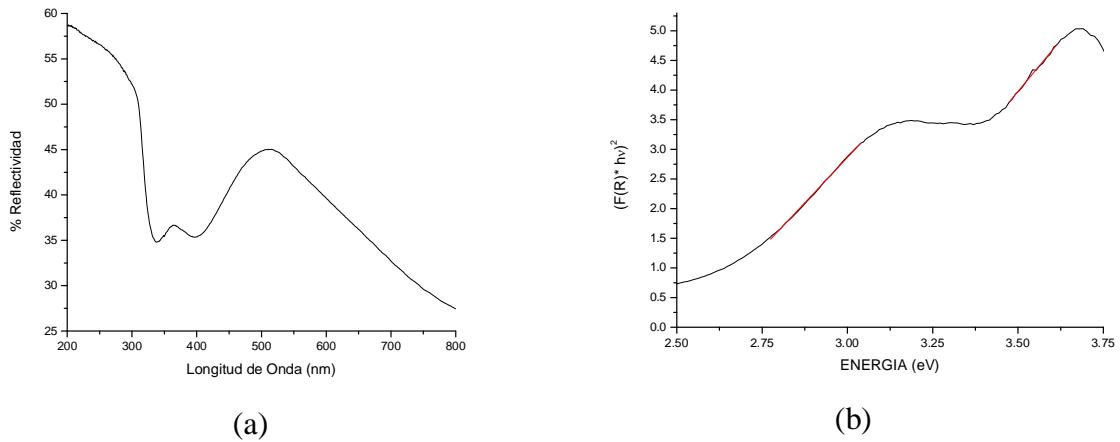


Figura 3.26. a) Espectro de reflectividad y b) Espectro KM de las Microesferas de SiO₂ depositadas sobre el sustrato de vidrio y recubiertas con TiO₂-Fe₂O₃ al 5% de Fe₂O₃.

A partir de los espectros de reflexión, se aplicó el modelo de Kubelka-Munk, descrito anteriormente y se determinaron los valores del de la banda de energía prohibida (E_g). Estos valores se muestran en la Tabla 3.IX. Los resultados muestran que la E_g de los compuestos TiO₂-Fe₂O₃ están entre los valores de la E_g del TiO₂ y del Fe₂O₃. También se observa que la E_g disminuye a medida que la concentración de Fe aumenta.

Tabla 3.IX. Valores de E_g de las muestras de TiO₂, Fe₂O₃ y de TiO₂-Fe₂O₃ al 1, 3 y 5% de Fe₂O₃ depositadas sobre las microesferas de SiO₂.

MUESTRA	E_g (eV)	λ (nm)
TiO ₂	3.25	381
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 1 % peso	2.79	444
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 3 % peso	2.66	466
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 5 % peso	2.53	489
Fe ₂ O ₃	2.33	531

Se ha reportado que cualquier transición directa o indirecta del TiO₂ dopado con Fe se observa un desplazamiento hacia menores energías con respecto a la banda de absorción del TiO₂ a medida que se incrementa del contenido de Fe. Sin embargo todavía existen diferentes opiniones sobre la explicación del origen del cambio hacia el rojo. La mayoría de trabajos publicados proponen que el desplazamiento de la E_g se origina por la disminución de la banda prohibida del TiO₂ [151], mientras que otros proponen estados localizados dentro del gap del TiO₂ debido a la incorporación del Fe, incluyendo centros de color.

Los cálculos iniciales hechos por Zhao y colaboradores [152] mostraron que los niveles del dopante de Fe principalmente contribuyen por el orbital 3d, seguido de la formación de los niveles de energía intermedios en la banda prohibida del TiO₂, dando como resultado el desplazamiento de bandas de absorción o de reflexión hacia la región del visible. Por otro lado, debido a que el Fe³⁺ reemplaza al Ti⁴⁺, los defectos asociados con las vacancias de oxígeno deben ser por compensaciones de carga, las cuales dan surgimiento a centros de color que muestran absorción de la luz en el visible. Así, además del estrechamiento de la banda prohibida, los centros de color relacionados con las vacancias de oxígeno también tienen contribución al cambio hacia el rojo.

En resumen, estos resultados muestran que el Fe³⁺ reemplaza al Ti⁴⁺ en los compuestos TiO₂-Fe₂O₃ y hay un efecto en el gap del material que es desplazado hacia menores energías, lo que podría ser benéfico en las reacciones fotocatalíticas, como es el caso del cambio la humectabilidad de la superficie del catalizador cuando es irradiado. De acuerdo a los resultados, la radiación aplicada puede ser UV para el caso del TiO₂ y radiación visible para el caso de los sistemas TiO₂, TiO₂-Fe₂O₃ y Fe₂O₃, dado que se requiere una energía mayor o igual al gap del material para generar los pares electron-hueco.

3.3 Propiedades de humectabilidad de las películas compuestas por ópalos de SiO₂

En esta sección se analizan los resultados experimentales del ángulo de contacto de una gota de agua depositada sobre películas de TiO₂ (o TiO₂-Fe₂O₃) soportadas en ópalos de SiO₂. Los análisis del ángulo de contacto fueron obtenidos de la siguiente manera:

- 1).- Cada medida se realizó con un volumen de la gota de 12 microlitros.
- 2).- Se tomaron diferentes imágenes del sistema en un periodo máximo de tiempo de 10 minutos en intervalos de 2 minutos después de haber depositado la gota sobre la película.
- 3).- Los parámetros de temperatura y humedad relativa no se tomaron en cuenta ya que se realizaron bajo las mismas condiciones ambientales.

3.3.1. Ángulo de contacto del sustrato de vidrio

Como se mencionó en el capítulo anterior, las películas de ópalos fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio. Para observar las propiedades de humectabilidad de este sustrato, se realizaron medidas del ángulo de contacto. Se observa en la figura 3.27 una gota de agua que se expande sobre la superficie vidrio y el ángulo de contacto obtenido fue aproximadamente cero, lo que indica que tiene un carácter más hidroxilado. El vidrio se obtiene a unos 1,500 °C de arena de sílice (SiO₂), carbonato de sodio (Na₂CO₃) y caliza (CaCO₃), estos compuestos tienen una alta solubilidad en solventes polares como el agua, lo que explica la fuerte atracción entre la superficie y la gota de agua.



Figura 3.27 Gota de agua depositada sobre el sustrato de vidrio.

3.3.2 Angulo de contacto de los ópalos de SiO₂

También se realizaron estudios del ángulo de humectación o de contacto de la película formada por los ópalos de SiO₂, ver figura 3.28.

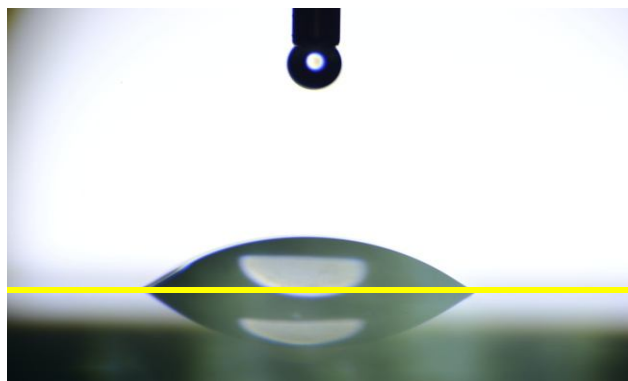


Figura 3.28 Imagen de una gota de agua sobre el sustrato de vidrio con una capa de esferas de SiO₂

Mediante el análisis de imagen se obtiene un ángulo de contacto de 40 grados. Este incremento del ángulo con respecto al caso del sustrato de vidrio se debe al empaquetamiento de las micropartículas de sílice, que forma una superficie estructurada que depende de dicho empaquetamiento, como puede apreciarse en la imagen de la figura 3.1c. Es importante notar que las partículas de sílice y el sustrato de vidrio son de naturaleza hidrofílica, pero la morfología de la superficie cambia el grado de humectabilidad. Este proceso de mojado sobre superficies rugosas se puede explicar por el equilibrio de humectación de las superficies irregulares, que puede ser vista como la “competencia” entre (1) la total penetración del líquido en la rugosidad y (2) la formación de bolsas de burbujas de aire atrapado dentro de las ranuras debajo del líquido (figura 1.8c y d). El primero es el régimen homogéneo de mojado, generalmente se describe mediante la ecuación de Wenzel, mientras que el segundo es el régimen humectante heterogéneo que es descrito por la ecuación Cassie-Baxter. En el estado de Wenzel la gota de un solvente humedece por completo la superficie estructurada, formando una interfaz completamente humectable. El ángulo de contacto aparente θ^* (es decir sobre la superficie texturizada) es calculada por la siguiente ecuación:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta$$

donde r es un factor de rugosidad de la superficie. Si r es mayor que uno, indica que un aumento de la rugosidad (aumenta el área superficial efectiva) amplifica las propiedades de humectabilidad del material. Por ejemplo, si el sólido es intrínsecamente hidrofóbico (o hidrofílico), el incremento del factor de la rugosidad aumenta la superficie hidrofóbica (o hidrofílica).

En el caso de los ópalos de SiO_2 el factor de rugosidad aumenta con respecto a la superficie de vidrio, lo que indicaría un aumento en la propiedad hidrofílica de la superficie, pero este efecto no se observa ya que el ángulo de contacto obtenido en nuestros estudios aumenta; por lo que el sistema no se encuentra en el estado Wenzel. Por otro lado, en el estado de Cassie-Baxter el líquido no moja completamente la superficie texturizada ya que las bolsas de aire permanecen debajo de la gota del líquido, este comportamiento está descrito por la siguiente ecuación:

$$\cos \theta^* = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2$$

donde A_1 y A_2 son las fracciones de área superficial (por ejemplo $A_1 + A_2 = 1$), y θ_1 y θ_2 son los ángulos de contacto intrínsecos de los materiales 1 y 2, respectivamente.

La ecuación de Cassie indica que para desarrollar una situación de no humectabilidad perfecta se necesita maximizar la fracción del área de las bolsas de aire atrapadas debajo de la gota del líquido. El aumento del ángulo de contacto de los ópalos de SiO_2 en este trabajo sugiere que se encuentra en el régimen de Cassie-Baxter ya que existen zonas libres del orden nanométrico que dependen del contacto intermicropartícula (partículas del orden 360 nm) y del grado de empaquetamiento de la capa formada por las esferas de SiO_2 . En estas zonas libres se producen bolsas de aire que repelen el mojado de la gota. Con esto concluimos que la superficie estructurada por ópalos de SiO_2 son menos hidrofílicas que el de una superficie con rugosidades “suaves” que contiene compuestos de SiO_2 (como es el caso del sustrato de vidrio) [153, 154].

3.3.3 Angulo de contacto de la película de TiO₂ soportadas sobre las microesferas de SiO₂

Siguiendo con este análisis, se midió el ángulo de humectación de películas de TiO₂ soportadas sobre ópalos de SiO₂, ver figura 3.29. El resultado del ángulo de contacto obtenido fue de 33 grados y es menor al de los ópalos de SiO₂, lo que indica un grado hidrofílico mayor que el sistema de ópalos.

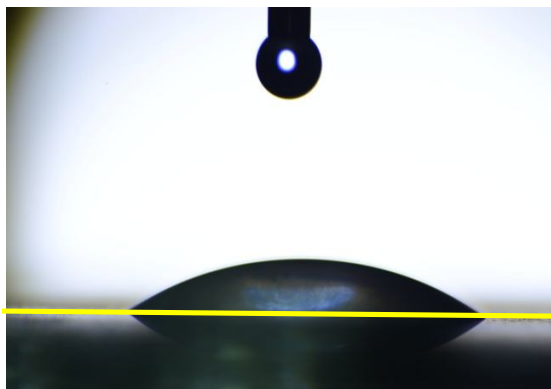


Figura 3.29 Imagen de una gota de agua sobre la película de TiO₂ soportadas sobre las microesferas de SiO₂.

.El comportamiento observado se puede relacionar mediante 2 fenómenos: el primero es que la superficie estructurada de la película de ópalos se modificó cuando se integró la película de TiO₂ reduciendo tanto las bolsas de aire generadas por el contacto intermicropartícula y por el aumento en la rugosidad de la superficie, ver figura 3.30 y en el segundo se tiene un comportamiento superficial de TiO₂ diferente al caso de SiO₂, es decir, se tienen más sitios activos debido de la adición del TiO₂, como se discutió en la sección 3.1.2. En primer fenómeno se discutirá en detalle en la siguiente sección y el segundo fenómeno se puede explicar en términos de la reacción que se lleva a cabo en la superficie de TiO₂ con los compuestos orgánicos o con agua. El exceso de huecos puede estar relacionado con un aumento de electrones en la superficie debido a una reducción del ion Ti⁴⁺ a Ti³⁺ que favorece la adsorción de los grupos hidroxilos (OH⁻) del agua, este efecto en particular aumenta con la absorción de UV en superficies compuestas por TiO₂, de acuerdo al mecanismo descrito por Wang et al [25].

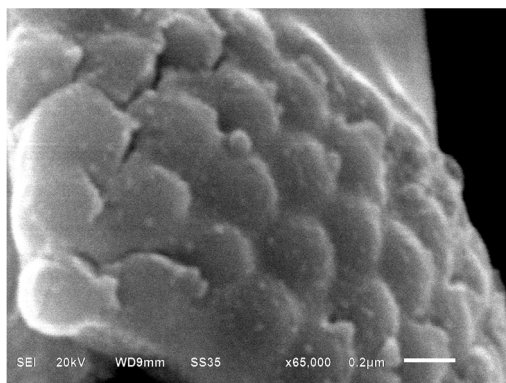


Figura 3.30 Imagen SEM de la superficie de la película de TiO_2 soportadas en los ópalos de SiO_2 . Se observa que no existen huecos entre las esferas aún con un aumento en la rugosidad de la superficie.

3.3.4 Influencia de la incorporación de impurezas de Fe en películas de TiO_2 soportadas en ópalos de SiO_2 sin radiación UV sobre el ángulo de contacto

En la figura 3.31 se observa una disminución del ángulo de contacto cuando aumenta las concentraciones de impurezas de Fe en las películas de la TiO_2 . Esto se debe a que las moléculas de agua pueden interactuar con más sitios activos en la superficie, producidos por iones de Fe^{3+} , así como un posible aumento de defectos estructurales de vacancias de oxígeno y de la posible reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} como lo muestran los resultados de la reacción de reducción de NO [155].

Además de los cambios estructurales y electrónicos en las películas de TiO_2 (o $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$) soportados sobre ópalos de SiO_2 , la humectabilidad también es influenciada por la superficie de contacto ente la gota y el sustrato. De la imagen SEM en la figura 3.32 se observa un cambio en la morfología superficial con respecto a los ópalos de SiO_2 . Como se mencionó en la sección 3.1.2, esta formación de “micro-virutas” formadas de películas de TiO_2 (o $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$), se esparcen aleatoriamente sobre el sustrato de vidrio. Se obtiene así una superficie estructurada muy particular sobre éste, en donde el ángulo de humectación quedará también influenciado por la composición, tamaño y distribución en la superficie de las “micro-virutas”.

De los resultados de la caracterización discutido anteriormente, la concentración de Fe_2O_3 incorporada a la TiO_2 es muy baja por lo tanto no se observan cambios significativos en los espectros de Raman con la muestras a diferentes concentraciones de Fe. De la misma manera, los resultados de difracción de rayos X indican que las impurezas de Fe no modifica la matriz del TiO_2 . Sin embargo se ha reportado que la incorporación del Fe_2O_3 puede disminuir el tamaño de grano en el TiO_2 , por lo tanto se puede crear una superficie más rugosa mostrando así posibles cambios en las propiedades de humectabilidad de las muestras. Para este sistema los cambios en la rugosidad son mayores con respecto a la formación de bolsas de aire.

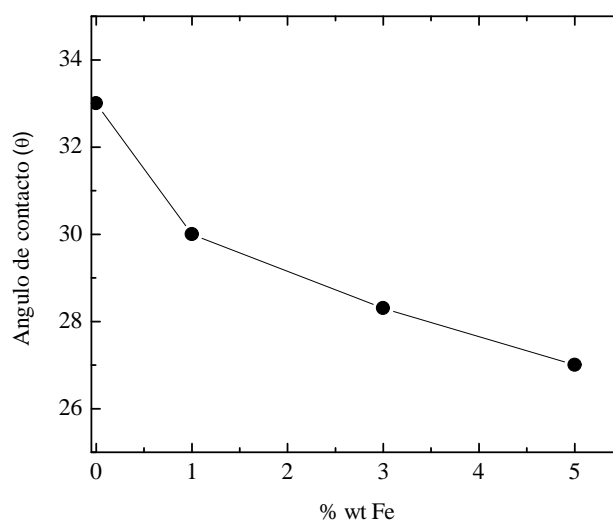


Figura 3.31 Cambio del ángulo de contacto de la gota de agua sobre películas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a medida que aumenta el porcentaje en peso de Fe.

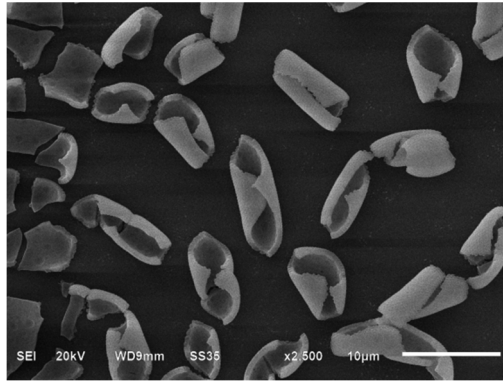


Figura 3.32 Imágenes SEM de las microesferas de SiO_2 recubiertas con $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Formación de “micro-virutas” sobre la superficie del sustrato de vidrio.

3.4 Efecto de la absorción de radiación UV sobre el ángulo de contacto

Los análisis del ángulo de humectación para las películas irradiadas fueron obtenidos de la siguiente manera:

- 1).- Cada medida se realizó con un volumen de gota de 12 microlitros.
- 2).- Las películas fueron irradiadas con 3 LEDs de UV de 10 Watts de potencia cada uno ($\lambda = 365 \text{ nm}$) posicionados a una distancia vertical de 3 cm con respecto a la película.
- 3).- Se iluminó la película por un periodo de 6 horas. Después de este tiempo de iluminación se midió el ángulo de contacto.

En la figura 3.33 se observa una disminución del ángulo de contacto cuando la concentración de Fe aumenta con una tendencia análoga a la figura 3.31. Sin embargo los valores del ángulo de contacto disminuyen cuando la luz UV es irradiada sobre las muestras, mostrando que la hidrofiliidad del material aumenta.

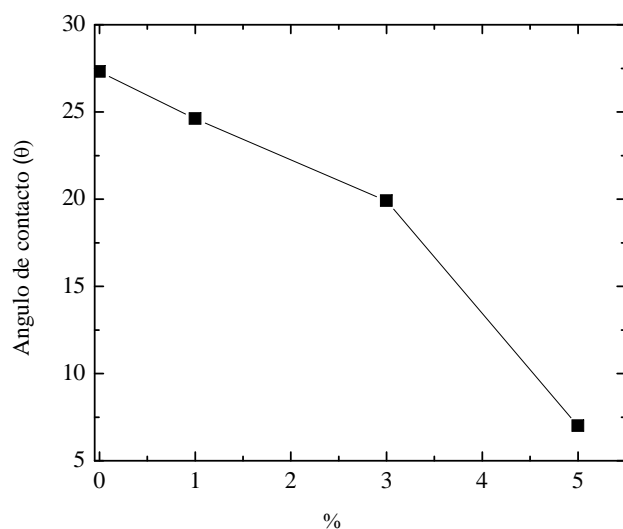


Figura 3.33 Cambio del ángulo de contacto de la gota de agua sobre películas de $\text{TiO-Fe}_2\text{O}_3$ cuando es irradiada con luz UV a diferentes porcentajes en peso de Fe.

3.4.1 Mecanismo de fotoexcitación del sistema $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La explicación del cambio del ángulo de contacto puede ser relacionada con los procesos de fotoexcitación, que a continuación se describen brevemente.. En la figura 3.34 se muestra un esquema de la fotoexcitación de una partícula de TiO_2 expuesta a la radiación con una energía por encima de la banda prohibida (band gap) donde se produce un par electrón-hueco debido a la absorción del fotón, donde el hueco queda en la banda de valencia y el electrón en la banda de conducción. Estos son transportados hacia la superficie de la partícula (procesos C y D). Esto lleva a cabo reacciones de reducción y oxidación en la superficie. En el esquema se muestran los procesos A y B que representan recombinaciones del par electrón-hueco en la superficie y en el volumen (bulk), respectivamente.

Cuando se modifica un semiconductor por dopaje o por el depósito de un metal existe un exceso de huecos o de electrones lo cual disminuye la tasa de recombinación [156].

Los resultados obtenidos por los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estudiados en este trabajo muestran que el TiO_2 es sensibilizado por la presencia de Fe, lo que lo hace sensible a la luz visible. Esto en principio genera más sitios activos que pueden ser controlados por la concentración del Fe_2O_3 . En general, cuando un óxido de Fe_2O_3 se acopla al TiO_2 , el nivel de Fermi del TiO_2 y del Fe_2O_3 se alinean debido a la presencia de la hetero-unión en la frontera de grano [157, 158]. Cuando es irradiado con luz visible, la energía del fotón no es suficiente para generar pares electrón-hueco en el TiO_2 , sin embargo en el caso del Fe_2O_3 si es posible excitarlos más fácilmente lo que genera más portadores de carga que se pueden transportar tanto en las bandas de conducción del Fe_2O_3 y el TiO_2 .

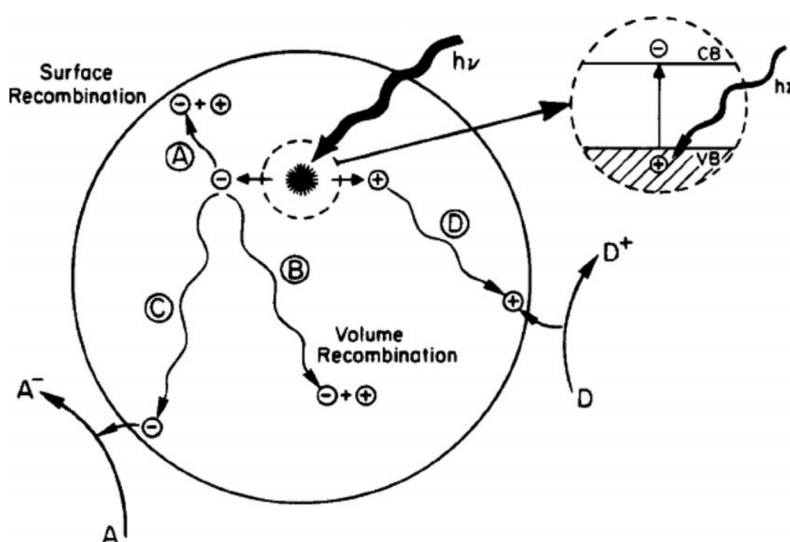


Figura 3.34 Esquema de la fotoexcitación en una partícula semiconductor donde se observa el proceso de absorción de un fotón produciendo pares electrón-hueco, llevándose a cabo los procesos de recombinación, de oxidación y de reducción.

Sin embargo, en relación con la irradiación de luz UV, los electrones y huecos se producen en las bandas de conducción y de valencia del TiO_2 y del Fe_2O_3 ; los cuales promueven las condiciones favorables para la generación de pares electrón-hueco, de modo que el $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta actividad fotocatalítica. Por lo tanto cuando se irradia con luz UV primero se crearán el e^- y h^+ en el Fe_2O_3 ya que necesita de menos energía e inmediatamente la formación de e^- y h^+ por parte del TiO_2 .

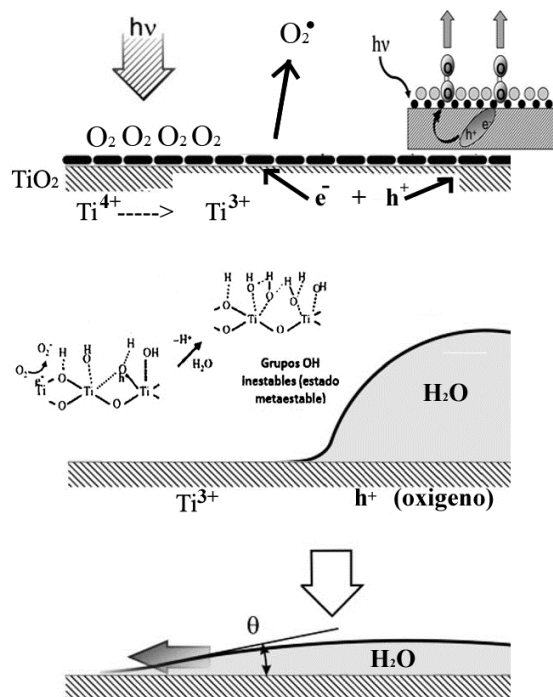


Figura 3.35 Procesos de excitación del TiO₂ con luz UV.

Considerando este mecanismo (figura 3.35) podemos explicar los resultados obtenidos en este trabajo. Cuando una gota de agua es depositada sobre una superficie de un compuesto TiO₂-Fe₂O₃ que fue previamente irradiado por UV. Los huecos (h⁺) fotogenerados en la superficie quedan atrapados en los sitios de oxígeno de la red y reaccionan con el agua adsorbida en la superficie, produciendo radicales OH. Además, las moléculas de agua coordinadas en la superficie, liberan un protón para compensar su carga que esta enlazada con los iones Fe⁺³ y Ti⁺⁴ de la red, generando más grupos OH en la superficie. La formación de más grupos OH superficiales aumentan la humectabilidad de la película de TiO₂-Fe₂O₃ y esto ocurre solamente cuando el material es irradiado, lo que provoca una disminución del ángulo de contacto como se observa en figura 3.36.

Se concluye que la humectabilidad de las películas de TiO₂-Fe₂O₃ es influenciada por varios factores como: (a) la morfología de la superficie, que está relacionada con el tipo de superficie estructurada, (b) la formación de burbujas de aire en la superficie rugosa, (c) por los defectos (por ejemplo vacantes de oxígeno) que se producen en la película de TiO₂-Fe₂O₃ y (d) por la formación de superficies hidroxiladas cuando es irradiada por luz UV.

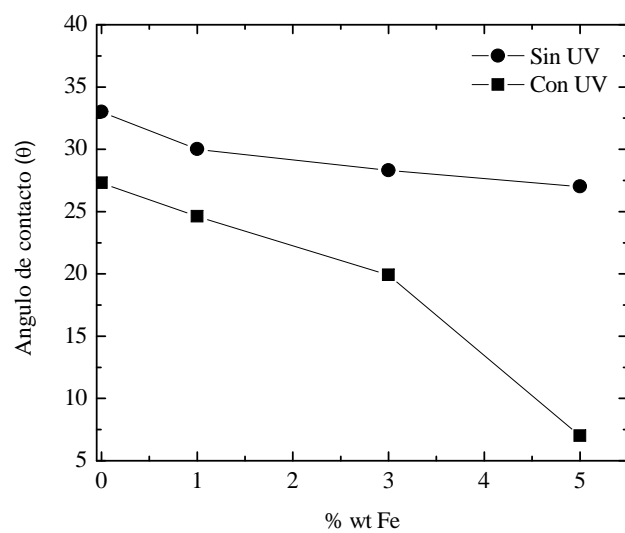


Figura 3.36 Comparación del cambio del ángulo de contacto de la gota de agua sobre películas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con y sin radiación con luz UV a diferentes porcentajes en peso de Fe.

CONCLUSIONES GENERALES

- Por el método Stöber se obtuvieron partículas esféricas de SiO_2 con un tamaño promedio de 360 nm y se depositaron sobre el sustrato de vidrio formando una monocapa con un empaquetamiento hexagonal, donde el espesor obtenido de la película corresponde al diámetro de las microesferas, es decir, la formación de una capa de ópalos.
- Cuando se recubrieron totalmente la película de ópalos de SiO_2 con la solución de Ti (o Ti-Fe), se formaron “micro-virutas” de películas de TiO_2 esparcidas aleatoriamente sobre la superficie del sustrato de vidrio. Este efecto peculiar se debió a la concentración utilizada de TiO_2 que desestabiliza la adsorción del empaquetamiento de los ópalos de SiO_2 , rompiendo su estructura y desprendiéndolos parcialmente.
- La incorporación del Fe al TiO_2 no modifica significativamente la estructura cristalina de los composites. Sin embargo, sí afecta en las propiedades ópticas del TiO_2 dado que se observa un desplazamiento del gap de energía de los composites hacia baja energía a medida que aumenta la concentración de Fe, dado que este metal se incorpora a la red del TiO_2 . Esto es importante porque pueden utilizarse estos materiales en dispositivos donde se utilice radiación visible.
- La humectación de las películas de ópalos de SiO_2 disminuyó con respecto al sustrato de vidrio. Los resultados sugieren que la película se encuentra en el estado de Cassie-Baxter ya que se producen bolsas de aire (en las zonas libres del contacto intermicropartícula) que repelen el mojado de la gota.
- El ángulo de contacto disminuyó cuando la gota de agua se colocó en la superficie de la película de TiO_2 soportadas en las microesferas, con respecto a las películas de ópalos de SiO_2 . Esto se logró debido a la reducción tanto las bolsas de aire generadas por el contacto intermicropartícula y como por el aumento en la

rugosidad de la superficie. Además, más sitios activos se pueden obtener debido de la adición del TiO_2 sobre las micropartículas de SiO_2 . El ángulo de contacto de las películas de TiO_2 se reduce a medida que se incrementa la concentración de Fe.

- En el caso de las películas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin radiación de UV, la disminución del ángulo de contacto se debe principalmente a dos factores: (a) las moléculas de agua pueden interaccionar con más sitios activos en la superficie, producidos por iones de Fe^{3+} ; (b) el ángulo de humectación es influenciada por la composición, tamaño y distribución de las “micro-irritaciones” formadas en la superficie del sustrato de vidrio.
- Cuando se irradió con UV la película de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, su humectación aumentó aún más (reducción del ángulo de contacto) debido a la formación de superficies hidroxiladas. Este fenómeno se explicó por el siguiente mecanismo: los huecos (h^+) fotogenerados en la superficie quedan atrapados en los sitios de oxígeno de la red y reaccionan con el agua adsorbida en la superficie, produciendo radicales OH. Además, las moléculas de agua coordinadas en la superficie, liberan un protón para compensar su carga que esta enlazada con los iones Fe^{+3} y Ti^{+4} de la red, generando más grupos OH en la superficie. La formación de estos nuevos grupos OH superficiales aumentan la humectabilidad de la película de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y esto ocurre solamente cuando el material es irradiado, lo que provoca una disminución del ángulo de contacto.
- Por otro lado, los resultados obtenidos de esta tesis son novedosas ya que aun no se reportan estudios del efecto del Fe_2O_3 y la radiación sobre las propiedades de humectabilidad de compuestos $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gardner D, Oporto G, Mills R, and Said A, *J. Adhes. Sci. Technol*, **22.**, 545-567., 2008.
- [2] Zhao B, and Ju H, *J. Adhes. Sci. Technol*, **25.**, 557-579, 2011.
- [3] Naik, V.; Mukherjee, R.; Majumdar, A.; Sharma, A, *Indian Acad. Sci*, **2123.**, 129-148.,2009.
- [4] Diggins D, Fokkink LGJ, Ralston J, *Colloids Surf*, **44.**, 299-313., 1990.
- [5] C. Himawan, V.M. Starov, A.G.F. Stapley, *Adv. Colloid Interface Sci*, **122.**, 3-33., 2006.
- [6] Hayes RA, Ralston J, *Langmuir*, **10.**, 340-342.,1994.
- [7] Ralston J, Popescu M, Sedev R, *Ann. Rev. Mater. Res*, **38.**, 23-43.,2008.
- [8] Schneemilch M, Welters WJJ, Hayes RA, Ralston J, *Langmuir*, **16.**, 2924-2927., 2000.
- [9] Quinn A, Sedev R, Ralston J, *J. Phys. Chem. B*, **107.**, 1163-1169., 2003.
- [10] Quinn A, Sedev R, Ralston J, *J. Phys. Chem. B*, **109.**, 6268-75.,2005.
- [11] Seyrat E, Hayes RA, *J. Appl. Phys*, **90.**, 1383-1386., 2001.
- [12] Hayes RA, Feenstra BJ, *Nature*, **425.**, 383-385., 2003.
- [13] Roques-Carmes T, Hayes RA, Feenstra BJ, Schlangen LJM, *J. Appl. Phys*, **95.**, 4389-4396., 2004.
- [14] Tachikawa T. and Majima T, *Chem. Commun*, **48.**, 3300-3302., 2012.
- [15] S. I. Shah, W. Li, C. P. Huang, O. Jung, C. Ni, *Proc. Natl. Acad. Sci.USA*, **99.**, 6482., 2002.
- [16] J. H. Park, S. W. Kim, A. J. Bard, *Nano Lett*, **6.**, 24., 2006.
- [17] W. T. Sun, Y. Yu, H. Y. Pan, X. F. Gao, Q. Chen, L. M. Peng, *J. Am. Chem Soc*, **130.**, 1124-1125., 2008.
- [18] J. Hensel, G. M. Wang, Y. Li, J. Z. Zhang, *Nano Lett*, **10.**, 478., 2010.
- [19] J. A. Seabold, K. Shankar, R. H. T. Wilke, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, K.-S. Choi, *Chem. Mater*, **20.**, 5266.,2008.
- [20] Zhu J, Chen F, Zhang J, Chen H, Anpo M, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem*, **180.**, 196-204., 2006.
- [21] J. Wang, Y. Guo, B. Liu, X. Jin, L. Liu, R. Xu, Y. Kong, B. Wang, *Ultrason. Sonochem.* **18.**, 177-183., 2011.

- [22] S. Wang, T. Wang, W. Chen, T. Hori, Chem. Commun., 3756-3758., 2008.
- [23] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, 105., 3023., 2001.
- [24] T. Boonchai, Hamada S. and Takuma T, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, **9**., 537., 2002.
- [25] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature, **388**., 431-432., 1997.
- [26] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, **107**., 1028-1035., 2003.
- [27] Han T.H, Kyun Oh J, Park J. S, Kwon S, Kima S. and Kim S.O, J. Mater Chem, **19**., 3512-3516., 2009.
- [28] Ishida N. and Fujita D, J. Vac. Sci. Technol, **30**., 51402., 2012.
- [29] Castañeda O, Salcedo J, Méndez H, Pedroza A., Scientiarum, **15**., 2010.
- [30] Shin D, Shokuhfar T, Choi C, Lee S and Friedrich C, **22**., 315704., 2011.
- [31] Verplanck N, Coffinier Y, Thomy V, Boukherroub R, Nanoscale Res Lett, **2**., 577–596., 2007.
- [32] Astam K. Patra , Arghya Dutta , and Asim Bhaumik, ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**., 5022–5028., 2012
- [33] Decher G, Science 277., 1232., 1997.
- [34] Caruso F, Caruso R A and Mohwald H, Science 282., 1111., 1998.
- [35] Kobayashi Y, Salgueirino-Maceira V. and Liz-Marzan L. Chem. Mater. **13** 1630., 2001.
- [36] Philipse A, Colloids Surf. A, **80**., 203., 1993.
- [37] Hsu W, Yu R. and Matijevic E, J. Colloid Interface Sci. **156**., 56., 1993.
- [38] Garino T, J. Am. Ceram. Soc. **75**., 514., 1992.
- [39] Gittins D, Susha A , Schoeler B. and Caruso F. Adv.Mater. **14**., 508., 2002.
- [40] Albella J, Cintas A, Miranda T, Serratosa J, Printed in Spain, España, 203-204, 1993.
- [41] Anton R, Firp s203-a., Venezuela, 2005
- [42] A.M. Collieu, D. J. Powney, Reverte, 1., 144-146., 1977.
- [43] Rodriguez J., R. Marin, Fisicoquímica de aguas, Díaz de Santos, **1**, España., 339., 1999.

- [44] Brown, lemay, Brursten, Química la ciencia central, Prentice hall, **9**, 419., 2004.
- [45] Duarte C, y, Niño J, Introducción a la mecánica de fluidos, Universidad Nacional de Colombia, Bogota., 19.
- [46] Bailey A, Aceites y grasas industriales, Reverte, **1**, España., 261-264., 1997.
- [47] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. **57**., 827., 1985.
- [48] P.G. de Gennes , F. Brochard-Wyart , D. Quere , Capillarity and wetting phenomena : Drops, bubbles, pearls, waves Springer , New York , 2004..
- [49] H.F. Bohn , W. Federle, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **101** , 14138., 2004..
- [50] N.F. Lepora , P. Verschure , T.J. Prescott , Bioinspir. Biomim. **8** , (2013).
- [51] B. Bhushan , Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **367**, 1445., 2009.
- [52] G. Neiras, L.A. Cañas, Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos, Scientia et Technica Año XIII, **36**., 833., 2007.
- [53] Shi B.and K. Dhir V, J. Chem. Phys, **130**., 34705., 2009.
- [54] D. Quere, Non-sticking drops, Rep. Prog. Phys. **68** , 2495., 2005.
- [55] P. Roach , N.J. Shirtcliffe , M.I. Newton, Soft Matter **4** , 224., 2008.
- [56] C. Dorrer , J. Ruhe, Soft Matter **5** , 51 (2009).
- [57] R. Helbig , J. Nickerl , C. Neinhuis , C. Werner , PloS One **6**., 2011.
- [58] Zubkov T, Stahl D, Thompson T L, Panayotov D, Diwald O and Yates J T, 2005 J. Phys. Chem. B, **109**., 15454., 2005.
- [59] Wei W, Da-Wei Z, Chun-Xian T, Qi W, Wen-Na W, Yuan-Shen H, Zheng-Ji N, Song-Lin Z, Hai-Xia Li, Ting M, Chin. Phys. Lett., **29**, pag 088103.,, 2012.
- [60] H.Zhang, J.F, Banfield phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation, J. Mater. Res., **15**, 437-448, 2000.
- [61] D. J. Reidy, J. D. Holmes and M. A. Morris., Journal of the European Ceramic Society, **26**., 1527-1534., 2006.
- [62] H. K. Park, D. K. Kim, C. H. Kim, Journal of the European Ceramic Society., **(80)**743., 1527., 1997.
- [63] Cangiani G, AB-Initio study of the properties of TiO₂ rutile and anatasa polytypes, Tesis de Doctorado No. 2667. Ecole polytechnique federal de Lausanne. Italia., 2003.
- [64] A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C, **1** 1-21., 2000.

- [65] Braun, J. H. Titanium dioxide-A review, *Journal of coating technology*, **69.**, 59-72., 1997.
- [66] M. Okuya, N. Prokudina, K. Música, S. Kaneko. *Journal of the European Ceramic Society*, **19.**, 903-906.,1999.
- [67] A. Fujishima, X. Zhang, C. R. Chimie, **9.**,750–760., 2006.
- [68] R. Rajeswari, S. Kanmani, , *J. Environ. Health. Sci. Eng*,**6**, 61-66., 2009.
- [69] Chihiro Y, *Thin Solid Films*, 516, 5881-58842007.
- [70] N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, T. Ohno, *Appl. Catal., A*, **348**, 148-152, 2008.
- [71] C. Ortiz, J.H. Bautista, E. Eva, VIII IBEROMET, Ecuador, 2004.
- [72] Wang R, Kazuhito Hashimoto K, Fujishima A, *Nature*, **388.**,431-432., 1997.
- [73] Wilbur, J. L., Biebuyck, H. A., MacDonald, J. C. & Whitesides, G. M, *Langmuir*, 11, 825–831., 1995.
- [74] Shultz, A. N. et al. *Surface Sci.* 339, 114–124 (1995).
- [75] Hugenschmidt, M. B., Gamble, L. & Campbell, C. T. *Surface Sci*, **302.**, 329–340.,1994.
- [76] Henderson, M. A. *Surface Sci*, **355.**, 151–166., 1996.
- [77] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **105.**, 3023., 2001.
- [78] M. Dawy, Safaa K. El-Mahy and E. Abd El Aziz, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **6.**, 55-62., 2012.
- [79] A. A. Akl, *Appl. Surf. Sci.* **233.**, 307.,2004.
- [80] B. S. Zou and V. Volkov, *J. Phys. Chem. Solids*, **261.**, 2757., 2000.
- [81] B. S. Zou, W. Huang, M. Y. Han, S. Li. X. Wu, *J. Phys. Chem. Solids*, 58., 1315.,1997.
- [82] A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc*, **128.**, 15714.,2006.
- [83] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, *Chem. Mater*, **12.**, 790.,2000.
- [84] Y. W. Zhu, T. Yu, C. H. Sow, Y.J. Liu, *Appl. Phys. Lett*, **87.**, 023103.,2005.
- [85] Z. Fan, X. Wen, S. Yang, and J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett*, **87.**, 013113.,2005.
- [86] X. Yu, C. Cao and X. An, *Chem. Mater*, **20.**, 1936.,2008.
- [87] T. Ohmori, H. Takahashi, H. Mametsuka, and E. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2.**, 359.,2000.

- [88] D.V. Dimitrov, G.C. Hdjipanayis, V. Papaefthymion, A, J. Vac. Sci. Tech. A, **15**, 1473-1477., 1997.
- [89] L. Finger, J. App. Phys, **51**, 5362-5365., 1980.
- [90] A. K. Gupta and M. Gupta, Biomaterials, **26**, 3995.,2005.
- [91] C. Altavilla y E. Ciliberto, Florida, Taylor and Francais Group, 2011.
- [92] Luque R., Balu A. M., Campelo J. M., Gomez-Arellano C., Gracia M. J., Luna D., Marinas J. M., Romero A. A., Green Chem, 117., 408., 2009.
- [93] Balu A. M., Pineda A., Yoshida K., Campelo J. M., Gai P. L., Luque R., Romero A. A., Chem. Comm, 46., 7825., 2010.
- [94] Peng L., Xie T, Lu Y, Fan H. and Wang D, Phys. Chem. Chem. Phys, **12**(28)., 8033-41.,2010.
- [95] Zoppi, A.; Lofrumento, C.; Castellucci, E. M.; Sciau, Ph., Journal of Raman Spectroscopy, **39**, 40-46., 2007.
- [96] R.L. Spray, K.S. Choi, Mater, **21**, 3701-3709., 2009.
- [97] Xu Y. and A. Schoonen M, Am. Miner, **85**, 543., 2000.
- [98] Microscopy & Histology Catalog, Polysciences, Warrington, PA 1994.
- [99] G. Schon, U. Simon, Colloid and Polymer science, **273**, 101, 1995.
- [100] R. K. Iler, The Chemistry of Silica,Wiley, New York 1979.
- [101] G. W. Poehlein, R. H. Ottewill, J. W. Goodwin, Martinus Nijhoff , Science and Technology of Polymer Colloids, **2**., Boston.,1983.
- [102] E. Matijestic, Chem. Mater. **5**, 412., 1993.
- [103] D. G. Grier, MRS Bull., **23**(10), 21, 1998.
- [104] T. Charinpanitkul, K. Faungnawakij and W. Tanthapanichakoon, Advanced powder technology, **19**., 443-457., 2008.
- [105] N. Toshima and T. Yonezawa, New J. Chem, 1179-1201., 1998..
- [106] J. V. Sanders, Acta Crystallogr, **A24**., 427., 1968.
- [107] S. Hayashi, Y. Kumamoto, T. Suzuki, T. Hirai, J. Colloid Interface Sci, 144., 538., 1991.
- [108] Y. Xia, J. Tien, D. Qin, G. M. Whitesides, Langmuir, **12**, 4033., 1996.
- [109] C. Murray, MRS Bull., **23**(10)., 33., 1998.
- [110] Guo Y, Tang D, Du Y. and Liu B, Langmuir, **29**, 2849–2858, 2013

- [111] Chen L, Lai C, Wu P, and Fan S, **158**, 93-99, 2011.
- [112] Wang C, Wu C, Chen I, Huang Y, Sens. Actuators, B, **107**, 402, 2005.
- [113] Luo Z, Hong R, Xie H, Feng W, Powder Technol., **218**, 23, 2012.
- [114] Banerjee S, Santra S, Tetrahedron Lett., **50**., 2037., 2009.
- [115] Li Z, Barnes J, Bosoy A, Stoddartbc J, Zink J, Chem. Soc. Rev., **41**., 2590, 2012.
- [116] Kolbe G, Jena, Germany., 1956.
- [117] Stöber W, Fink A, Bohn E, J. Colloid Interface Sci., **26**., 62., 1968.
- [118] Blaaderen A, Van J, Vrij A, J. Colloid Interface Sci., **154**, 481, 1992.
- [119] S.Rao K, Hami K, Kodaki T, Matsushige K, Makino K, J. Colloid Interface Sci., **289**, 125, 2005.
- [120] Patrocinio A, El-Bacha A, Paniago A, Paniago R, and N. Y.Murakami N Iha, Journal of photoenergy, ID 638571., **7**., 2012.
- [121] M. Birkholz, Wiley-VCH, 2005.
- [122] Olsen D, Reverte, **335-339**, 1999.
- [123] Villegas W , Acereto, Vargas M, Universidad Autónoma de Yucatan, **4** (2-16), 2006
- [124] Vazquez G. Echeverria O, FCE., 92-120., 2000.
- [125] Kubelka P, Munk F, Tech Z. Phys. **12**., 593., 1931.
- [126] Torrent J, Barron V, Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.
- [127] Smith R, Semiconductors, **2**., Cambridge., 1978.
- [128] Vazquez G. Echeverria O, FCE., 92-120., 2000.
- [129] Riedel, C., Spohr, R., Transmission, J. Memb. Sci., **7**., 225., 1980.
- [130] Synthetic amorphous silica (CAS. No. 7631-86-9)
- [131] Chen et al, *J. Mater. Chem*, **22**., 16196-16200., 2000.
- [132] Certucha m, Duarte G, Acedo E, Almendariz F, Monge O, Amaya J, Valenzuela J, y Leal A, Rev. Int. Contam. Ambient. 26 (2)., 101-108., 2010.
- [133] Yan L, Zhi Y, Zhi L, Qin L, Yin W, Chin. Phys. Lett.,**27**, 074205, 2010.
- [134] DjafariRouhani B, Pennec Y, Boudouti E, Vasseur J, Hassouani E, Li C, Akjouj A, Bria D, Appl. Phys. A , **103**: 735–739, 2011.
- [135] Zhao H, Fu W, Yang H, Xu Y, Zhao W, Zhang Y, Chen H, Jing Q, Qi X, Cao J, Zhou X, Li Y, Applied Surface Science, **257**(21)., 8778–8783., 2011.

- [136] Madhusudan K, Manorama S, Ramachandra A, *Materials Chemistry and Physics*, **78.**, 239–245., 2002.
- [137] Lopez R, Gomez R, *J Sol-Gel SciTechnol*, **61.**, 61:1–7, 2012.
- [138] Zhao H, Fu W, Yang H, Xu Y, Zhao W, Zhang Y, Hui Chen, Qiang Jing, Xuefeng Qi, Jing Cao, Xiaoming Zhou, Yixing Li, *Appl. Surf. Sci*, **257.**, 8778–8783., 2011.
- [139] B H Stuart, Wiley, England, 143, 2004.
- [140] J K Battisha, H HA_fy and M Ibrahim, *J. Magn. Magn.Mater*, **306.**,211., 2006.
- [141] S P S Porto and R S Krishnan, *J. Chem. Phys.* **47.**, 1009., 1967.
- [142] I. Chamritski and G. Burns 2005 *J. Phys. Chem. B*, **109.**, 4965., 2005.
- [143] I V Chernyshova, M F Hochella Jr and A S Madden 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys*, **9.**, 1736., 2007.
- [144] S H Shim and T S Du, *Am. Mineral*, **87.**, 318., 2001.
- [145] Phu N, Ngo D, Hoang L, Luong N, Chau N, and Hai N, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **44.**, 345002., 2011.
- [146] Reddy M, Yu T, Sow C, Shen Z, Lim C, Rao G, and Chowdari B, *Adv. Func. Mater*, **17.**, 2792., 2007.
- [147] T. Hashimoto, T. Yamada and T. Yoko, *J. Appl. Phys*, **80**, 3184., 1996.
- [148] Sánchez E, Gómez E, Rojas E, Silva R, **91.**, 1412–1415., 2007.
- [149] Chernyshova I, Ponnurangam S, and Somasundaran P, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 14045–14056., 2010.
- [150] Wei W, Da-Wei Z, Chun-Xian T, Qi W, Wen-Na W, Yuan-Shen H, Zheng-Ji N, Song-Lin Z, Hai-Xia L, Ting M, *Chin. Phys. Lett.* **29.**, 8, 088103,2012.
- [151] V. N. Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C*, **111.**, 15277., 2007.
- [152] Z. Y. Zhao, Q. J. Liu, J. Zhang, Z. Q. Zhu, *Acta Phys. Sin*, **56.**, 6592., 2007
- [153] Tak W, Sun T, Feng L, and Aizenberg J, **38** (05)., 366-371., 2013.
- [154] Marmur A, *Langmuir*, **19** (20), 8343–8348., 2003.
- [155] Wua Q, Yang C, Krola R, *Catalysis Today*, **225.**, 96– 101., 2014.
- [156] John T. Yates Jr, *Surface Science* **603**, 1605–1612, 2009.
- [157] Xia Y, and Yin L, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18627., 2013.
- [158] Thimsen E, Biswas S, Lo C, and Bismas P, *J. Phys, Chem, C*, **113.**, 2014-2021., 2009.