



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE
Au/TiO₂ CRECIDOS POR LOS MÉTODOS DE
ELECTROHILADO E IMPREGNACIÓN HÚMEDA"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

ING. JAIRO ENRIQUE MORENO OREA

DIRECTORES DE TESIS
**DR. JUSTO MIGUEL GRACIA Y JIMÉNEZ
DR. NICOLÁS RUTILO SILVA GONZÁLEZ**

No. de CVU: 928477

Agradecimientos

A los doctores Justo Miguel Gracia y Jiménez y Nicolás Rutilo Silva González por la propuesta, gestión de recursos y dirección general de este trabajo, así como su invaluable ayuda, paciencia y dedicación a la hora de compartir sus conocimientos para resolver inquietudes y mejorar el desarrollo de esta tesis en su papel de asesores y docentes.

Al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la prestación de instalaciones para la realización de este trabajo y por su apoyo con la formación académica brindada para la obtención del grado de maestría.

A los miembros del comité de revisión, Dr. Enrique Sánchez Mora, Dr. Siva Kumar Krishnan y Dr. Antonio Flores Rivero por el tiempo otorgado para la revisión de este documento de tesis, así como sus comentarios y consejos enfocados en la mejora general de este trabajo.

Al Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández por la guía y consejos brindados en el procedimiento experimental, caracterizaciones y desarrollo general de este trabajo,

A los Dres. Ulises Salazar Kuri y Laura Elvira Serrano de la Rosa por la prestación de equipos y orientación en la realización de las caracterizaciones.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Con especial dedicación para:

Mis padres Irma Lucía Orea Rodríguez y Gregorio Moreno Tellez, mi hermano Angel Natan Moreno Orea y para Mary Carmen Amador Meléndez, quienes nunca dudan en brindarme su apoyo, comprensión y cariño y que son y seguirán siendo mi motor para seguir adelante.

Índice

Resumen	3
Abstract.....	4
Introducción.....	5
Hipótesis	7
Objetivo General	7
Objetivos Particulares	7
Capítulo 1	8
Conceptos Generales	8
1.1. TiO ₂ : Propiedades y características generales	8
1.1.1. Estructuras cristalinas.....	8
1.1.2. Propiedades Ópticas de TiO ₂ (Energía de brecha prohibida)	11
1.2. Propiedades y características generales del Au.....	15
1.2.1. Resonancia de Plasmón de Superficie.....	15
1.2.2. Efecto de la inclusión de nanopartículas de Au sobre la actividad fotocatalítica de TiO ₂	17
1.3. Métodos de crecimiento	18
1.3.1. Electrohilado	20
1.3.1.1. Parámetros que afectan el proceso de electrohilado	21
1.3.2. Impregnación húmeda	23
1.4. Técnicas de caracterización	24
1.4.1. Absorción óptica por reflectancia difusa.....	24
1.4.2. Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	31
1.4.3. Espectroscopía Raman	32
1.4.4. Difracción de Rayos X	34
1.4.4.1. Análisis por Refinamiento Rietveld	36
1.4.4.1.1. Criterios de Ajuste Para el Refinamiento	38
1.4.4.2. Estimación del tamaño del cristalito (Ecuación de Scherrer)	39
1.4.5. Microscopía electrónica de Barrido	39
1.4.6. Espectroscopía de Energía dispersiva de Rayos-X	42
Capítulo 2	44
Metodología y Caracterización Experimental.....	44
2.1. Síntesis y Caracterización de Nanofibras de TiO ₂	44
2.1.1. Caracterización por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Infrarrojo por Transformada de Fourier.	46

2.1.2.	Caracterización de Fibras por Difracción de Rayos-X.....	47
2.1.3.	Caracterización de Fibras por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión por Campo (FE-SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)	48
2.1.4.	Caracterización de Fibras por Espectroscopía Micro – Raman	50
2.1.5.	Caracterización de Fibras por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el UV-Vis.....	51
2.2.	Preparación por Impregnación Húmeda y Caracterización del Composito Au/TiO ₂	52
2.2.1.	Caracterización de Compositos por Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)	54
Capítulo 3		56
Resultados y Discusión		56
3.1.	Resultados de Caracterización de Fibras	56
3.1.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Infrarrojo por Transformada de Fourier.	56
3.1.2.	Difracción de Rayos-X.....	58
3.1.3.	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión por Campo (FE-SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS).....	62
3.1.4.	Espectroscopía Micro – Raman.....	69
3.1.5.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	71
3.2.	Resultados de Caracterización de Compositos	74
3.2.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Infrarrojo por Transformada de Fourier.	78
3.2.3	Difracción de Rayos-X.....	79
3.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)	82
Conclusiones		88
Bibliografía		89

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanofibras de TiO_2 (titania) por la técnica de electrohilado y utilizando éstas como soporte se les depositó por el método de impregnación húmeda nanopartículas de oro, obteniendo así nanofibras del composito Au/TiO_2 . Para ambos tipos de nanofibras se llevo a cabo una caracterización morfológica (FE-SEM), de composición química (EDS), estructural (DRX), y óptica (micro-Raman y reflectancia difusa en el UV-Vis). Morfológicamente los resultados muestran nanofibras con porosidad. Las fibras tienen diámetro promedio de ~ 115 nm, con textura granular y tamaños de grano inferior a los 20 nm. Por EDS sólo se observa la presencia de los elementos O y Ti sin señales de precursores. Los análisis de difracción de rayos-X indican que las fibras de TiO_2 son ricas en fase anatasa, pero con presencia de las fases rutilo y brookita, las cuales incrementan en intensidad cuando se eleva la temperatura de calcinación. La espectroscopía micro-Raman muestra sólo la presencia de la fase anatasa. El análisis por reflectancia difusa en el UV-Vis permitió obtener un valor de energía de brecha prohibida óptica de 3.1 eV, el cual está cercano al reportado para la fase anatasa (3.2 eV). Las condiciones encontradas para la obtención de las nanofibras de titania permiten una metodología reproducible. Asimismo, se encontraron las condiciones adecuadas para la impregnación húmeda, es decir, concentración del precursor, lavado y temperatura de calcinación para un depósito de nanopartículas de oro pequeñas y homogéneamente distribuidas en las fibras. Las nanofibras del composito tienen características para una potencial aplicación en fotocatalisis.

Abstract

In this work, TiO₂ (titania) nanofibers were synthesized by the electrospinning technique and using these as support, Au nanoparticles were deposited by the wet impregnation method to obtain nanofibers of the Au/TiO₂ composite. For both types of nanofibers, a morphological (FE-SEM), chemical composition (EDS), structural (XRD), and optical (micro-Raman and diffuse reflectance in UV-Vis) characterization was carried out. Morphologically, the results show nanofibers with porosity. The fibers have an average diameter of ~ 115 nm, with a granular texture and grain sizes less than 20 nm. By EDS only the presence of the elements O and Ti was observed without precursor signals. X-ray diffraction analyzes indicate that the TiO₂ fibers are rich in the anatase phase but with the presence of the rutile and brookite phases, which increase in intensity as the calcination temperature is increased. Micro-Raman spectroscopy shows only the presence of the anatase phase. The analysis by diffuse reflectance in the UV-Vis region allowed to obtain an optical band gap energy value of 3.1 eV, which is close to that reported for the anatase phase (3.2 eV). The conditions found to synthesize the titania nanofibers allow a reproducible methodology. Likewise, the appropriated conditions for the wet impregnation were found, that is, precursor concentration, washing and calcination temperature for a deposit of small gold nanoparticles homogeneously distributed in the fibers. The nanofibers of the composite have characteristics for a potential application in photocatalysis.

Introducción

La contaminación del medio ambiente ha sido un problema importante desde el siglo pasado debido a la creciente industrialización y urbanización pues una gran cantidad de contaminantes y derivados de éstos son liberados al medio ambiente.¹ Entre los contaminantes más comúnmente encontrados en el agua se encuentran iones metálicos, metales pesados, residuos orgánicos de fármacos, pesticidas, compuestos aromáticos y colorantes orgánicos.² Residuos industriales y gases de efecto invernadero son los contaminantes más comunes en la atmósfera. Dado que esto es una problemática a nivel mundial, la comunidad científica se ha involucrado en buscar soluciones a través de la investigación y aplicabilidad de diversos materiales, entre ellos los semiconductores.

El dióxido de Titanio (TiO_2) es un óxido metálico semiconductor que suele ser encontrado de forma natural en diferentes minerales. Tiene una gran importancia comercial debido a sus múltiples usos industriales en pinturas, papel, textiles, recubrimientos anticorrosivos, o bloqueadores solares, pero además ha sido extensivamente investigado por su alto potencial de aplicabilidad.³

El TiO_2 es de los materiales que más atención recibe debido a que presenta ciertas ventajas como el hecho de ser químicamente estable, relativamente barato y fácil de sintetizar, es no tóxico, ópticamente estable y además presenta una energía de brecha prohibida que oscila en valores cercanos a 3 eV, haciendo a este material particularmente activo en la región ultravioleta del espectro electromagnético.⁴⁻⁹ Es bien sabido además que el TiO_2 presenta tres estructuras cristalinas principales: rutilo, anatasa y brookita, las tres han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, existen reportes respecto a que el desempeño de este material puede ser potenciado en una mezcla de sus fases pues la combinación de polimorfos muestra tener efectos sinérgicos en sus diferentes aplicaciones.¹⁰ Además de su estructura cristalina, la morfología tiene influencia sobre las propiedades del material el cual puede presentarse en forma de bulto, de película delgada, polvos y monocristales;

mientras que en escala nanométrica podemos encontrar nanopartículas esféricas, nanotubos, nanolistones, nanorodillos, nanofibras entre otras.¹¹

El TiO_2 tiene ciertos limitantes que impiden su aplicación óptima, tales como su poca actividad en el intervalo de la radiación visible, el cual corresponde a aproximadamente 43% de la radiación solar,¹² y la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.¹³ Es por esto que se han realizado esfuerzos para solventar estas deficiencias dopando el material con iones no metálicos,^{14,15} acoplándolo con otros materiales semiconductores,¹⁶⁻¹⁹ o modificando su superficie con el depósito de nanopartículas de metales nobles tales como plata,²⁰ platino²¹ u oro,²²⁻²⁷ generando de esta forma compositos que permitirían la ampliación del intervalo de absorción.

Un composito es un material compuesto de dos o más materiales con características diferentes entre sí, que al unirse incorporan las mejores características de cada componente al producto final.²⁸ Los nanocompositos formados entre un semiconductor y nanopartículas metálicas han sido ampliamente utilizados en fotocatalisis, mostrando de forma general que la presencia del metal mejora la eficiencia fotocatalítica. En el caso del sistema Au/TiO_2 , se han obtenido resultados donde se observa la respuesta de este composito al irradiarlo con longitudes de onda en el intervalo visible para su aplicación en la degradación de colorantes,^{29,30} producción de hidrógeno³¹ o celdas fotovoltaicas.³² Si bien este sistema ha sido ampliamente estudiado y reportado, aún quedan incógnitas a ser resueltas, la morfología del TiO_2 y la distribución de tamaño de las nanopartículas pueden tener un efecto en sus propiedades, por lo que es importante estudiar diferentes metodologías y condiciones de éstas para generar nuevas alternativas.

En el presente trabajo se realiza la síntesis de nanofibras de TiO_2 por el método de electrohilado y la impregnación húmeda de éstas con nanopartículas de oro. El sistema Au/TiO_2 obtenido fue caracterizado estructural y morfológicamente para evaluar algunas de sus propiedades principales. Para el desarrollo de este trabajo se plantearon la siguiente hipótesis y objetivos.

Hipótesis

Es posible depositar nanopartículas de oro mediante impregnación húmeda sobre nanofibras de dióxido de titanio obtenidas por la técnica de electrohilado para la obtención del composito Au/TiO₂.

Objetivo General

Desarrollar una metodología para el crecimiento del nanocomposito Au/TiO₂ por la combinación de las técnicas de electrohilado e impregnación húmeda, así como determinar su composición química y caracterizar las propiedades ópticas, morfológicas, y estructurales del material.

Objetivos Particulares

1. Encontrar las condiciones experimentales para la síntesis de fibras de TiO₂ por la técnica de electrohilado.
2. Crear compósitos de TiO₂ y Au por las técnicas de electrohilado e impregnación húmeda variando la temperatura de calcinación.
3. Determinar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la absorción óptica y modos de vibración de los materiales mediante las técnicas de reflectancia difusa en el UV-Vis y Raman.
4. Determinar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la estructura, morfología y composición atómica de los materiales mediante DRX, SEM, y EDS

Capítulo 1

Conceptos Generales

1.1. TiO₂: Propiedades y características generales

El dióxido de titanio (TiO₂) o titania es un óxido metálico semiconductor que tiene una energía de brecha prohibida (E_g) amplia, cuyo valor varía entre 3.0 y 3.4 eV dependiendo de la fase en la que se encuentre este material.¹⁰ El TiO₂ existe en tres fases cristalinas principales en la naturaleza: rutilo, anatasa y brookita. Comercialmente podemos encontrar una fase policristalina de este material, el cual es a simple vista un polvo blanquecino, brillante y con un índice de refracción grande, que lo hace un material presente en la vida cotidiana pues es utilizado primordialmente como pigmento proporcionando blancura y opacidad a pinturas, plásticos, papel, tintas, cosméticos y productos dentales. Además, su amplio valor de E_g le permite absorber la radiación ultravioleta proveniente del sol haciendo que el TiO₂ sea utilizado como uno de los componentes principales en la mayoría de bloqueadores solares comerciales.³³

1.1.1. Estructuras cristalinas

Como ya se mencionó, el TiO₂ presenta tres estructuras cristalinas principales, las cuales además de diferir estructuralmente entre ellas presentan distintos valores de energía de brecha prohibida.

La fase rutilo es la más abundante en la naturaleza,³³ además de ser la más estable para el material en bulto, en concreto para partículas con un tamaño superior a los 37 nm,⁸ esta estructura cristalina es tetragonal con grupo espacial P4₂/mnm y con parámetros de red $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ y $c = 2.953 \text{ \AA}$,³⁴ dicha estructura puede además ser construída a partir de octaedros con fórmula empírica TiO₆³ (Figura 1.1a). Esta fase tiene 3 caras principales, (110), (100) y (001); las dos primeras tienen una baja

energía y por lo tanto son estables e importantes en materiales policristalinos y polvos, de éstas la (110) es la más estable térmicamente. La cara (001) es térmicamente menos estable y sufre una reestructuración por encima de 475°C. En la figura 1.1b, c y d se presentan las tres caras principales de este material.

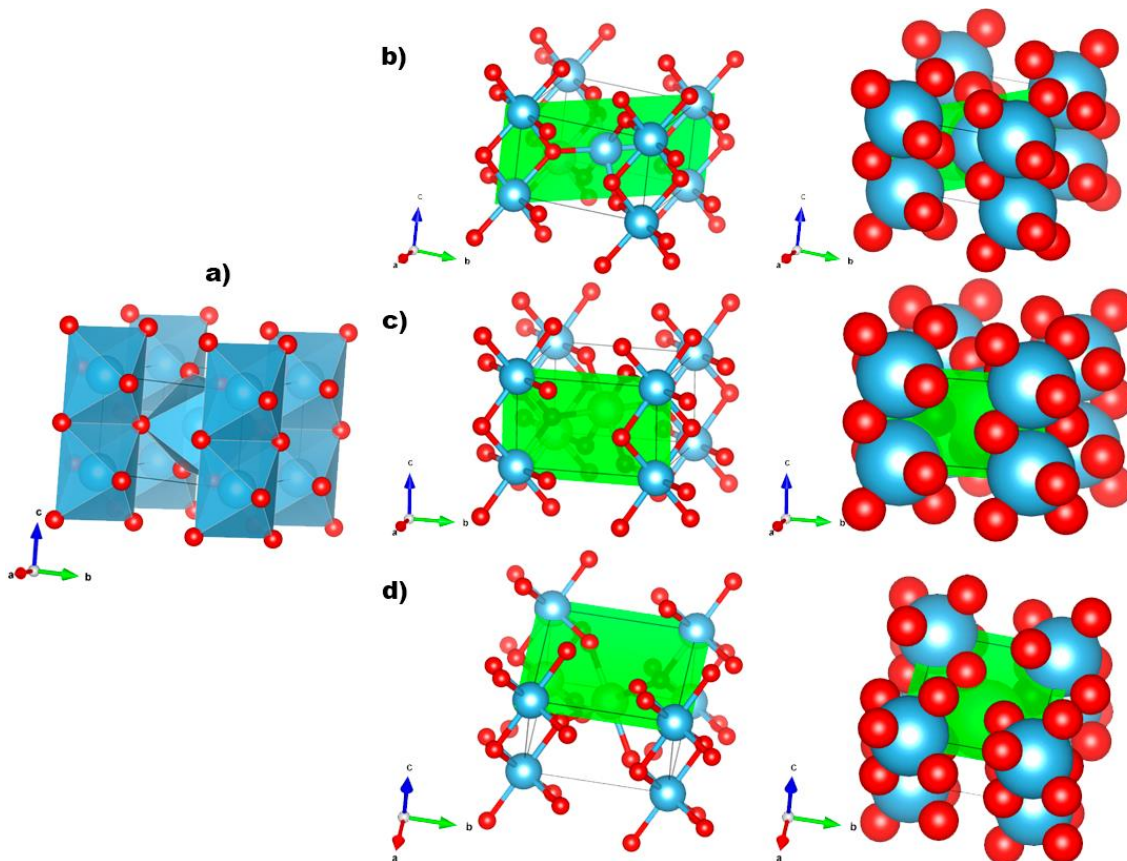


Figura 1.1 Representación esquemática de a) estructura cristalina tetragonal con poliedros de TiO_6 ³ y las caras b) (110), c) (100) y d) (001) de la fase rutilo,⁸ los círculos rojos representan a los átomos de O, mientras que los azules a los de Ti.

De acuerdo con algunos reportes^{8,35} la fase anatasa del TiO_2 es más estable que rutilo si el tamaño de partícula del material se encuentra por debajo de los 14 nm debido a que la energía libre de la superficie de rutilo excede a la de anatasa por una cantidad de 1.8 J/m². Esta fase tiene una estructura tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$ con parámetros de red $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ y $c = 9.502 \text{ \AA}$,³⁴ y al igual que la fase rutilo se puede conformar con poliedros TiO_6 .³ En la Figura 1.2 b y d se muestran esquemáticamente las caras de baja energía de la fase anatasa (101) y (001). La

superficie (101) es la que más prevalece para nanocristales de anatasa. Por otro lado, la superficie (100) (figura 1.2c) es la menos común en nanocristales típicos pero es observada en materiales con forma de varilla crecidos por el método hidrotermal.⁸

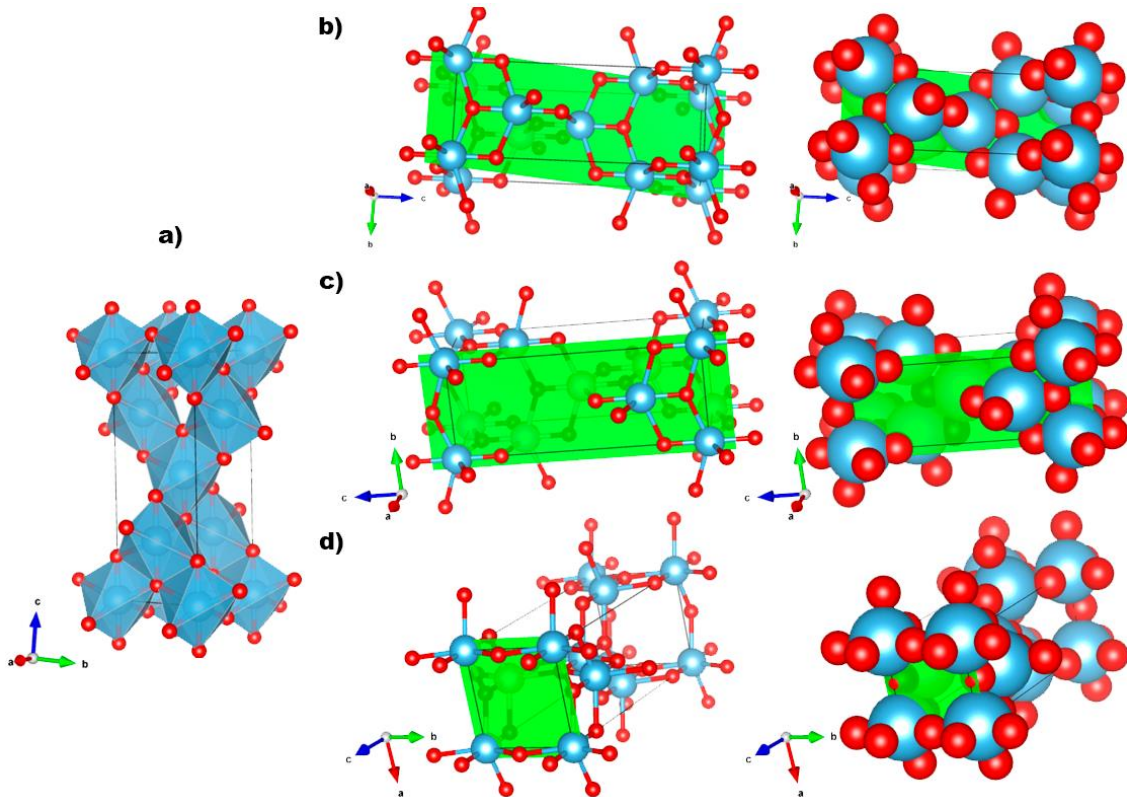


Figura 1.2. Representación esquemática de a) estructura cristalina tetragonal de anatasa con poliedros de TiO_6^3 y las caras b) (101), c) (100) y d) (001) de esta misma fase,⁸ los círculos rojos representan a los átomos de O, mientras que los azules a los de Ti.

La fase brookita, la cual es la menos común tanto en la naturaleza como en trabajos de síntesis debido a su dificultad para ser sintetizada, presenta una estructura cristalina ortorrómbica, grupo espacial $Pbca$ y parámetros de red $a = 5.436 \text{ \AA}$, $b = 9.166 \text{ \AA}$ y $c = 5.135 \text{ \AA}$ ³⁴ con tres caras principales (Figura 1.3), y su orden de estabilidad es: $(010) < (110) < (100)$.

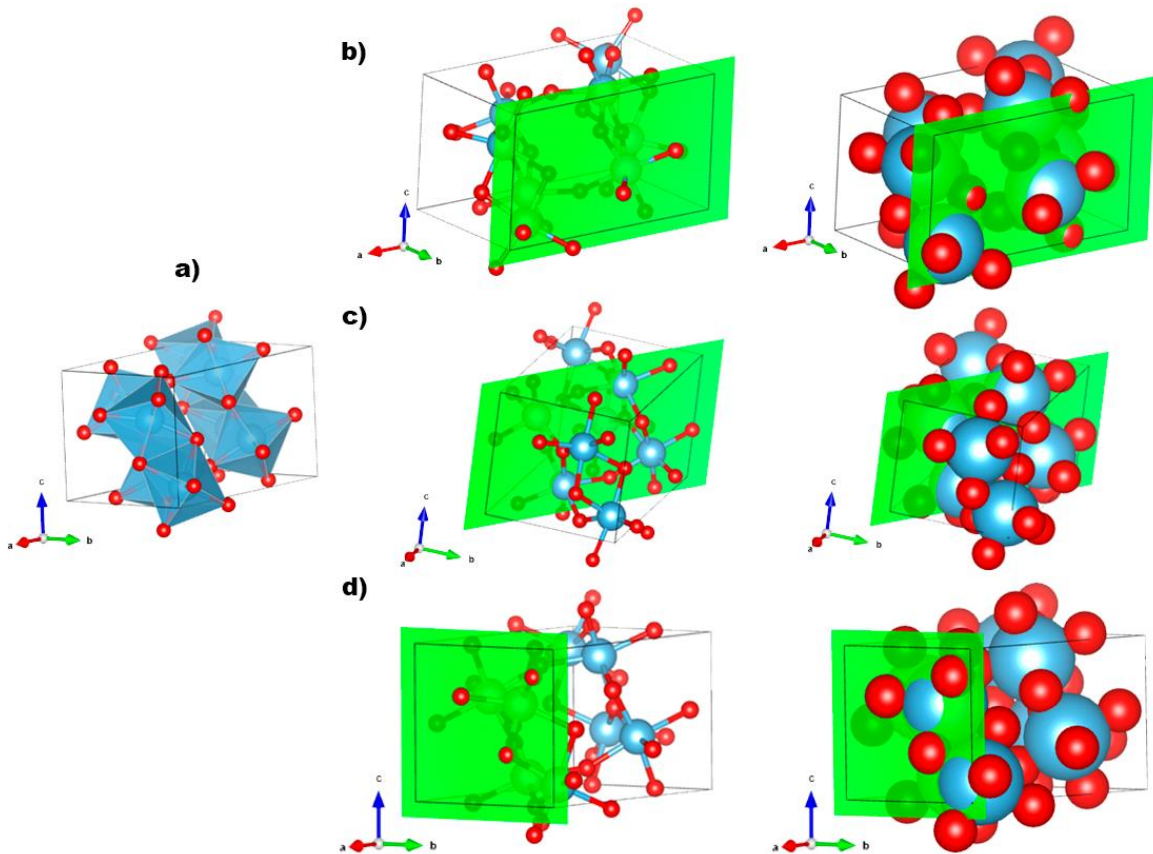


Figura 1.3. Representación esquemática de a) estructura cristalina ortorrómbica de brookita con poliedros de TiO_6^{3-} y las caras b) (010), c) (110) y d) (100) de esta misma fase,⁸ los círculos rojos representan a los átomos de O, mientras que los azules a los de Ti.

1.1.2. Propiedades Ópticas de TiO_2 (Energía de brecha prohibida).

Las propiedades ópticas de un material aislante o semiconductor están determinadas por su energía de brecha prohibida, que es la diferencia entre la energía del estado ocupado más alto (banda de valencia) y el estado desocupado más bajo (banda de conducción). En el dióxido de titanio los niveles energéticos que dan origen a los bordes de banda y que a su vez definen el valor de su energía de brecha prohibida son los orbitales 3d del titanio y 2p del oxígeno. Los estados vacíos de menor energía son estados en los orbitales $3d_{xy}$ del titanio y representan, por lo tanto, a la banda de conducción. Por otra parte, estados completamente llenos en

los orbitales 2p (en particular p_x) definen la banda de valencia (Figura 1.4).³⁶⁻³⁸ Teóricamente, la estructura de bandas del dióxido de titanio en sus tres polimorfos principales ha sido evaluada utilizando principalmente la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), un ejemplo de esto se observa en la figura 1.5 a, donde la fase anatasa muestra su característica banda prohibida indirecta entre el valor mínimo de la banda de conducción (ubicado en el punto Γ) y el máximo de la banda de valencia (en el punto B).³⁶ Las fases rutilo y brookita pertenecen a la categoría de semiconductores con banda prohibida directa ya que sus respectivos valores mínimos de la banda de conducción y máximos de la banda de valencia se encuentran en un mismo punto (Figura 1.5 b y c).³⁶ Las energías de brecha prohibida (E_g) calculadas tienen valores de 2.13, 1.86 y 2.38 para las fases anatasa, rutilo y brookita respectivamente. Sin embargo, estos valores son más pequeños que los obtenidos experimentalmente, que van desde 3.0 eV para rutilo,³⁶ 3.2 eV para anatasa³⁶ y entre 3.1 y 3.4 eV para brookita.³⁹ Estos valores experimentales son obtenidos mediante espectroscopía de absorción óptica y cada uno corresponde a la energía de brecha prohibida óptica, es decir la energía mínima necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.⁴⁰

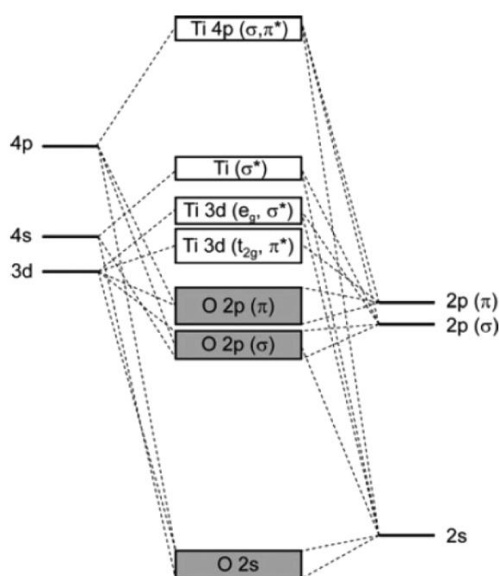


Figura 1.4. Diagrama simplificado de los orbitales moleculares de TiO_2 .³⁷

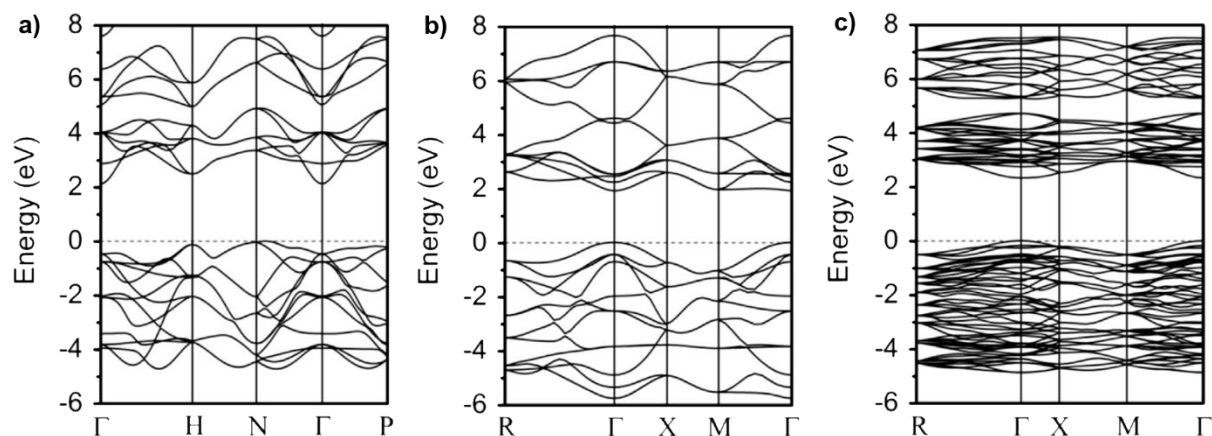


Figura 1.5. Estructura de bandas de las fases a) anatasa, b) rutilo y c) brookita del dióxido de titanio.⁴¹

La E_g del dióxido de titanio le permite ser fotoactivo, principalmente en el intervalo ultravioleta del espectro electromagnético, haciendo que pueda ser utilizado en numerosas aplicaciones tales como: generación de hidrógeno para fines energéticos,^{7,42} reducción de CO_2 ,^{43,44} desinfección de agua,⁴⁵ degradación de contaminantes orgánicos en el agua.^{19,46–50} y celdas solares.^{51–53} A pesar de que de los tres polimorfos, la fase más estable y que presenta un menor valor de E_g es la fase rutilo, la fase anatasa es la que mejor desempeño fotocatalítico presenta, esto debido principalmente a su baja velocidad de recombinación del par electrón – hueco fotogenerado, lo cual es deseable pues de esta forma la probabilidad de que los pares lleguen a la superficie y se involucren en los diversos procesos catalíticos es mayor. La disminución en la velocidad de recombinación es debida a que la fase anatasa presenta una banda prohibida indirecta y se ha reportado que semiconductores con esta característica exhiben un tiempo de vida prolongado de los portadores de carga fotogenerados.^{10,36}

Las características del dióxido de titanio para sus potenciales aplicaciones no solo dependen de su estructura cristalina, también dependen de su forma, tamaño, organización, entre otras. Es por esto que morfologías tales como nanopartículas, nanotubos o nanofibras han llamado la atención de muchos investigadores ya que éstas presentan una gran área superficial la cuál es necesaria para facilitar las reacciones en la interface entre el TiO_2 y el medio en el que se encuentre.^{37,54} Otro aspecto importante a considerar son los defectos intrínsecos en el material, por

ejemplo vacancias de oxígeno presentes en la superficie del semiconductor. Éstas pueden ser vistas como electrones desapareados que generan niveles adicionales en la brecha prohibida, aproximadamente a 1 eV por debajo del punto mínimo de la banda de conducción.^{40,55}

Si bien este material (TiO_2) y sus características intrínsecas son atractivas para las ya mencionadas aplicaciones, presentan una serie de limitantes. Como se ha mencionado, el TiO_2 tiene un valor de energía de brecha prohibida amplio ($3.0 \text{ eV} < E_g < 3.4 \text{ eV}$), esto lo hace activo en la región ultravioleta, que corresponde a aproximadamente 5% de la luz solar, evitando así el aprovechamiento de la mayor parte de la radiación proveniente de esta fuente natural de energía. Además, se ha reportado que los pares electrón-hueco fotogenerados presentan una vida media muy baja recombinándose rápidamente.¹³ Es por esto que diversos autores han enfocado su trabajo de investigación en mejorar el desempeño de este material. Las estrategias que se han desarrollado con este fin se pueden dividir en tres grupos principales: El primero agrupa las metodologías que involucran el dopaje de la red cristalina de TiO_2 con un no-metal (N, C, etc.) o un metal (Fe, Zr, Cr, etc.), este elemento reemplaza al anión O^{2-} o al catión Ti^{4+} creando de esta forma nuevos niveles de energía estrechando así la brecha prohibida del TiO_2 . La estrategia del segundo grupo sería el acoplamiento con un semiconductor con brecha prohibida menor (como CdS o Cu_2O), cuya banda de conducción se encuentre por encima de la de TiO_2 , de forma que el semiconductor elegido actúe como sensibilizador pues al irradiar el material acoplado, los electrones en la banda de conducción del semiconductor con E_g pequeña serán transferidos al TiO_2 mejorando así su eficiencia fotocatalítica. El tercer mecanismo consiste en decorar al TiO_2 con un metal noble (Pd, Ag, Au, etc.), tomando ventaja de la función trabajo de éstos para facilitar la transferencia de electrones del TiO_2 al metal noble, lo que reduce significativamente la recombinación de los pares electrón-hueco, aunado a esto, el efecto de resonancia de plasmón de superficie permite aumentar el intervalo de absorción contribuyendo a mejorar la eficiencia fotocatalítica.

1.2. Propiedades y características generales del Au

El oro es un material bien conocido pues ha acompañado a la humanidad a lo largo de prácticamente toda su historia, ya que al estar distribuido alrededor de todo el globo terráqueo ha sido utilizado por la mayoría de civilizaciones. El oro es un material muy dúctil y maleable además de presentar una gran conductividad térmica y eléctrica. Estas características básicas del oro en bulto no son ajenas al conocimiento general y están reportadas sin ambigüedad en general. Sin embargo, hay un área que recientemente ha llamado la atención para desarrollar investigación, la relacionada al estudio de este metal a un nivel submicrométrico, es decir como nanopartículas o nanoestructuras. Si bien estos materiales han sido conocidos desde la antigüedad, en pinturas y aplicaciones terapéuticas del oro coloidal, este campo ha reemergido para resolver la descripción teórica de sus propiedades y potenciales aplicaciones.⁵⁶

Las nanopartículas metálicas (cuyo tamaño por definición es de diámetros inferiores a 100 nm) resultan atractivas para diferentes aplicaciones, como su uso biomédico para la obtención de imágenes celulares, la distribución de medicamentos en el cuerpo o en terapias para el tratamiento de cáncer. Además, también han sido investigadas en campos como el análisis químico y la catálisis.⁵⁷

Las principales razones por las que las nanopartículas destacan en el panorama de la nanotecnología son su gran estabilidad física y química, así como su intrínseca biocompatibilidad, pero principalmente las propiedades ópticas que surgen a partir del efecto de confinamiento por la escala de estos materiales y que se relacionan con los plasmones de superficie.^{57,58}

1.2.1. Resonancia de Plasmón de Superficie.

A diferencia de su contraparte en bulto, las nanopartículas de oro muestran un característico color rojo, el cual es debido a la oscilación colectiva de electrones en la superficie de la nanopartícula metálica, ocasionada por la excitación con radiación electromagnética, esta oscilación es conocida como plasmón de superficie. Debido

a que estas oscilaciones ocurren a una frecuencia bien definida, un plasmón es clasificado como una excitación de una cuasipartícula bosónica y corresponde a un cuanto de oscilación de plasma. El movimiento de las cargas en un plasmón de superficie crea campos electromagnéticos dentro y fuera del metal, la excitación total que incluye tanto la oscilación de los electrones como su campo electromagnético asociado es conocido como plasmón de superficie localizado, resultante del confinamiento dentro de una nanopartícula con un tamaño comparable o más pequeño que la longitud de onda de la radiación de excitación. Existen determinadas longitudes de onda de la radiación incidente cuya frecuencia puede acoplarse a la frecuencia de oscilación del plasmón de superficie localizado; este fenómeno es conocido como resonancia de plasmón de superficie; la extinción óptica de las nanopartículas de oro presenta un máximo en la frecuencia de la resonancia de plasmón superficial. La frecuencia de la resonancia de plasmón superficial ha mostrado ser dependiente del tamaño de partícula (Figura 1.6), su forma, el índice de refracción del medio que lo rodea, entre otros factores.⁵⁷⁻⁵⁹

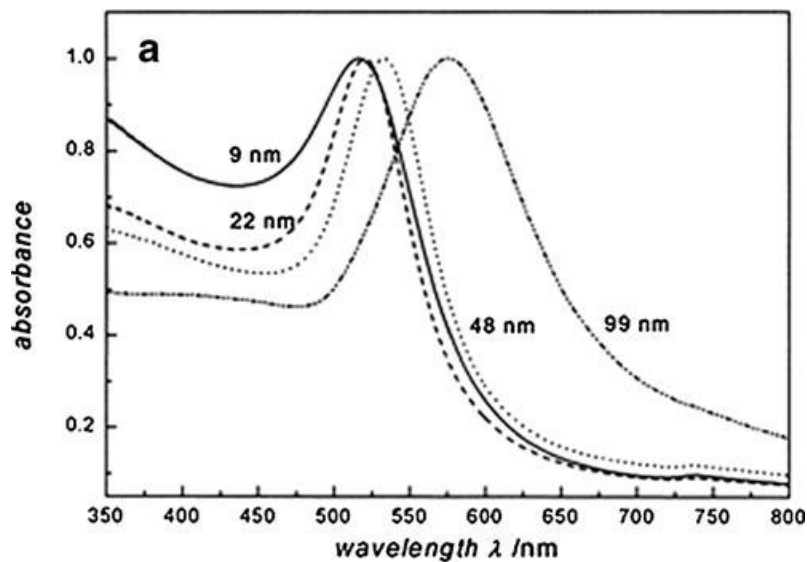


Figura 1.6. Espectro de absorción en el intervalo UV-Vis de nanopartículas con diferentes diámetros y su influencia en la localización de la resonancia de plasmón superficial (máxima absorción).⁵⁸

1.2.2. Efecto de la inclusión de nanopartículas de Au sobre la actividad fotocatalítica de TiO₂

El desarrollo de materiales compuestos mediante el depósito de nanopartículas de Au sobre la superficie de TiO₂ ha sido uno de los esfuerzos generados con el afán de encontrar metodologías que permitan mejorar la actividad fotocatalítica de este último. Diversos reportes⁶⁰⁻⁶³ han mostrado que el sistema Au/TiO₂ permite aumentar la eficiencia de la actividad fotocatalítica del TiO₂ al aumentar el intervalo de respuesta del material hacia longitudes de onda dentro del espectro visible ($\lambda > 420$ nm). Este efecto es posible gracias a la influencia de la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro, el cual se ubica alrededor de una longitud de onda de entre 500 y 600 nm (dependiendo de la morfología y tamaños de las nanopartículas). Además, se ha observado que la actividad bajo irradiación con luz UV es potenciada, efecto que muestra la inhibición de la recombinación de cargas (pares fotogenerados) dentro del material. Una explicación a estos fenómenos es la transferencia electrónica entre el oro y la Titania.⁶¹ Los mecanismos de transferencia electrónica aún no han sido completamente explicados. Sin embargo, se han propuesto dos mecanismos principales: El primero es conocido como transferencia de energía de resonancia y se basa en la idea de que la resonancia del plasmón de superficie (RPS) mejora el campo electromagnético local en la interface Au/TiO₂, lo cual facilita la generación de pares electrón hueco ($e^- - h^+$) cerca de la superficie del semiconductor mediante la inducción de transiciones ópticas entre estados electrónicos localizados dentro de la brecha prohibida.^{64,65} El segundo mecanismo, es conocido como transferencia electrónica directa, y en éste los electrones excitados por el efecto de resonancia del plasmón son transferidos desde el metal hasta el semiconductor, estos electrones son inyectados directamente en la banda de conducción siendo atrapados en los estados generados por vacancias de oxígeno. Además, la presencia del oro, siendo un reservorio de electrones, facilita una eficiente separación de cargas al “capturar” los huecos fotogenerados, manteniendo así los electrones en el dióxido de titanio.^{64,65}

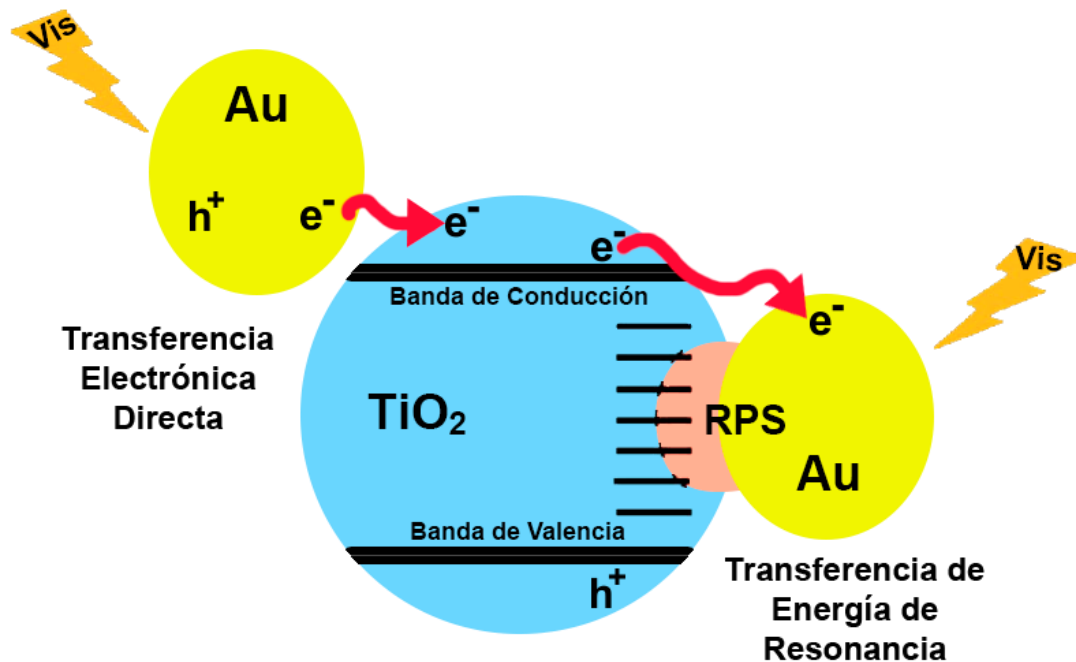


Figura 1.7. Mecanismos de transferencia electrónica entre TiO_2 y Au irradiando el material con luz visible.⁶⁴

Como se mencionó anteriormente la fotoactividad del dióxido de titanio depende fuertemente de las propiedades de sus componentes particulares, tales como su fase cristalina y morfología, relacionada directamente a su área superficial. Mientras que la frecuencia de la resonancia del plasmón de las nanopartículas de oro depende de su morfología y tamaño. De modo que las propiedades de los componentes individuales del composito afectarán las del producto final. Por tal razón este campo de investigación está abierto a la exploración de diferentes condiciones que puedan ser evaluadas y comparadas para su aplicación en procesos fotoactivos.

1.3. Métodos de crecimiento

Existen diferentes métodos de preparación o crecimiento de materiales, cada uno de los cuales nos proporciona resultados con diferentes propiedades.

En el campo de la síntesis de materiales submicrométricos se puede definir una clasificación en base a sus dimensiones: Materiales 0D (nanopartículas, nanoclusters, etc.) en los cuales sus tres dimensiones (sobre los ejes x, y y z del espacio) se encuentran por debajo de los 100 nm, materiales 1D (nanocables, nanotubos, nanofibras) donde dos de sus dimensiones son <100 nm, los materiales 2D (monocapas, películas delgadas etc.) que tienen solo una dimensión menor a 100 nm y materiales 3D que en su conjunto no tienen dimensiones nanométricas pero están compuestos por materiales que sí las poseen.⁶⁶ Los materiales 0D que incluyen nanoestructuras con forma esférica como en el caso de nanopartículas metálicas que tienen una gran área superficial, pueden ser sintetizados por diversas técnicas, entre las que se incluyen reducción química,⁶⁷ método hidrotérmal⁶⁸ y de electrodeposición⁶⁹. Por su parte, para materiales 1D se tienen métodos tales como la anodización electroquímica,⁷⁰ sol-gel⁷¹ y la de electrohilado,⁷²⁻⁷⁴ mientras que para materiales 2D se mencionan a los de depósito químico en fase líquida y fase vapor,⁷⁵ recubrimiento por centrifugación (spin coating)⁷⁶ o inmersión (dip coating).⁷⁷

En el desarrollo de materiales compuestos el objetivo principal es la combinación de las propiedades de sus componentes tales como las físicas y químicas. En el de nanocompuestos la unión de materiales con diferente dimensionalidad es un tópico común⁷⁸ y para lograrlo se puede hacer uso de una combinación de métodos para la obtención de cada uno de sus componentes en función de las propiedades que se deseen potenciar con la sinergia de la combinación de los materiales. En el caso del sistema Au /TiO₂, el oro es comúnmente depositado en forma de nanopartículas sobre una matriz del semiconductor con morfología variable, como por ejemplo nanofibras. Éstas pueden presentar una estructura porosa que proporciona una gran área superficial y que es favorable en los procesos fotocatalíticos que se llevan a cabo en la superficie del fotocatalizador. Las nanofibras pueden ser sintetizadas mediante electrohilado mientras que sobre la matriz del material resultante se puede depositar fácilmente las nanopartículas de oro mediante la técnica de impregnación húmeda.

1.3.1. Electrohilado

El electrohilado es un proceso ampliamente usado para la preparación de fibras de materiales tales como polímeros, composites, cerámicos o metales, con diámetros que van desde los 2 nm hasta varias micras.^{72,79-81} El gran interés por esta técnica se debe principalmente a su bajo costo y versatilidad, lo que le permite aplicarse tanto a nivel laboratorio como industrial para la generación de materiales con alta porosidad, flexibilidad y alto rendimiento mecánico, entre otras características.

Históricamente esta técnica data desde hace más de un siglo, sus principios básicos fueron establecidos a finales del siglo XIX. Sin embargo, la primera patente respecto a esta técnica, sobre un dispositivo experimental para la producción de filamentos poliméricos usando fuerzas electrostáticas fue bosquejada por Formhals en 1934.⁸¹ En la figura 1.8a se presenta un diagrama de la instrumentación utilizada en un proceso de electrohilado la cual consta de tres elementos principales: una fuente de alto voltaje, un dispositivo de inyección y un colector. El dispositivo de inyección lo conforman una jeringa accionada por una bomba, la jeringa contiene al material a electrohilar o en su defecto a los precursores de éste. El colector puede ser una superficie metálica fija o con rotación dependiendo de la configuración deseada.

En el proceso de electrohilado se genera un campo eléctrico mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre la punta de la aguja metálica y el colector. A medida que la solución precursora es inyectada a una velocidad constante, se forma una pequeña gota en la punta de la aguja. Esta gota está sujeta a la acción de dos fuerzas que “compiten” entre sí, la tensión superficial y la fuerza coulombiana, moldeando la gota hasta darle una forma de cono inverso conocido como cono de Taylor. Cuando el potencial aplicado alcanza un valor crítico requerido para superar a la tensión superficial del líquido, un hilo del material es eyectado desde la punta del cono (Figura 1.8b), el hilo continúa adelgazándose a medida que es estirado a lo largo de la distancia entre la punta y el colector. Además, durante esta trayectoria el solvente utilizado se evapora dejando entonces fibras secas depositadas sobre el colector.^{72,79,82}

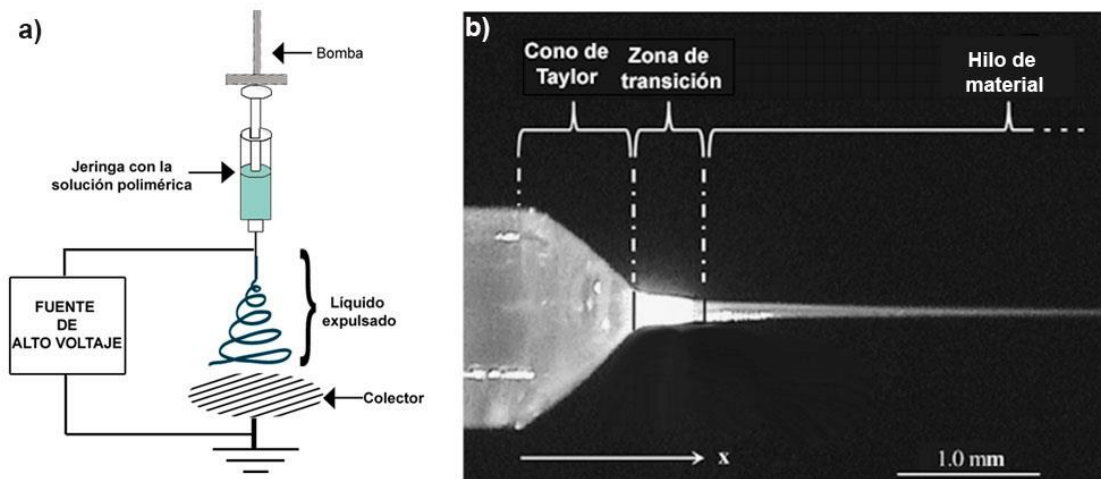


Figura 1.8. a) Componentes básicos de un proceso de electrohilado. b) Formación del llamado Cono de Taylor.⁸²

1.3.1.1. Parámetros que afectan el proceso de electrohilado

En el proceso del electrohilado existen parámetros que influyen sobre el crecimiento del producto final, afectando su morfología y características generales. Entre los parámetros se pueden mencionar al voltaje aplicado, la distancia de la punta al colector, condiciones ambientales y las características de la solución precursora.

A medida que el material se estira uniaxialmente hacia el colector, el hilo sufre una serie de inestabilidades que desembocan en un movimiento caótico, esto es ocasionado por fuerzas repulsivas originadas por la presencia de iones cargados dentro del hilo de la solución precursora. Este efecto es importante dado que puede generar cambios en la estructura y orientación de las fibras, además de que puede generar una mala distribución del material sobre el colector afectando de esta forma a la eficiencia del proceso.⁸³

El voltaje aplicado es importante en el crecimiento de las fibras, ya que éstas dependen en gran medida del campo eléctrico pues las fuerzas electrostáticas

generadas conducen al estiramiento de la solución viscoelástica. Sin embargo, se ha reportado que un voltaje demasiado grande genera estructuras con aglomeraciones a lo largo de las fibras dando lugar a estructuras tipo cuenta. Además, las inestabilidades en el hilo están directamente relacionadas con el voltaje pues al aumentar éste, el campo eléctrico generado también lo hará. Esto provoca una mayor interacción con las cargas (iones) en la solución, favoreciendo el movimiento caótico (inestabilidad) de éstas, por lo que de nueva cuenta un voltaje muy alto es desfavorable.⁸⁴

La distancia entre la punta y el colector, así como las condiciones ambientales son aspectos importantes involucrados en la estructura de las fibras. La distancia que define la trayectoria del hilo establece también el tiempo que se proporcionará durante el proceso para dar paso a la evaporación del disolvente utilizado. Una distancia muy corta puede generar estructuras con un alto grado de humedad dando paso a fibras demasiado gruesas y aglomeradas o no crear un campo eléctrico adecuado y el estiramiento uniaxial no es alcanzado, evitando de esta forma la obtención del producto deseado. Por otro lado, una distancia muy grande genera más inestabilidades en el hilo ocasionando un depósito muy desordenado o evitándolo.⁸⁵ Las condiciones ambientales incluyen principalmente la humedad y temperatura, demasiada humedad genera fibras con una distribución amplia de grandes diámetros. Sin embargo, esto dependerá en gran medida de las propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas que presenten las soluciones. Por otro lado, ambientes demasiado secos generan fibras muy delgadas pero quebradizas.⁸⁶

El último parámetro, y uno de los más importantes en el diseño de procesos de electrohilado, es la correcta elección del disolvente que definirá la calidad del producto obtenido. Pues tanto la temperatura de ebullición como la viscosidad tendrán un efecto en el estiramiento de la solución precursora para la formación de las fibras. Es claro que una temperatura de ebullición alta no es útil para los fines del proceso pues se evitaría la evaporación del solvente. Por otro lado, es también importante establecer que una viscosidad muy elevada en la solución termina siendo perjudicial pues el aspecto elástico que debe caracterizarle se pierde lo que

impide la formación del cono de Taylor y su consecuente elongación, ya que permite la aglomeración en el capilar o la punta de la aguja, lo que genera una especie de tapón, bloqueando por completo la inyección. Otras propiedades del disolvente como el momento dipolar son importantes para la preparación de la solución precursora pues esto define su habilidad para disolver determinado componente.

1.3.2. Impregnación húmeda

La técnica de impregnación húmeda es utilizada en la preparación de catalizadores heterogéneos debido a su simplicidad, bajo costo y baja generación de residuos. En general, este método consiste en la impregnación de un soporte con una solución del material a depositar o un precursor de éste, seguido de un proceso de secado. El producto seco es entonces tratado a través de procesos de activación, como calcinación. Ésta convierte al material precursor a la fase activa, resultando la formación de óxidos metálicos y posterior reducción de partículas metálicas. Así, el proceso de activación conlleva a la formación de nanopartículas y por lo regular tiene una gran influencia sobre el tamaño y distribución de éstas.⁸⁷

Esta técnica tiene ciertas limitantes para el depósito de oro, tal es el caso de una reducción en la actividad fotocatalítica del producto final debido a la presencia de especies provenientes de los precursores utilizados (como iones de cloruro provenientes del HAuCl_4),⁸⁸ además de la formación de partículas de oro de gran tamaño que son inactivas catalíticamente después del tratamiento térmico.

Se han realizado esfuerzos para solventar las debilidades del método de impregnación húmeda para el depósito de nanopartículas de oro, sobre todo dirigiendo las acciones hacia la eliminación de los iones cloruro. Entre éstas se incluyen la modificación de la solución precursora de HAuCl_4 explorando diversos solventes,⁸⁹ mientras que otras metodologías incluyen una segunda (doble) impregnación o lavado con especies básicas que puedan eliminar los iones cloruro mediante la formación de hidróxido de oro. Las especies básicas utilizadas son carbonato de sodio e hidróxido de amonio. Estas metodologías demuestran una

mejora respecto al método de impregnación permitiendo incluso en varios casos prescindir del paso de activación mediante calcinación.^{63,88–90}

1.4. Técnicas de caracterización

El evaluar las propiedades y características de un material sintetizado es de gran importancia en la investigación debido a que esto permite establecer parámetros que definan su aplicación potencial, así como tener un punto de comparación para establecer los beneficios que le permitan aventajar a materiales similares. Para el caso del sistema que se desea sintetizar (Au/TiO₂) cuya aplicación deseada es como fotocatalizador heterogéneo, la caracterización óptica es de vital importancia para la observación del plasmón de superficie del oro, así como la determinación de energía de brecha prohibida del TiO₂, pues estas dos propiedades son esenciales para la actividad fotocatalítica. Además, también son de importancia la morfología del catalizador y la fase cristalina (o mezcla de fases) presente, por lo que es necesario realizar un análisis morfológico (SEM) y estructural (Raman, DRX).

1.4.1. Absorción óptica por reflectancia difusa

La espectroscopía óptica es básicamente el estudio de la respuesta de un material al interactuar con radiación electromagnética, y comprende principalmente seis fenómenos, a saber: absorción, fluorescencia, fosforescencia, dispersión, emisión y quimioluminiscencia. La radiación electromagnética incluye, en adición a lo que comúnmente conocemos como luz, radiación de longitudes de onda más largas y más cortas.⁹¹

La espectroscopía de absorción se basa en la medición de la transmisión (I) o en la determinación de la absorbancia (A). La absorción de un medio es cuantificado por su coeficiente de absorción α el cual es definido como la fracción de la intensidad

de un haz incidente que es absorbida en una unidad de longitud del medio sobre el que incide la radiación. Si un haz con intensidad inicial I_0 se propaga a través de un material de longitud l y la intensidad de éste en un punto x es $I(x)$ (Figura 1.9), entonces la disminución de la intensidad del haz incidente (dI) a través de una pequeña fracción de la longitud (dl) viene dada por:

$$dI = -I(x)\alpha dl \quad (1.1)$$

Al integrar la ecuación 1.1 podemos obtener la conocida ley de Beer (ecuación 1.2), a partir de lo cual podemos determinar los valores de absorbancia definida como el logaritmo del inverso de la transmitancia (ecuación 1.3).⁹²

$$\frac{I(l)}{I_0} = T = e^{-\alpha l} \quad (1.2)$$

$$A = -\log_{10} \frac{I(l)}{I_0} = -\log_{10} T = 0.434\alpha l \quad (1.3)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente, $I(l)$ la intensidad del haz transmitido y T el valor de la transmitancia.

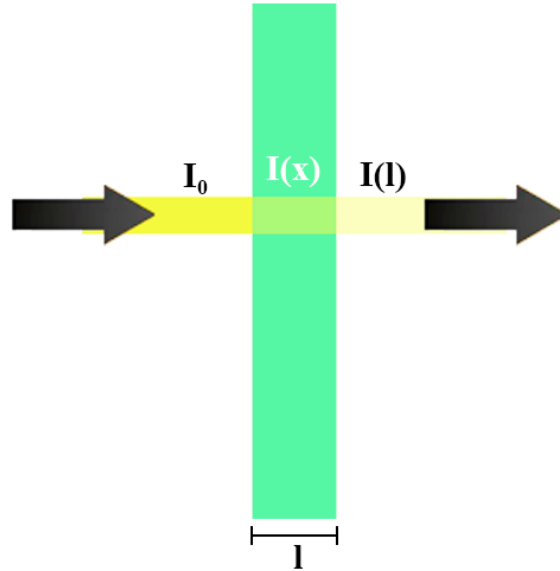


Figura 1.9. a) Cambio de la intensidad de un haz incidente (I_0) a lo largo de un material con espesor l en un punto x ($I(x)$) y al ser transmitido ($I(l)$).

Por otro lado, a partir del espectro de transmisión obtenido en el espectrofotómetro es posible determinar la energía de brecha prohibida (E_g) del material. El coeficiente de absorción (α) es un parámetro que brinda información de la capacidad de absorción del medio, también se emplea para estimar la E_g de semiconductores y aislantes. El método de análisis propuesto por Tauc emplea la información del espectro de absorción óptica, que puede ser graficada respecto a la energía del fotón incidente.⁹³ Al respecto, se ha demostrado que existe una relación entre α y la diferencia entre la energía del fotón incidente ($h\nu$) y la E_g del material de estudio, de acuerdo a la siguiente ecuación.^{94,95}

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C_1(h\nu - E_g) \quad (1.4)$$

C_1 es una constante de proporcionalidad y n determina el tipo de transición electrónica que presenta el material, es decir, de acuerdo a su estructura de bandas toma valores de 1/2, 3/2, 2 y 3 para transiciones directas permitidas, prohibidas directas, permitidas indirectas y prohibidas indirectas, respectivamente. El

procedimiento básico para un análisis de Tauc es determinar el espectro de absorbanza (o transmitancia) para la muestra de interés en un rango de energías dentro del que se encuentre la E_g esperada. Obteniendo el valor de α podemos graficar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$ y finalmente se ajusta una recta a la región lineal de la gráfica, y la intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la E_g .

El calcular la absorción a partir de la reflexión y la transmisión supone propagación unidireccional de la luz por el medio material iluminado. Esta suposición sólo es válida para materiales en los que la rugosidad de las interfaces de la película es pequeña comparada con la longitud de onda de la luz incidente, y cuando la morfología interna de las partículas es homogénea. Sin embargo, existen materiales cuya estructura no es homogénea, como las pinturas que contienen pigmentos pequeños que absorben la luz solar, los suelos o los polvos. En el caso de polvos de partículas orientadas aleatoriamente, parte de la radiación incidente es reflejada en todos los ángulos dentro del hemisferio de procedencia de la luz. El fenómeno resultante de la reflexión, refracción, difracción y absorción por partículas orientadas en todas direcciones es llamada reflexión difusa, en contraste con la reflexión especular (Figura 1.10).⁹⁶ En la figura 1.10 b se observa como la superficie de las partículas en un polvo pueden reflejar la radiación incidente (I) de forma especular con una intensidad del haz reflejado R , pero además de esto, una fracción de la radiación es transmitida en el material, sufriendo en el camino una serie de procesos de reflexión, absorción, y dispersión para ser emitida finalmente con una intensidad J , que es la intensidad de la llamada reflectancia difusa.

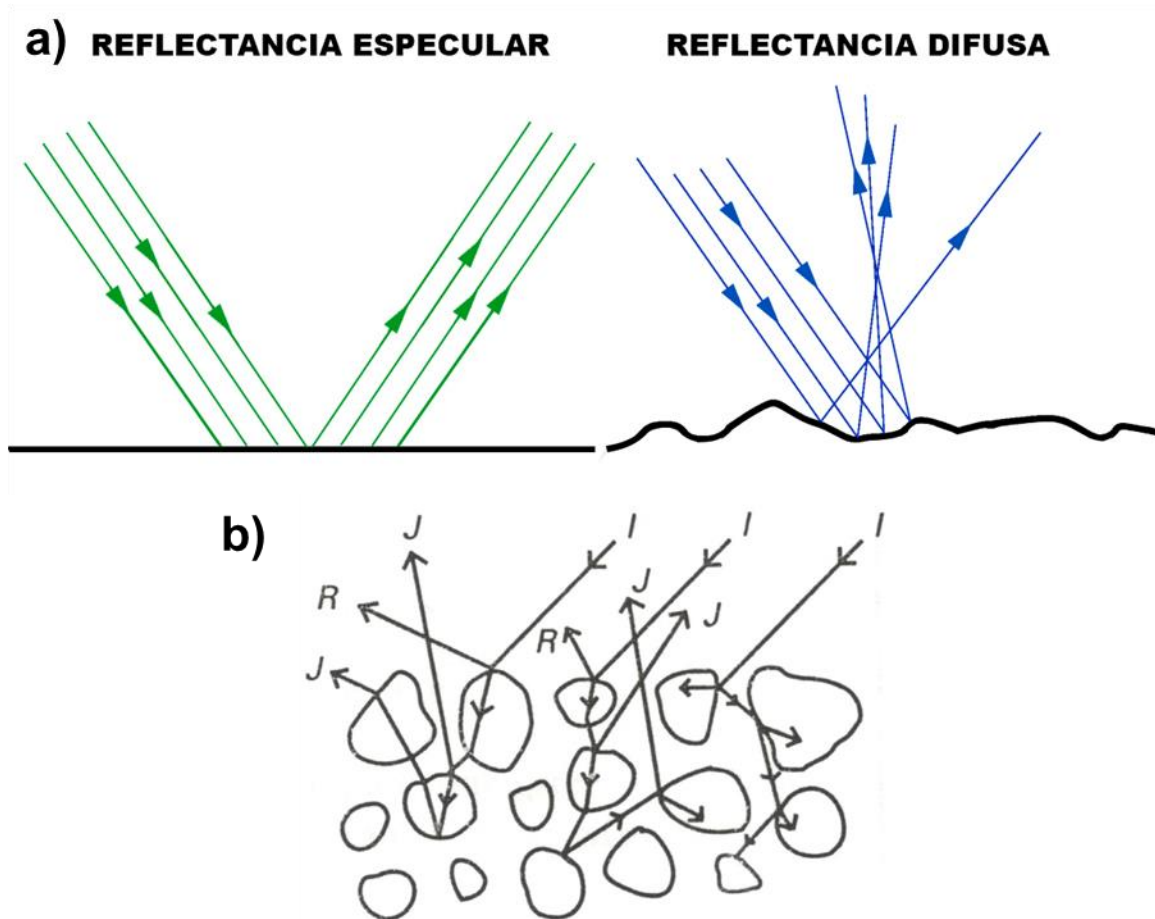


Figura 1.10. a) Esquema ilustrativo de los tipos de reflectancia (especular y difusa). b) Difusión de la luz en un polvo con partículas orientadas aleatoriamente.⁹⁷

Con la finalidad de entender el fenómeno de reflexión difusa la teoría de Kubelka-Munk asume que una capa plana-paralela de espesor X es capaz de dispersar y absorber radiación que viaja en la dirección $-x$ con un flujo de radiación difusa monocromática I (Figura 1.11).

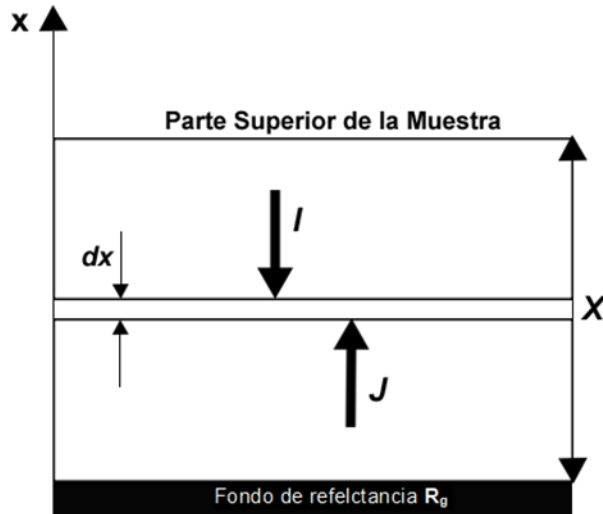


Figura 1.11. a) Diagrama de sección transversal de una capa de polvos propuesto por Kubelka y Munk.⁹⁸

En este modelo el espesor de la capa del material es considerablemente mayor a X y puede ser dividida en capas infinitas de espesor dx . Los flujos de radiación difusa en las direcciones negativas y positivas de x son designados con I y J respectivamente. Si al pasar a través de dx , I decrece una cantidad $KIdx$ por absorción y aumenta en $SIdx$ por dispersión, y si se aplica un razonamiento similar para el flujo J , entonces se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales.⁹⁶

$$\frac{-dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (1.5)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (1.6)$$

Donde K y S son los coeficientes de absorción y dispersión de Kubelka-Munk respectivamente, estas propiedades son inherentes de cada material. La solución general de este sistema de ecuaciones nos lleva a:

$$R = \frac{1 - R_g[a - b \coth(bSX)]}{a - R_g + b \coth(bSX)} \quad (1.7)$$

Donde R es la reflectancia de la capa sobre un fondo de reflectancia R_g , $a = 1 + K/S$ y $b = (a^2 - 1)^{1/2}$. La reflectancia, siendo la cantidad base que describe el fenómeno de reflexión en un material, puede ser obtenida mediante mediciones en espectrofotómetros. En muchos casos, las medidas de reflectancia difusa son hechas en capas lo suficientemente gruesas para asegurar que un incremento adicional no tendrá impacto en el valor de la reflectancia. Bajo estas condiciones la reflectancia R está dada por R_∞ y la ecuación 1.7 se convierte en la ecuación 1.8.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (1.8)$$

Donde $F(R_\infty)$ es conocida como la función de reemisión de Kubelka-Munk (K-M) y es proporcional a la absorbancia en un espectro de transmisión y R_∞ es la reflectancia absoluta de la muestra.^{97,99}

Análogamente a la metodología de Tauc es posible obtener el valor de E_g para materiales en forma de polvo haciendo uso de la información brindada por Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS por sus siglas en inglés). Esto último se realiza considerando que cuando un material dispersa la luz de manera perfectamente difusa (o cuando es iluminada a un ángulo de incidencia de 60°), el coeficiente de absorción de K-M es igual a 2α ($K = 2\alpha$). En este caso y si el

coeficiente de dispersión de K-M es constante en todo el intervalo de longitudes de onda, la ecuación 4 puede ser modificada y expresarse en términos de la función de reemisión (ecuación 1.9).

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/n} = C_2(hv - Eg) \quad (1.9)$$

De esta forma graficando $[F(R_{\infty})hv]^{1/n}$ vs hv el valor de Eg puede ser calculado para muestras en polvo⁹⁹.

1.4.2. Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El componente principal en un espectroscopio de infrarrojo por transformada de Fourier es un interferómetro, en la figura 1.12 se muestra un diagrama simple de un interferómetro de Michelson, que consiste (a grandes rasgos) en dos espejos, uno movable y otro fijo, así como un desdoblador de haz donde un haz monocromático es parcialmente reflejado y parcialmente transmitido. Después de la reflexión en el espejo movable, los dos haces se recombinan de nuevo en el desdoblador. El retardo δ es la diferencia de recorrido entre los haces que viajan a los espejos. Cuando $\delta = 0$, los dos haces están perfectamente en fase e interfieren constructivamente, por otra parte cuando $\delta = \lambda/2$ los dos haces están fuera de fase y, por lo tanto, interfieren destructivamente. Si el espejo se mueve a una velocidad constante, la señal en el detector variará sinusoidalmente. Como resultado, la intensidad antes del interferómetro es constante y se vuelve sinusoidal al salir de éste.⁹⁷

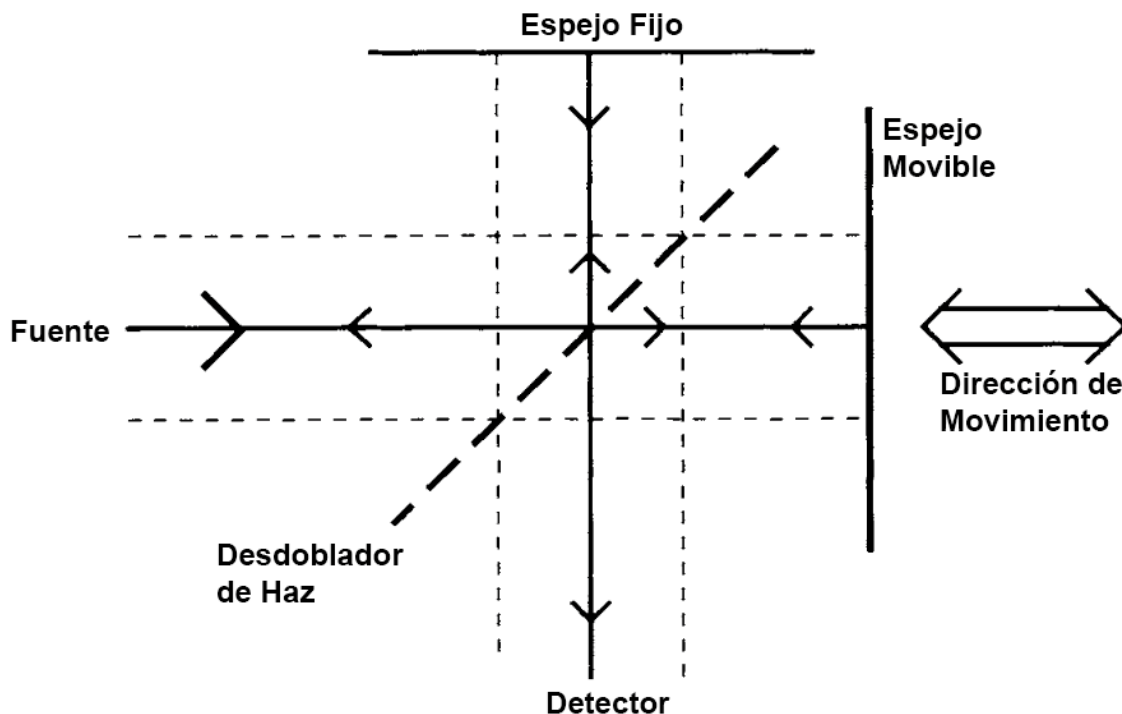


Figura 1.12. a) Diagrama simplificado de un interferómetro de Michelson.⁹⁷

La técnica de FTIR permite la obtención de información estructural ya que está basada en los modos de vibración de una molécula. La radiación infrarroja (IR) se divide en tres regiones: IR lejano ($30 - 400 \text{ cm}^{-1}$), IR medio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e IR cercano ($4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$). Cuando una muestra es irradiada con una fuente de IR, la absorción de energía por ésta es el resultado de transiciones entre los niveles moleculares de energía vibracional y rotacional, estas transiciones son muy sensibles a los detalles de la estructura molecular y produce espectros únicos, útiles para la identificación de, principalmente, compuestos orgánicos.¹⁰⁰

1.4.3. Espectroscopía Raman

Un espectro Raman es obtenido al irradiar una muestra con un láser de radiación monocromática en el ultravioleta, visible o cercano infrarrojo. Durante la irradiación, el espectro de la radiación dispersada es medido a un ángulo específico (típicamente 90°) con un espectrómetro adecuado. La mayor parte de la luz

dispersada es de la misma longitud de onda que la radiación incidente, esto es conocido como dispersión Rayleigh. Mientras tanto otra parte de la luz es dispersada a diferente longitud de onda, este fenómeno es conocido como dispersión Raman. La diferencia de energías entre la energía de la luz incidente y la generada por la dispersión Raman recibe el nombre de desplazamiento Raman. Esta diferencia está asociada a vibraciones de la red cristalina o modos de vibración de una molécula. En la figura 1.13 se representa un modelo de los estados de energía involucrados cuando una muestra es irradiada con una energía $h\nu_{ex}$. Debido a que la longitud de onda de la radiación con la que se excita el material se encuentra lejos de una banda de absorción, la excitación puede ser considerada como la generación de un estado virtual del nivel de energía j representado por una línea punteada en la figura 1.13 a. Una molécula en el estado vibracional base ($\nu = 0$) puede absorber un fotón de energía $h\nu_{ex}$ y reemitir un fotón de energía $h(\nu_{ex} - \nu_\nu)$. Cuando la radiación dispersada es de una frecuencia menor respecto a la frecuencia de excitación, la dispersión es llamada dispersión Stokes. Por otra parte, la radiación dispersada con una frecuencia mayor a la frecuencia de excitación genera el fenómeno de dispersión anti-Stokes (a la derecha de la Figura 1.13 a). Cuando se grafica la intensidad de las líneas vs la frecuencia del desplazamiento Raman se obtiene el espectro Raman (Fig. 1.13 b). La información contenida en este espectro puede permitir la determinación de la estructura química de materiales. Esta técnica es complementaria a la espectroscopía infrarroja.¹⁰¹

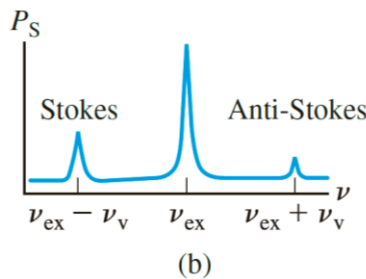
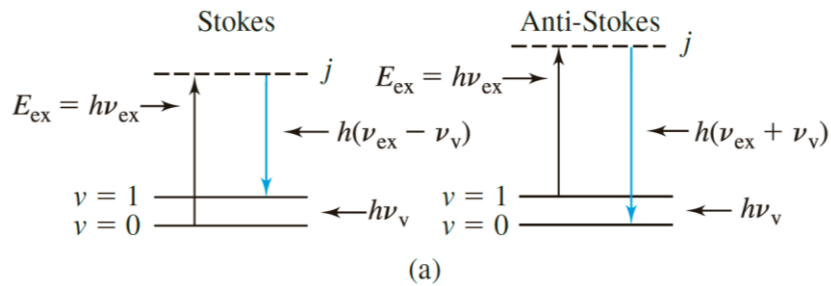


Figura 1.13. a) Dispersión Stokes y anti-Stokes. b) Espectro Raman simplificado con las señales de Stokes y anti-Stokes simétricas presentes.¹⁰¹

1.4.4. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos-X ha actuado como piedra angular en el desarrollo de la ciencia del estado sólido y en el entendimiento del enlace químico. La difracción de rayos-X en polvos (conocida también como difracción de polvos) para la caracterización de policristales juega un papel crítico en la investigación y desarrollo de materiales debido a que la mayoría de muestras no se encuentran disponibles como monocristal y su obtención puede ser difícil. Entre las aplicaciones de esta técnica podemos mencionar las siguientes: Identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes, análisis cuantitativo de las concentraciones de cada fase presente en un policristal, determinación del estrés residual y aplicado midiendo la tensión presente en los cristalitos que conforman al material, determinación de aspectos de la microestructura de un material, incluyendo el tamaño de cristalito y densidad de defectos.¹⁰²

Los rayos-X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda muy cortas (en el orden de 0.1 nm). La difracción de los rayos-X se basa en el fenómeno de

interferencia de ondas. Dos ondas con la misma longitud de onda λ y que viajan en la misma dirección pueden superponerse o cancelarse entre sí. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda$ (con n un número entero) las ondas se encuentran en fase y ocurre interferencia constructiva entre ellas. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda/2$, las ondas están completamente fuera de fase y se observa una interferencia destructiva. Cuando los rayos inciden sobre un sólido cristalino éstos serán difractados por los planos cristalográficos (Figura 1.14). Dos ondas incidentes en fase (haz 1 y haz 2), son reflejadas por dos planos cristalinos (A y B). Las ondas reflejadas no estarán en fase excepto cuando se satisfaga la ley de Bragg (ecuación 1.10), la cual puede ser obtenida al calcular la diferencia de camino entre los dos haces, esta diferencia depende del ángulo de incidencia (θ) y del espaciamiento interplanar (d). Con la finalidad de mantener los haces en fase, su diferencia de camino ($SQ + QT = 2d \text{ sen}\theta$) debe ser igual a la longitud de onda o un múltiplo de ésta ($n\lambda$).¹⁰³

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \tag{1.10}$$

A partir de la información obtenida del espaciamiento entre planos atómicos de un cristal cuando se detecta interferencia constructiva a un ángulo dado podemos determinar la estructura cristalina de un material.

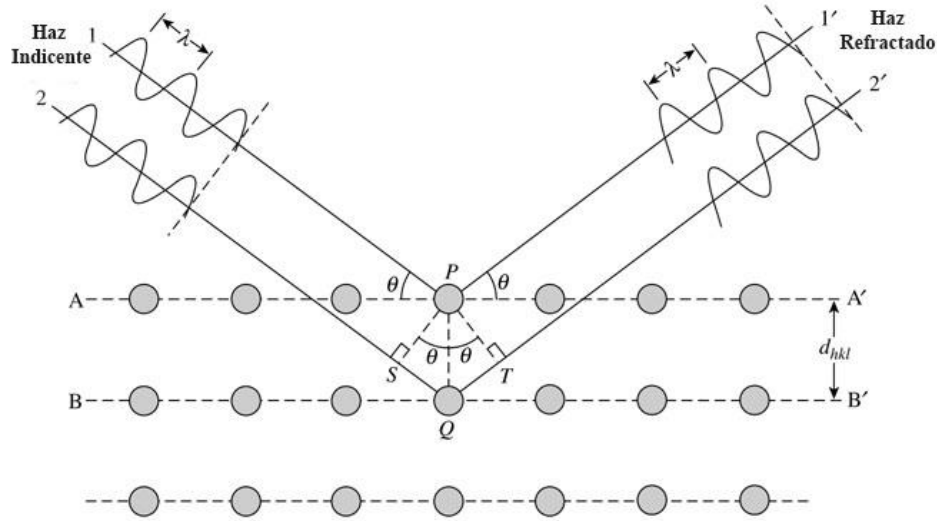


Figura 1.14. Difracción de Bragg por planos cristalinios. La diferencia de camino entre ambos haces es $SQ + QT = 2PQ \text{ sen}\theta$.¹⁰⁴

1.4.4.1. Análisis por Refinamiento Rietveld

En el método Rietveld un patrón de difracción de polvos calculado y uno observado son comparados y la diferencia se usa para refinar las coordenadas atómicas del modelo estructural. De acuerdo a Rietveld el patrón observado puede ser refinado minimizando el Residuo S por un proceso de mínimos cuadrados (Ec. 1.11).

$$S = \sum w_i |y_{obs} - y_{cal}|^2 \quad (1.11)$$

Donde w_i está dada por la ecuación 1.12:

$$(w_i)^{-1} = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad (1.12)$$

Donde σ_{ip}^2 y σ_{ib}^2 son las desviaciones estándar asociadas a la intensidad de los picos y al background (fondo) respectivamente.

Por otra parte, la intensidad calculada (y_{cal}) en un punto x_i es dada por la siguiente ecuación:

$$y_{cal}(x_i) = s \sum_k m_k (Lp)_k |F_k|^2 P_k \Phi(x_i - x_k) + b(x_i) \quad (1.13)$$

Donde s es un factor de escala, m_k es la multiplicidad de la reflexión y P_k es una función que debe ser modificada de acuerdo a la orientación preferencial de los cristalitas, $(Lp)_k$ es el factor de polarización lorentziano para la reflexión k y F_k el factor de estructura. Existen dos grupos de parámetros a refinar, los cuales provienen del modelo estructural (coordenadas atómicas: x_i , y_i , y z_i , parámetros de desplazamiento atómico, dimensiones de la celda unitaria) y del instrumento (factores de forma, FWHM, orientación preferencial, configuración del instrumento, etc.).^{105,106}

Una extensión del método de refinamiento Rietveld es el análisis cuantitativo pues existe una relación entre los factores de escala individuales determinados en éste y las fracciones en peso de las diferentes fases presentes en una mezcla, dada por la ecuación 1.14

$$W_i = s_i (ZMV)_i / \sum_j s_j (ZMV)_j \quad (1.14)$$

Donde s_i , Z_i , M_i y V_i son, respectivamente, el factor de escala, el número de moléculas por celda unitaria, la masa molecular y el volumen de la celda unitaria del componente i , mientras que la suma es sobre todas las fases presentes. Un requerimiento de este método es que las estructuras cristalinas de cada componente sean conocidas.¹⁰⁵

Existen programas computacionales que permiten hacer el refinamiento de forma automática y recursiva mediante la aplicación de diferentes técnicas de análisis.

1.4.4.1.1. Criterios de Ajuste Para el Refinamiento

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican el avance del mismo y ayudan a decidir la validez del modelo propuesto para juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y determinar en qué momento se debe detener el refinamiento. Los criterios de ajuste más utilizados son el residuo de patrón pesado (R_{wp}) y el valor esperado (R_{exp}).¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

El valor de R_{wp} se define en la ecuación 1.15, y debido a que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada, este parámetro muestra el progreso del refinamiento.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i |y_{obs} - y_{cal}|^2}{\sum w_i (y_{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

El valor de R_{exp} refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos) y se obtiene con la ecuación 1.16 donde N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar.

$$R_{wp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (1.16)$$

1.4.4.2. Estimación del tamaño del cristalito (Ecuación de Scherrer)

Es conocido que utilizando el pico de mayor intensidad del difractograma experimental de un material, se puede obtener el tamaño aproximado del grano cristalino mediante la ecuación de Scherrer. La cual se muestra en la ecuación 1.17, donde D es el tamaño del cristal, λ , la longitud de onda de rayos-X utilizada en el experimento, θ y β son la posición (grados) y la anchura media (en radianes) del pico principal, respectivamente.¹⁰⁸

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cdot \cos\theta)} \quad (1.17)$$

1.4.5. Microscopía electrónica de Barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite la caracterización de la superficie de diferentes materiales. Una importante característica pero no necesaria de la muestra a analizar es que sea conductora para obtener una buena interacción con los electrones que inciden sobre ella, sin embargo, muestras con una alta resistividad pueden ser analizadas colocando recubrimientos metálicos sobre ellas o usando un microscopio electrónico de barrido de emisión por campo (FE-SEM) a bajas amplificaciones o voltajes o sobre muestras no compactadas. La técnica de SEM involucra, a grandes rasgos, un haz de electrones finamente colimado, el cual es enfocado sobre una sonda que barre (escanea) la superficie del material. En la figura 1.15 se muestran los componentes típicos de un microscopio de barrido electrónico que incluyen el cañón de electrones (compuesto por una fuente de electrones, típicamente un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano, y un ánodo), lentes electromagnéticas que enfocan el haz de electrones, una cámara de vacío donde se coloca la plataforma de la muestra y

una colección de detectores para recolectar las señales.¹⁰⁹ La interacción de los electrones con la muestra genera diversos efectos, en la figura 1.16. se presentan algunas de las señales que pueden ser utilizadas para obtener diferente información de la muestra.

La medición precisa de la topografía de la superficie de una muestra con una resolución espacial de hasta 1 nm es una de las funciones principales de un microscopio de barrido electrónico. Imágenes con alta resolución topográfica son logradas mediante el uso de electrones secundarios los cuales son generados por mecanismos de dispersión inelástica en la superficie del material analizado. El número de electrones secundarios que se emiten de la muestra dependen del ángulo de incidencia del haz sobre la superficie y de la forma de la superficie local. Regiones con ángulos pronunciados tal como pendientes, crestas, cúmulos entre otras, exhiben un incremento en la emisión de electrones secundarios y se traducen en zonas brillantes en una imagen obtenida con este tipo de señal. Este efecto, llamado efecto de borde, indica que cambios abruptos en la superficie son delineados por líneas brillantes haciendo que las imágenes de electrones secundarios muestren una calidad 3D.

Electrones primarios pueden ser retrodispersados (dispersados elásticamente) por la interacción electrostática entre el núcleo de los átomos de la muestra y los electrones de la fuente. El poder de repulsión de un núcleo es proporcional a su carga positiva y ésta es determinada por el número de protones (número atómico Z de cada elemento), entonces elementos más pesados (Z grande) generan más electrones retrodispersados que elementos ligeros (Z pequeño). Entonces en imágenes generadas por electrones retrodispersados, el contraste variará debido a diferencias en la composición química además de contrastes topográficos. Esto hace a la técnica útil para el análisis químico de una superficie en conjunto con su análisis morfológico.

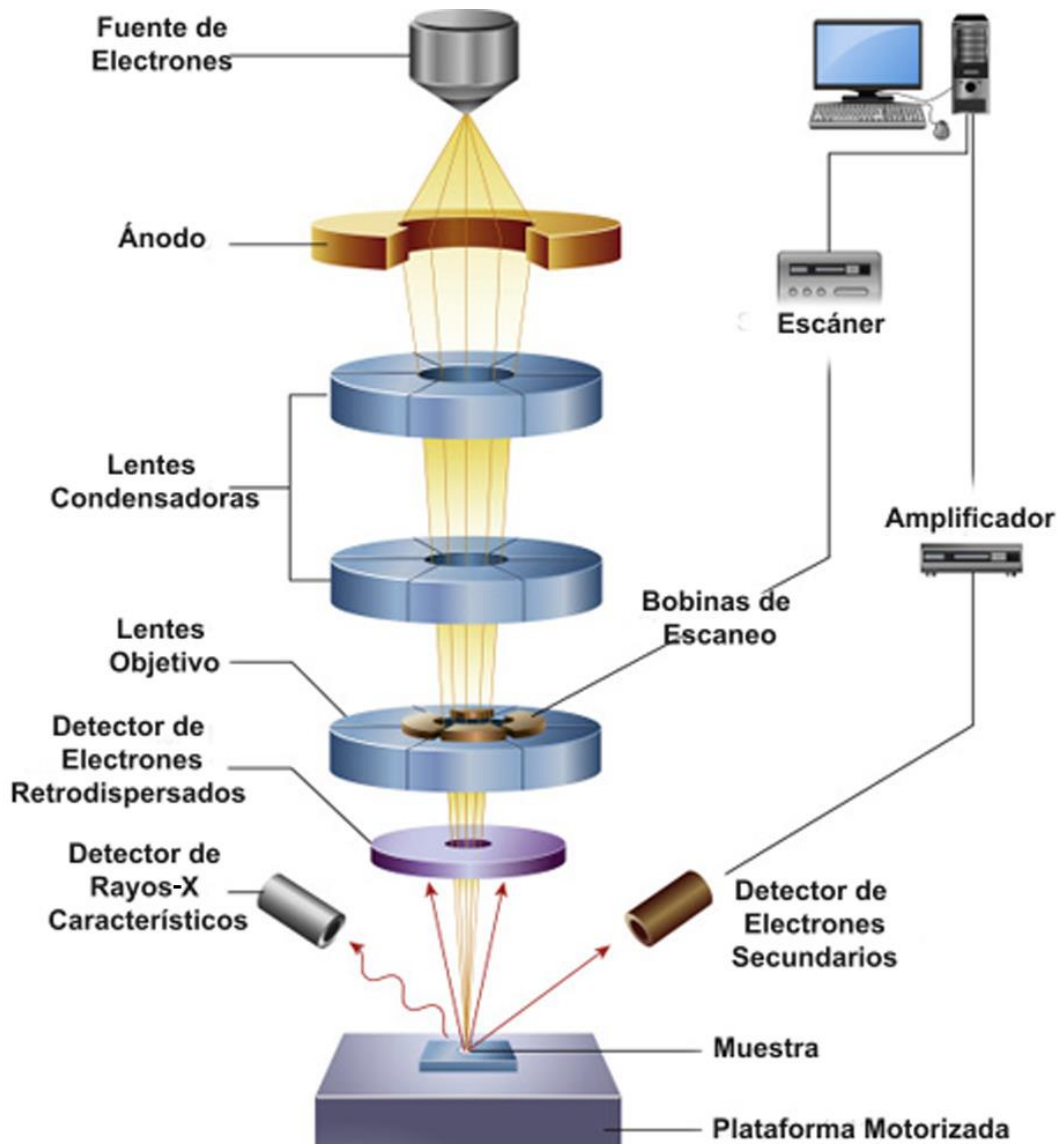


Figura 1.15. Elementos básicos en un microscopio de barrido electrónico.¹⁰⁹

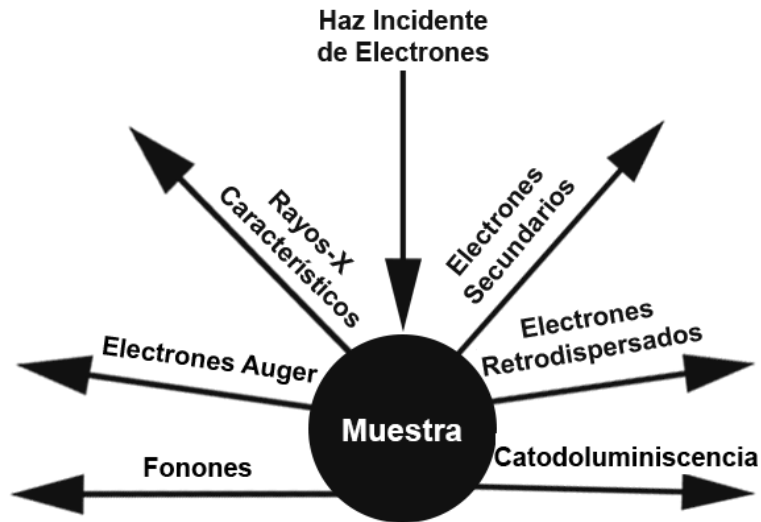


Figura 1.16. Fenómenos generados por la interacción de electrones primarios con la muestra.¹⁰⁹

1.4.6. Espectroscopía de Energía dispersiva de Rayos-X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X es una técnica de análisis de composición atómica no destructiva, que se basa en el hecho de que todos los materiales generan rayos-X característicos bajo el bombardeo con electrones. Los rayos-X característicos son generados por transiciones electrónicas dentro de los átomos de la muestra en un mecanismo que se resume en la figura 1.17 El bombardeo de electrones o rayos-X altamente energéticos sobre el material genera que éstos golpeen electrones de capas interiores de sus átomos, estos electrones son eyectados al ser excitados con la energía transmitida, después de lo cual otro electrón de capas más externas cae en la vacancia generada y entonces se emite un rayo-X característico con una energía igual a la diferencia energética entre los niveles involucrados en la transición.

Los rayos-X característicos son recolectados al enfocar un haz de electrones sobre la especie a analizar (normalmente en un evento complementario en mediciones de SEM) y se hace un conteo de la cantidad de éstos que llegan al detector con diferentes energías. Los rayos-X característicos representan la huella dactilar de

cada elemento pues sus transiciones posibles están bien definidas debido a su estructura atómica particular y para una determinación de la composición se hace uso de estándares.^{109,110}

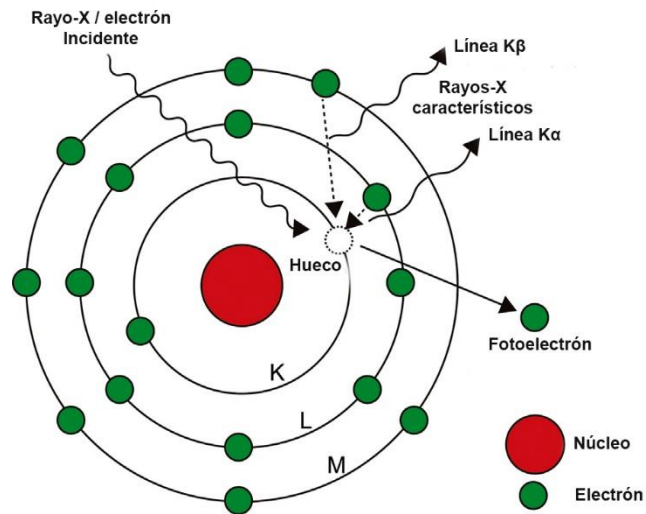


Figura 1.17. Mecanismo de generación de rayos-X característicos.¹¹¹

Capítulo 2

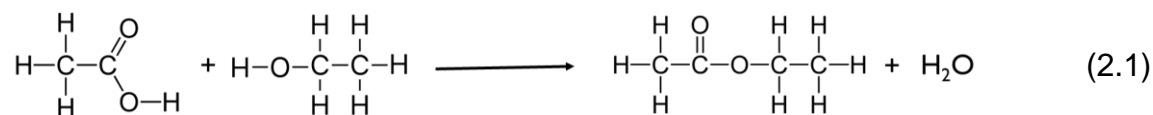
Metodología y Caracterización Experimental

2.1. Síntesis y Caracterización de Nanofibras de TiO₂

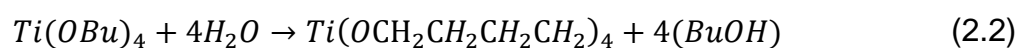
La síntesis de nanofibras de dióxido de titanio se llevó a cabo por la técnica de electrohilado, siendo el primer paso de ésta la preparación de la solución viscoelástica precursora. Así, primero se mezclaron 1.75 ml de etanol anhidro (CH₃CH₂OH, Sigma – Aldrich, ≤ 99.5%) y 0.7 ml de ácido acético (CH₃CO₂H, Sigma – Aldrich, ≤ 99.9%), a esta solución se agregó 0.1 g de polivinilpirrolidona (PVP, [C₆H₉NO]_n Sigma – Aldrich, P.M.≈ 1,300,000) que es el material polimérico que permite el estiramiento uniaxial para la obtención de hilos/fibras. Esta mezcla se mantuvo en agitación por aproximadamente 15 min con el objetivo de disolver el PVP, al final se agregaron 1.05 ml de butóxido de titanio (Ti(OBu)₄, Bu= CH₂CH₂CH₂CH₃), Sigma – Aldrich, 97% y se agitó durante 10 min para homogenizar la solución precursora. La relación molar entre los precursores es la siguiente: Ti(OBu)₄ : C₂H₆O : CH₃COOH : (C₆H₉NO)_n = 1:10:4:0:3.

La solución precursora se transfirió a una jeringa de 3 ml (21G x 32 mm marca BD plastipak), la cual se colocó en la bomba de infusión modelo KDS – 100 del sistema de electrohilado (Fig. 2.1) para llevar a cabo la inyección a una velocidad de 0.3 ml/h. Entre la punta de la jeringa y el colector sobre el que se depositaron las fibras se estableció una distancia de separación de 15 cm y entre estos dos puntos se aplicó un voltaje de 15 kV de tal forma que se generó un campo eléctrico de 1 kV/cm.

Con los precursores utilizados la formación de TiO₂ puede producirse en tres etapas. En la primera ocurre una reacción de esterificación donde el ácido acético reacciona con el etanol formando un éster y agua (ecuación 2.1).



La segunda consiste en la hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ donde se forma hidróxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) y butanol (BuOH) (ecuación 2.2), y en la tercera el $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se condensa para formar una red amorfa de TiO_2 hidratada (ecuación 2.3).



La ventaja de usar una reacción de esterificación para la obtención de moléculas de agua “in situ” proviene del hecho de que el proceso de hidrólisis es más controlado y lento produciendo un material más homogéneo respecto al método tradicional donde la hidrólisis de alcóxidos de titanio (como el butóxido) usados como precursores de dióxido de titanio es muy rápida y propicia la precipitación del material y la formación de partículas y tamaños de grano grandes que afectan las propiedades fotoactivas del material.^{112–114}

Se utilizaron dos temperaturas de calcinación (450 y 500 °C) para observar el efecto de éstas en la cristalización de fibras de TiO_2 , esperando favorecer la fase anatasa. La calcinación serviría además para eliminar los precursores residuales y el material polimérico (PVP), ya que se ha reportado que la descomposición térmica del polímero se encuentra entre 380 y 430 °C.¹¹⁵ Así, una vez obtenido el material amorfo sobre el plato colector, el material se calcinó a 450 o bien a 500 °C durante 3 h en un horno tubular con flujo de aire (6 ml/s). La morfología de fibras se mostrará más adelante en los resultados de la caracterización con microscopía de barrido electrónico.

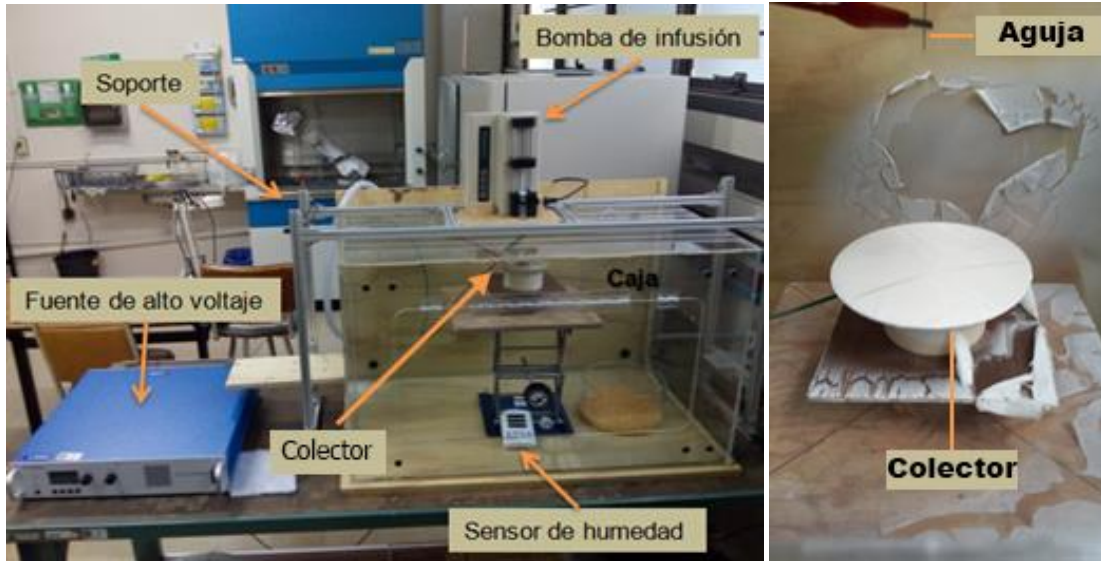


Figura 2.1. Componentes del sistema utilizado para la síntesis de nanofibras por la técnica de electrohilado. Ubicado en el laboratorio de Evaporación y Preparación de Muestras IFUAP.

2.1.1. Caracterización por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Infrarrojo por Transformada de Fourier.

Para determinar el efecto de la calcinación en la eliminación de los materiales precursores y en la formación del TiO_2 se realizó un análisis de reflectancia difusa en infrarrojo por transformada de Fourier (DR-FTIR, por sus siglas en inglés) al material electrohilado antes y después de ser calcinado. Para este fin se prepararon las muestras (material sin calcinar, calcinado y PVP) mezclándolas en un mortero de ágata con un material inactivo en la región del IR, en este caso bromuro de potasio (KBr), en una relación en peso de 1:3 para poder llenar el portamuestra. Posteriormente cada muestra se analizó en el intervalo del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo medio ($400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) en un espectrofotómetro FT-IR Bruker modelo Equinox 55 (Fig. 2.2 a), equipado con una esfera integradora (Fig. 2.2 b) para el análisis de polvos por reflectancia difusa.

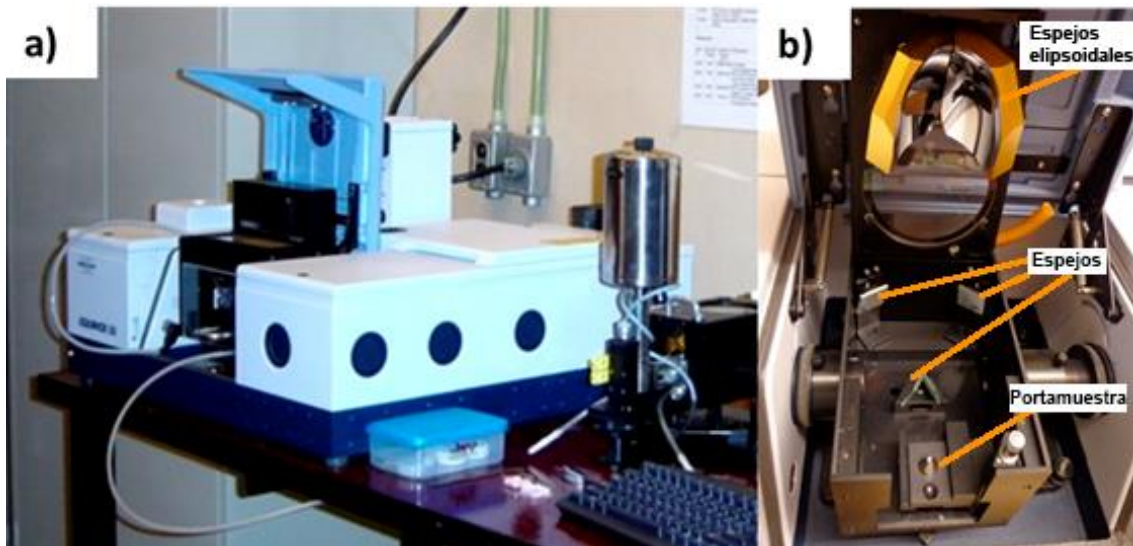


Figura 2.2. a) Espectrofotómetro Bruker Equinox 55, del IFUAP. b) Accesorio tipo mantis para medición de reflectancia difusa. Ubicados en el laboratorio de fotoluminiscencia e infrarrojo del IFUAP.

2.1.2. Caracterización de Fibras por Difracción de Rayos-X

El estudio de las propiedades estructurales se llevó a cabo por difracción de rayos-X, por lo que se tomaron muestras representativas de las fibras obtenidas con diferentes temperaturas de calcinación. Posteriormente fueron trituradas en un mortero de ágata durante aproximadamente 30 min. El polvo recuperado fue pesado con el objetivo de analizar la misma cantidad (en peso) de cada muestra. Las mediciones se realizaron con un difractómetro Panalytical – Empyrean para análisis de polvos (Fig. 2.3), con una fuente de radiación Cu – K α (1.5406 Å), un tamaño y tiempo de paso de 0.0167° y 4.5 s, respectivamente, y un intervalo angular 2 θ de 10 a 80°. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con las fichas PDF-021-1272, PDF-021-1276 y PDF-016-617 para anatasa, rutilo y brookita, respectivamente.



Figura 2.3. Difractómetro Panalytical – Empryean para análisis de polvos. Ubicado en el laboratorio de difracción de Rayos-X del IFUAP.

2.1.3. Caracterización de Fibras por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión por Campo (FE-SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)

Se sintetizó un lote de tres muestras con las condiciones descritas al inicio de este capítulo a fin de evaluar la reproducibilidad de la metodología. Se tomó una pequeña hoja de cada ejemplar de material calcinado y se sujetó con cinta de carbono a un porta muestras (Fig. 2.4 a) para ser introducido a un microscopio electrónico de barrido de emisión por campo marca JEOL modelo JSM-7800F (Fig. 2.4 b) y llevar a cabo su respectiva caracterización morfológica mediante la obtención de imágenes. El microscopio utilizado permitió también analizar la composición química gracias a que tiene acoplado un detector de energía dispersada de rayos-X marca Oxford Instruments modelo X-Max (Figura 2.4 c).

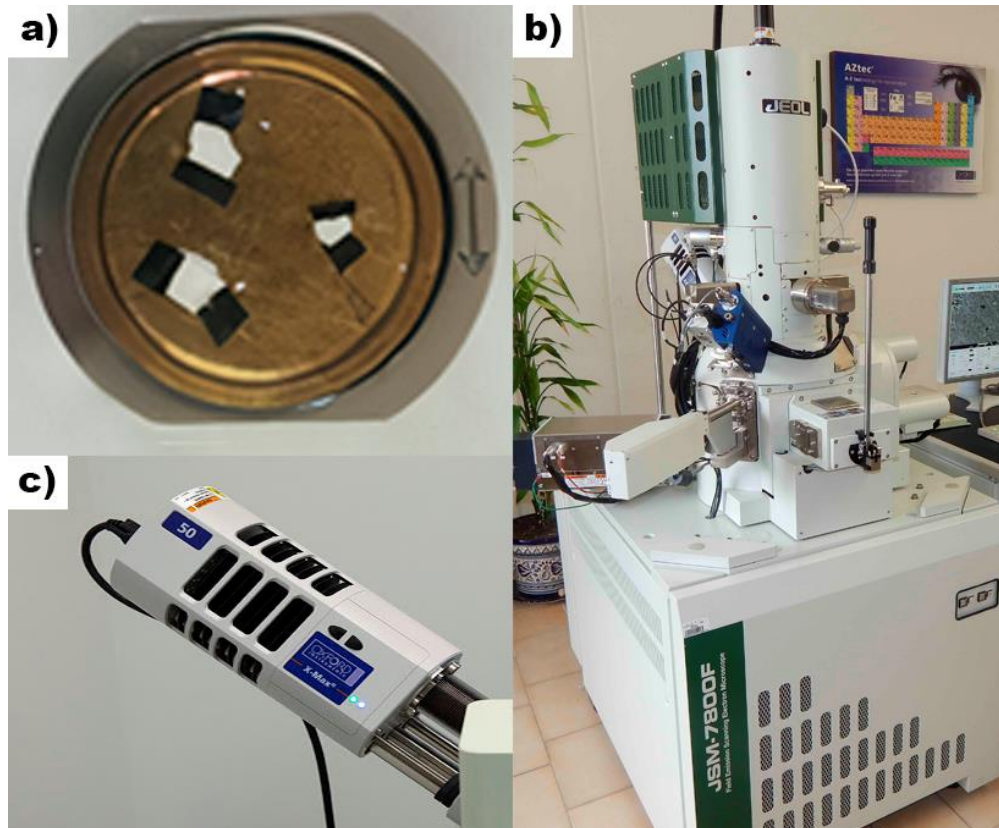


Figura 2.4. a) Porta muestras con diferentes muestras de fibras. b) Microscopio JEOL modelo JSM-7800F, c) detector de energía dispersada de rayos-X Oxford Instruments X-Max. Ubicados en el laboratorio de análisis de superficies del IFUAP

Se obtuvieron imágenes de las fibras a diferentes ampliaciones con señal de electrones secundarios y un voltaje de aceleración de 15 kV para observar su morfología. Si bien las imágenes obtenidas inicialmente permiten observar las fibras y sus respectivos diámetros, éstas brindan información escasa respecto a su topografía debido a que a ampliaciones iguales o superiores a 100,000x la imagen de las fibras empieza a sufrir distorsiones. Este comportamiento es atribuido a que al incidir electrones con un voltaje de aceleración alto (15 kV) sobre nuestro material compactado, el cual presenta un valor de resistividad relativamente alto,^{116,117} se genera un efecto de acumulación de carga. Para solucionar el problema, una pequeña cantidad de fibras fueron trituradas y dispersadas en etanol con ayuda de una cubeta de ultrasonido. Posteriormente, una gota de la suspensión se colocó sobre una rejilla de cobre con ventanas de carbono, lo cual permitió además la obtención de imágenes con electrones transmitidos.

El análisis de composición se realizó midiendo el EDS en diferentes zonas de las fibras electrohiladas para generar un muestreo que permitiera evaluar la homogeneidad de las mismas. Estas medidas se hicieron a ampliaciones de 2,000x con un voltaje de aceleración del haz primario de 15 kV.

2.1.4. Caracterización de Fibras por Espectroscopía Micro – Raman

Se obtuvieron espectros Raman de las fibras en un espectrofotómetro micro – Raman marca Horiba Jobin Yvon modelo Lab Ram HR (Fig. 2.5), el cual tiene acoplado un microscopio óptico con objetivos de 10, 50 y 100x, que permiten alcanzar una resolución espectral de 0.5 cm^{-1} y analizar un área circular de muestra de hasta $6\text{ }\mu\text{m}$ de radio. Además, utiliza como fuente de excitación un láser de He – Ne (632.8 nm).

Antes de realizar las mediciones se calibró el equipo tomando como referencia la posición de la línea principal de silicio monocristalino (521 cm^{-1}). Un pequeño volumen de las fibras se colocó entre dos placas de vidrio para compactar y distribuir el material antes de ser colocado sobre la platina del microscopio. Se utilizó el objetivo de 50x de forma que se exploró un área de análisis de $4\text{ }\mu\text{m}$ de radio. Para evitar dañar a las muestras los espectros fueron obtenidos con exposición al láser de 2 s de tiempo de adquisición y 5 ciclos. El intervalo utilizado para el análisis fue de $100\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$, el cual cubre la región donde se esperan las líneas Raman del TiO_2 .

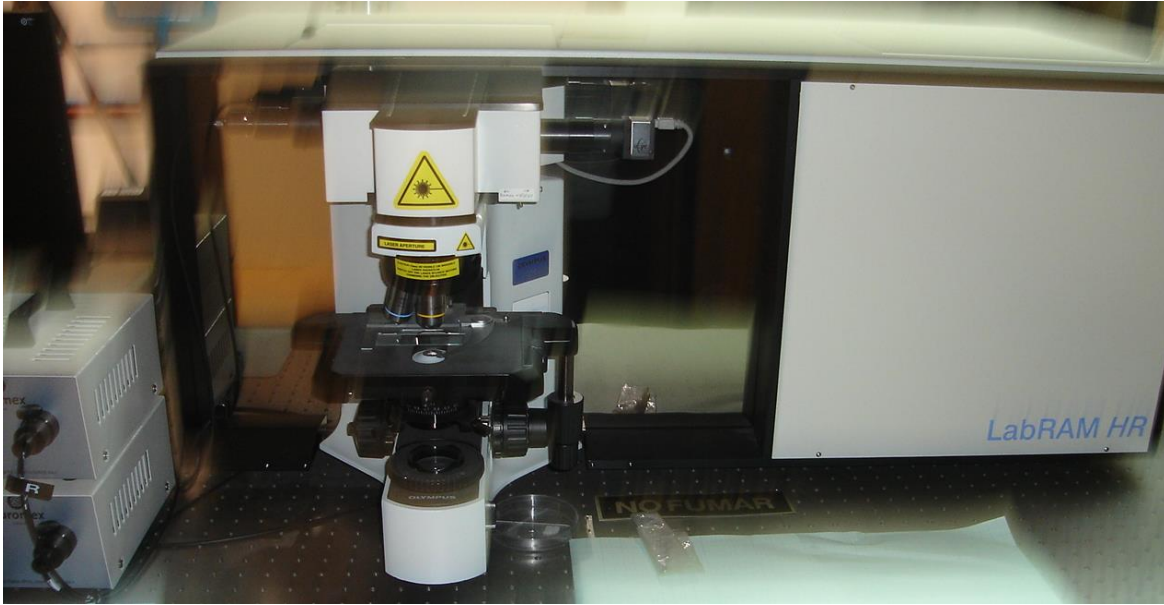


Figura 2.5. Espectrofotómetro micro – Raman marca Horiba Jobin Yvon modelo Lab Ram HR ubicado en el laboratorio Central del IFUAP.

2.1.5. Caracterización de Fibras por Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el UV-Vis.

La caracterización óptica se realizó por reflectancia difusa con un espectrofotómetro Agilent UV-Vis-Nir modelo Cary 5000 (Fig. 2.6 a) equipado con una esfera integradora. Con el fin de observar el borde de absorción del TiO_2 (~400 nm), se obtuvieron espectros de reflectancia en un intervalo de longitud de onda (λ) de 200 a 800 nm con un tamaño de paso de 0.2 nm y un tiempo de integración de 0.1 s.

Para la caracterización se usó una celda (Fig. 2.6 b), dentro de la cual era colocada una placa de teflón (mismo material que el porta muestras) con la finalidad de eliminar la señal que pudiera generar este material y que interfiriera con la de las fibras. Las muestras son sometidas a medición y los resultados se analizarán posteriormente.

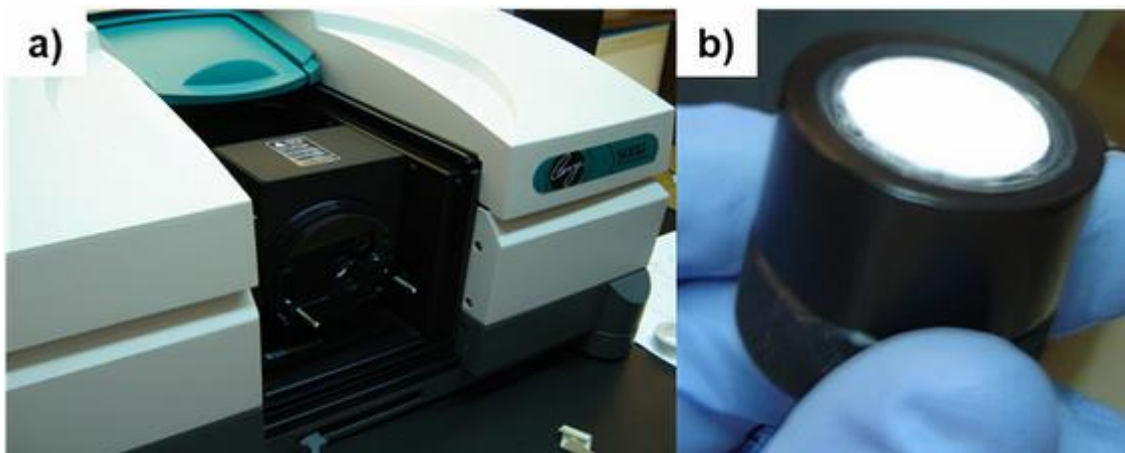
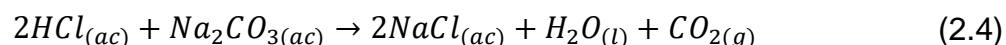


Figura 2.6. a) Espectrofotómetro Agilent UV-Vis-Nir modelo Cary 5000 Ubicado en el laboratorio central del IFUAP. b) Celda porta muestras.

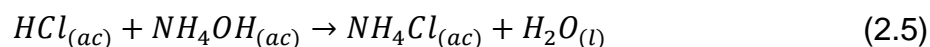
2.2. Preparación por Impregnación Húmeda y Caracterización del Composito Au/TiO₂

Para el depósito de nanopartículas de oro sobre la matriz de nanofibras de TiO₂ (Calcinadas a 450 °C) se utilizó la técnica de impregnación húmeda. Previo a la selección de una metodología concreta se realizaron dos pruebas para evaluar las condiciones que generaran mejores resultados en el depósito de nanopartículas. Para esto, en la primera metodología (P1), se preparó una solución 0.21 M del precursor ácido tetracloroáurico (HAuCl₄ 30% en disolución con HCl, Sigma – Aldrich), 0.03 ml de ésta se utilizaron para impregnar 0.1 g de nanofibras trituradas. Además, considerando que el precursor de oro se encontraba en disolución con HCl y para evitar la presencia en exceso de Cl durante el crecimiento de las nanopartículas, ya que induce el crecimiento descontrolado de nanopartículas mediante un mecanismo de sinterizado,⁹⁰ se complementó la solución de impregnación con 0.03 ml de carbonato de sodio anhidro (Na₂CO₃ J. T. Baker ≥99.5%) 1M de tal forma que se formara NaCl y CO₂ de acuerdo a lo descrito por la reacción presentada en la ecuación 2.4.



El porcentaje nominal en peso de oro depositado mediante la metodología P1 fue de 2%. El soporte impregnado se mantuvo en agitación moderada durante 2 h, pasado este tiempo la pasta obtenida se sometió a un lavado con una solución más diluida (0.1M) de Na₂CO₃ para favorecer de nueva cuenta la eliminación de Cl dentro del material y con agua para remover el NaCl formado como subproducto, debido a que esta sal es altamente soluble en agua.

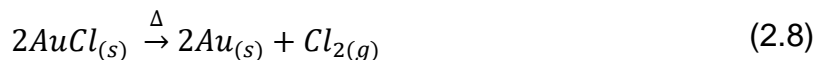
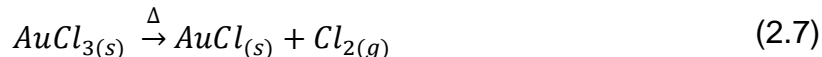
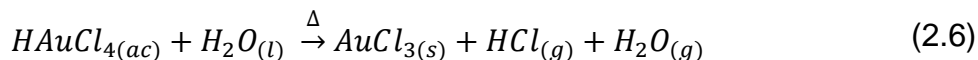
Para la segunda metodología (P2) la misma cantidad de fibras trituradas fue impregnada, esta vez con un volumen mayor (0.09 ml) de una solución 0.07 M de H_{Au}Cl₄, de tal forma que el porcentaje nominal fuera el mismo que en la metodología P1. Se utilizaron las mismas condiciones de agitación para llevar a cabo la impregnación del soporte. En este caso se realizaron tres lavados con agua y una solución 1 M de NH₄OH, para eliminar el ion cloruro mediante la formación de cloruro de amonio (NH₄Cl), una sal muy soluble en agua y que por lo tanto podría ser fácilmente eliminada con el lavado. La reacción que describe la formación de esta sal se presenta en la ecuación 2.5. La pasta obtenida fue secada a temperatura ambiente durante un día.



La reducción del precursor de oro (H_{Au}Cl₄) a nanopartículas metálicas se llevó a cabo mediante descomposición térmica, por lo que las muestras impregnadas por las dos metodologías fueron calcinadas, inicialmente a 300 °C en aire.

Para evaluar la metodología que presentase mejores resultados se utilizó como criterio principal la distribución de las nanopartículas de oro depositadas sobre las fibras, por lo que se llevó a cabo una caracterización morfológica mediante FE-SEM. Además de un análisis de la composición atómica por EDS. Como se discutirá en el siguiente capítulo, los mejores resultados se obtuvieron con la metodología P1.

Como se mencionó, los compositos fueron calcinados a 300 °C, sin embargo, en trabajos anteriores se ha reportado que la descomposición térmica del HAuCl_4 culmina hasta 320 °C,¹¹⁸ ésta se lleva a cabo en tres pasos, el primero entre 75 y 180 °C y se relaciona principalmente con un proceso de deshidratación, donde se genera principalmente como producto secundario AuCl_3 y HCl (ecuación 2.6), el segundo tiene lugar entre 180 y 235 °C, donde ocurre la disociación de AuCl_3 en AuCl y Cl_2 (ecuación 2.7) y en el tercero (235 a 320 °C) se presenta la reducción de oro a oro metálico por la disociación del AuCl (Ecuación 2.8). Es por esto que se consideró útil evaluar la influencia de la calcinación sobre el depósito de nanopartículas. Así, se obtuvieron 3 muestras para su comparación y análisis: dos calcinadas durante 2 h a 300 o 350 °C, y la tercera calcinada primero a 300 °C durante dos horas y sometida a una segunda calcinación a 350 °C durante la misma cantidad de tiempo.



2.2.1. Caracterización de Compositos por Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)

Una vez obtenidos los compositos calcinados a diferentes temperaturas éstos fueron caracterizados mediante DR-FTIR para determinar si existía la presencia de productos secundarios resultados de la impregnación o la calcinación, así como descartar la presencia de materiales precursores o intermediarios en los compositos.

La caracterización por difracción de rayos-X se realizó con el mismo equipo y condiciones presentadas en la sección 2.1.2, incluyendo el PDF-001-1172 para la fase cúbica del oro.

Se obtuvieron imágenes del material siguiendo la metodología para preparar las fibras, y así confirmar la presencia del oro depositado en la superficie. Se utilizó un voltaje de aceleración de 15 kV para el haz primario para obtener imágenes con señal de electrones secundarios y/o retrodispersados a 50,000x y 100,000x, este voltaje fue utilizado también para el análisis de EDS.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización, se analizan y se discuten los comportamientos observados. El capítulo se divide en dos secciones, en la primera se presentan las características de las muestras de TiO₂ que permitieron la elección de la síntesis adecuada. Es decir, muestras con forma de fibras, distribución de diámetros en escalas nanométricas y la presencia de la fase anatasa.

En la segunda sección se valora la metodología de impregnación húmeda en el depósito de nanopartículas sobre la superficie de las fibras mediante la caracterización morfológica, estructural y se verifica que el proceso aplicado para la eliminación de Cl fue adecuado. Se discute, además, la influencia de la calcinación sobre el producto final y sus propiedades tal como el tamaño de nanopartícula.

3.1. Resultados de Caracterización de Fibras

3.1.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Infrarrojo por Transformada de Fourier.

En la figura 3.1 se comparan los espectros de transmitancia en el mediano infrarrojo (MIR por su siglas en inglés) determinados por reflectancia difusa de PVP y del material electrohilado (PVP-TiO₂) sin y con calcinación de 450 y 500 °C. Los espectros en la figura fueron desplazados para su comparación, las líneas verticales punteadas muestran la posición en cm⁻¹ de algunas bandas características.

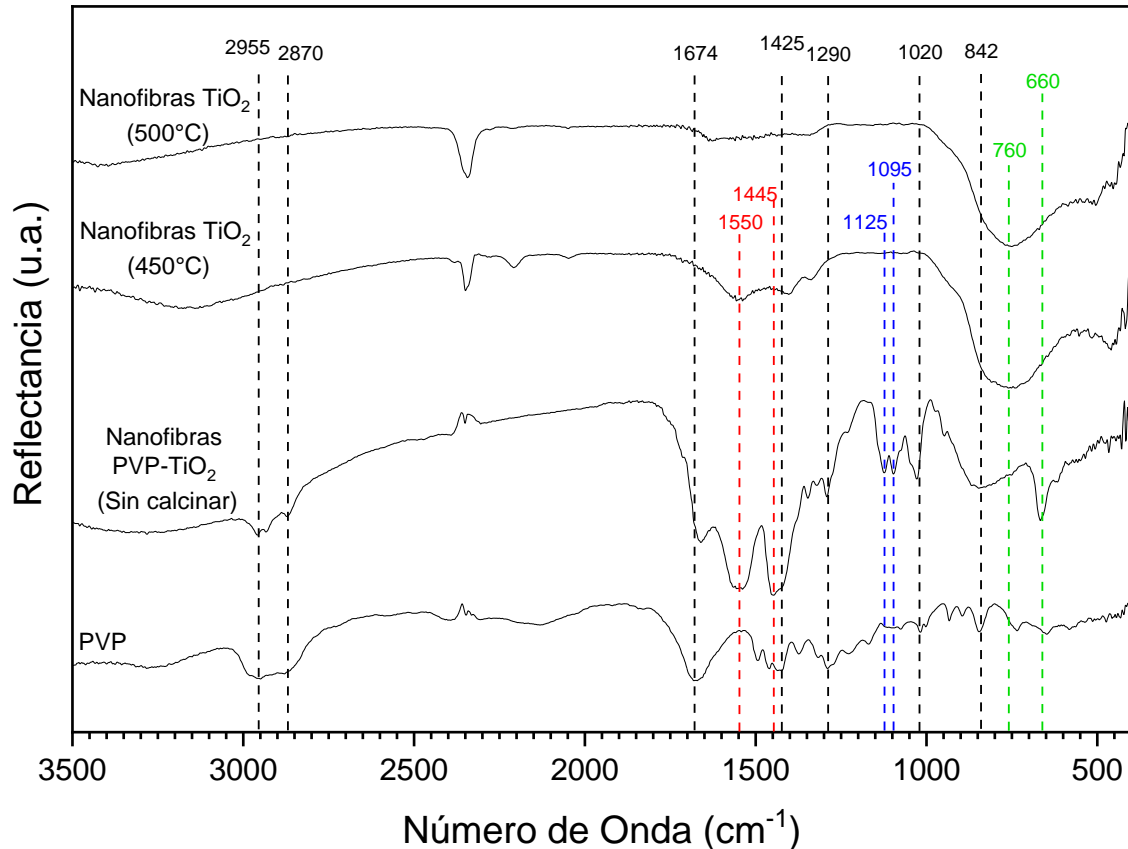


Figura 3.1. Espectros infrarrojo de PVP y nanofibras (sin calcinar y calcinadas a 450 y 500 °C). Los espectros fueron desplazados para su comparación.

En el espectro de las nanofibras sin calcinar, se observan las bandas asociadas a las vibraciones del PVP¹¹⁹ (líneas negras) ubicadas en 2955 (vibración simétrica de tensión del enlace C-H), 2870 (vibración asimétrica de tensión del enlace C-H), 1674 (vibración de tensión de C=O), 1425 (vibración de flexión de C-H₂), 1290 (vibración de tensión del enlace C-N), 1020 (vibración de tensión del enlace C-N) y 842 cm⁻¹ (vibración de respiración del anillo del PVP), así como las de los precursores del TiO₂,¹¹⁹⁻¹²¹ es decir, las señaladas mediante las líneas rojas y azules. Puntualizando, las bandas con picos en 1550 y 1445 cm⁻¹ son características de los enlaces O-C=O de la molécula de ácido acético,¹²² y las localizadas en 1125 y 1095 cm⁻¹ son asociadas a la molécula de butóxido de titanio.¹²³ En general todas las líneas asociadas al PVP y precursores prácticamente desaparecen después de la calcinación (450 o 500 °C), lo cual confirma que las temperaturas elegidas son adecuadas para desaparecer a tales compuestos.

Por otra parte, en las muestras calcinadas aparece una banda ancha en el intervalo de 1000 y 600 cm^{-1} , la cual está formada por tres bandas, dos de las cuales no logran definirse, pero se manifiestan con ligeros cambios de pendiente. Así, revisando la literatura se encontraron bandas asociadas a vibraciones de tensión de enlaces Ti-O, Ti-O-Ti, ubicadas en 760 y 660 cm^{-1} ,¹²⁴ mismas que se ubican en el pico de la banda y en uno de los notorios cambios de pendiente (líneas verdes), lo cual es indicio inicial de la formación del TiO_2 y un indicativo de la correcta elección de las temperaturas de calcinación, cuya confirmación se hará después con el análisis estructural por DRX.

3.1.2. Difracción de Rayos-X

Los difractogramas obtenidos para las fibras calcinadas se muestran en la figura 3.2, éstos fueron desplazados para su comparación, la identificación de los planos asociados a las líneas y de la fase correspondiente se realizó comparándolos con las fichas PDF-021-1272, PDF-021-1276 y PDF-016-617, como se hizo mención en la sección 2.1.2. Se puede observar que la diferencia de 50 °C en las calcinaciones llevadas a cabo tiene una fuerte influencia en la estructura cristalina del TiO_2 . Primero, en el caso de los nanohilos calcinados a 450 °C se observa que éstos son ricos en fase anatasa al considerar que la mayoría de los picos identificados corresponden a dicha fase, especialmente el pico principal (más intenso) que se asocia al plano (101) y la menor cantidad de picos correspondientes a las otras fases. De éstas sólo se identificaron los asociados a los planos (110) y (111) del rutilo y el (012) de brookita.

Por otro lado, la muestra calcinada a 500 °C presenta un incremento importante de la intensidad de los picos de rutilo y brookita respecto a los de la anatasa, lo cual cualitativamente indica un incremento de dichas fases. Además, surgen 3 nuevas líneas asociadas al rutilo: las (210), (220) y (310) con posiciones angulares 2θ de 44.23, 56.73 y 64.20°, respectivamente.

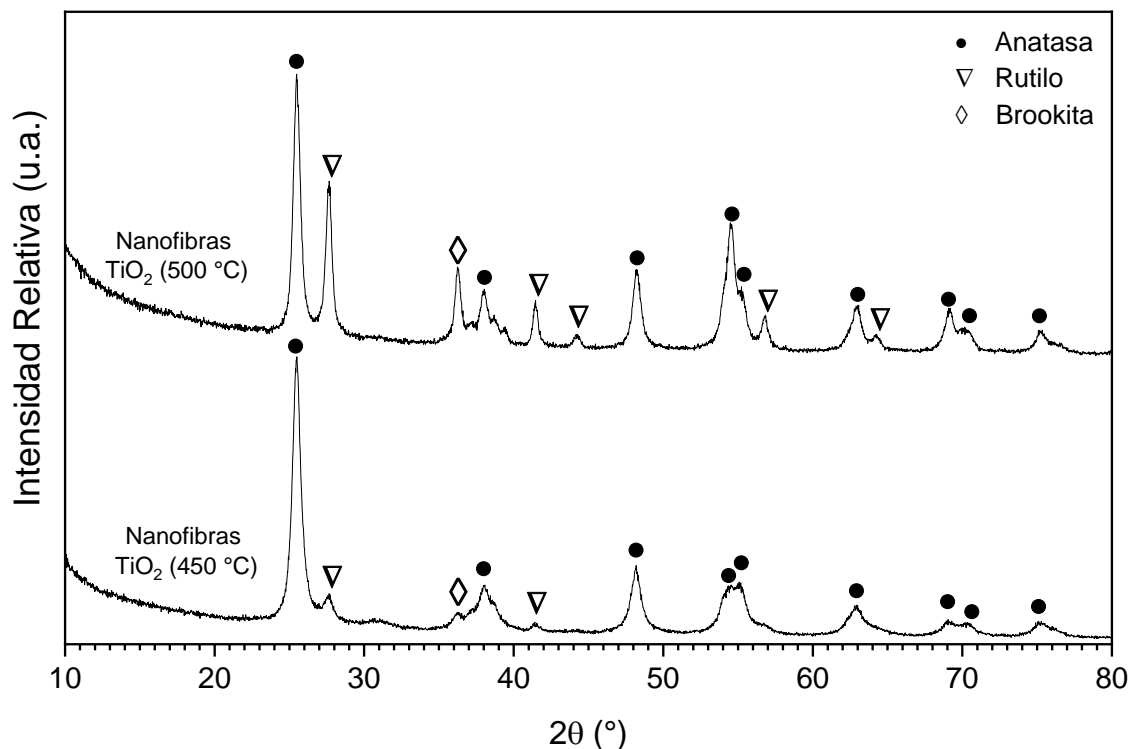


Figura 3.2. Difractograma correspondiente a las nanofibras obtenidas. Los espectros se normalizaron respecto al pico más intenso y se desplazaron para su comparación.

Los resultados indican claramente que parte de la anatasa se transforma a las fases rutilo y brookita, lo cual está de acuerdo parcialmente con lo reportado previamente,¹²⁵ en donde se menciona que la temperatura de transformación de anatasa a rutilo se encuentra entre 500 y 600 °C, pero no reportan que esto ocurra también a la temperatura de 450 °C o que se propicie la formación de brookita. No obstante, se ha reportado que existen factores adicionales a la temperatura que tienen efecto en la transición de fases, entre los que se encuentran la densidad o grado de compactación del material y el tamaño de partícula, mencionando que entre más compacto sea el material se puede disminuir la temperatura de transición de anatasa a rutilo¹²⁶ y para el caso particular de nuestra muestra, como se verá en la siguiente sección, las fibras presentan una apariencia compacta compuesta de granos pequeños lo que explicaría de inicio la aparición de la fase rutilo a temperaturas por debajo de la que comúnmente se reporta como temperatura de transición (entre 500 y 600 °C). Por otro lado, existen trabajos donde se explica que la presencia del PVP tiene un efecto importante en la cristalización de TiO₂, donde

los grupos funcionales del PVP presentan un efecto estérico que causa distorsión en la estructura del óxido metálico. En la figura 3.3 se muestra de forma simple el efecto del polímero en la red amorfa antes de la calcinación y como ésta modifica la estructura rompiendo incluso algunos enlaces Ti-O. Dicha distorsión no puede ser reestablecida por completo, incluso después de la eliminación del PVP (por descomposición térmica a 420 °C). De esta manera, la formación de TiO₂ a partir de un gel de TiO₂-PVP difiere del proceso equivalente usando un gel de TiO₂ puro.¹²⁷ Uno de los efectos del PVP es la reducción de la temperatura de transición de la fase anatasa a rutilo encontrándose que este cambio de fase puede iniciar incluso a 400 °C y aproximadamente a 360 °C es posible encontrar una cantidad considerable de fase brookita.^{127,128} Sumando a lo ya mencionado, la síntesis por sol-gel permite también la obtención de TiO₂ con más de una fase, incluyendo brookita, en combinación con anatasa y/o rutilo a temperaturas tan altas como 600 °C¹²⁹ por lo que los resultados obtenidos tienen respaldo en la literatura y pueden ser explicados por la naturaleza del método de síntesis utilizado.

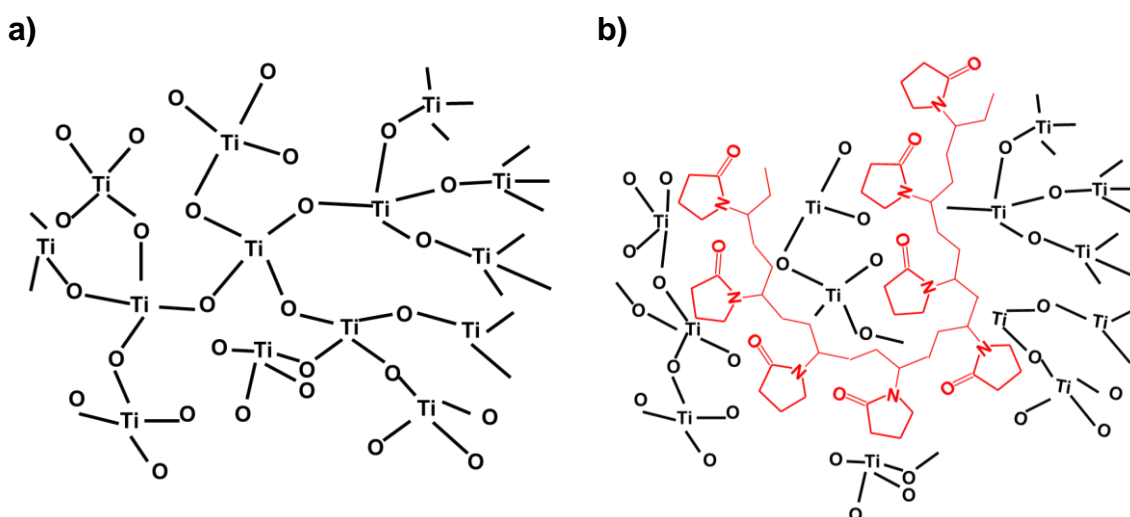


Figura 3.3. a) Representación de una red amorfa de TiO₂ y b) Efecto estérico del polímero (en rojo) sobre la red de TiO₂.

Para confirmar la propuesta del incremento de las fases brookita y rutilo con la temperatura, indicado cualitativamente por el incremento de las intensidades relativas entre los picos, se realizó un análisis cuantitativo de los difractogramas mediante el método de refinamiento Rietveld. El análisis se realizó con el software

MAUD (Material Analysis Using Diffraction), lo que permitió determinar la proporción aproximada de fases (porcentaje en peso) de las muestras. Estos resultados se resumen en la tabla 3.1, donde se muestra sin ambigüedad el incremento de las fases rutilo y brookita al aumentar la temperatura de calcinación a 500 °C. Considerando que la muestra calcinada a 450 °C, no presenta indicios de los materiales precursores e intermediarios y tiene un porcentaje mayor de fase anatasa, la cual es la reportada como la más eficiente en procesos de fotodegradación, esta temperatura fue elegida para la calcinación de los nanohilos a los cuales se les impregnó oro.

Tabla 3.1. Análisis cuantitativo de las fases presentes determinadas por refinamiento Rietveld

Temperatura de calcinación	Proporción (% en peso)			Residuos de ajuste Rietveld	
	Anatasa	Rutilo	Brookita	Rwp	Rexp
450 °C	80.26	15.06	4.68	4.11	2.27
500 °C	44.17	43.01	12.82	4.23	2.51

Aplicando la ecuación 1.17 se estimaron los valores de tamaño de cristalito en las fibras considerando que la fuente de radiación utilizada en el experimento de difracción fue Cu – K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los valores de anchura media y posición del pico (ángulo de incidencia) se obtuvieron con ayuda del software OriginPro[®] 2018, haciendo un ajuste de los picos principales a una curva Lorentziana. Los resultados fueron de $126.6 \text{ \AA} \approx 13 \text{ nm}$ y $147.8 \text{ \AA} \approx 15 \text{ nm}$ para las muestras calcinadas a 450 y 500 °C. Este análisis rápido muestra que, el aumentar la temperatura de calcinación incrementa el tamaño de cristalito en las fibras. Sin embargo, este aumento no es significativo si se compara con el tamaño de diámetro de las fibras, lo cuál se verá a continuación en la siguiente sección.

3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión por Campo (FE-SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)

Como se mencionó antes, una vez elegida la muestra de TiO_2 , se creció un lote de tres muestras bajo las mismas condiciones para verificar su reproducibilidad. En la figura 3.4 se presentan imágenes generadas por electrones secundarios representativas de las fibras sin dispersar etiquetadas simplemente como muestra 1, 2 y 3, debido a que no se modificó ningún parámetro de crecimiento (el número ascendente fue de acuerdo al orden en el que cada muestra fue obtenida), las micrografías fueron tomadas a 10,000 (Figs. 3.4 a, c y e) y 100,000x (Figs. 3.4 b, d y f). En las figuras se observa claramente que las fibras están entrelazadas, tienen diámetros nanométricos, y en general presentan una forma similar. Sin embargo, la reproducibilidad de la síntesis se evalúa correctamente al obtener la distribución de tamaños de los diámetros para cada muestra. Ésta se obtuvo tomando micrografías en diferentes regiones y midiendo con ayuda del software libre Image J. La figura 3.5 muestra los histogramas que resumen los resultados de estas mediciones.

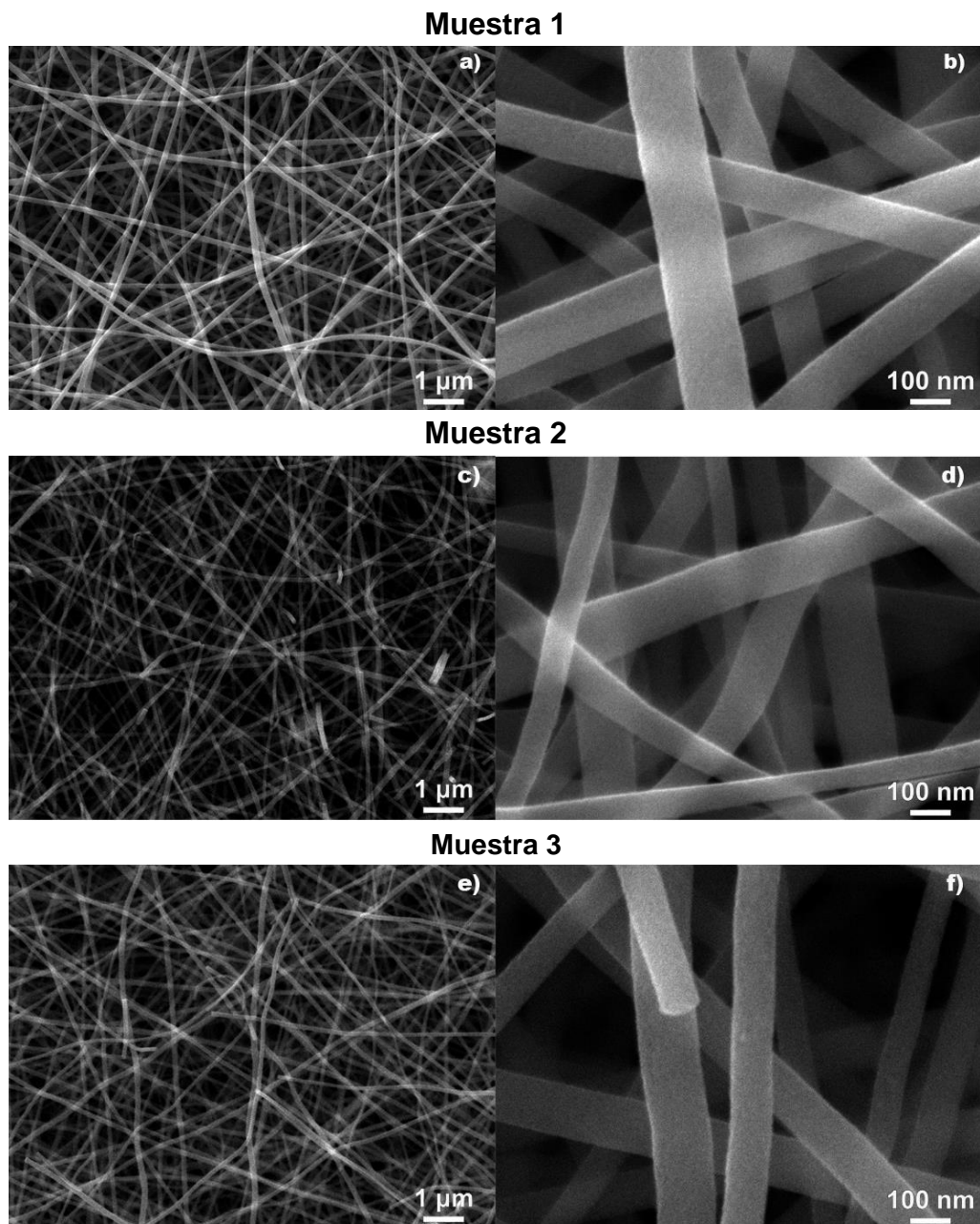


Figura 3.4. Imágenes de 3 diferentes muestras de fibras de TiO_2 obtenidas mediante SEM y con electrones secundarios a 10,000x (a, c y e) y 100,000x (b, d, f).

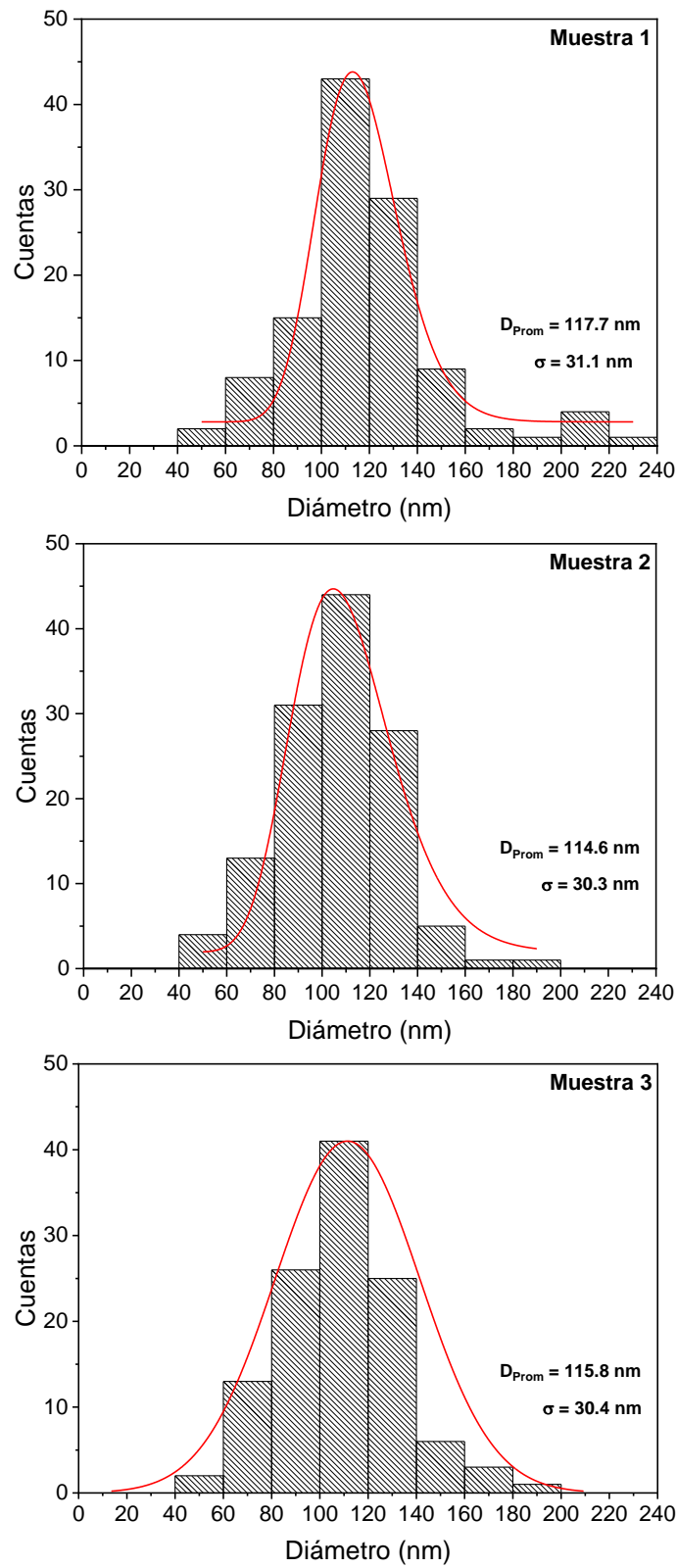


Figura 3.5. Histogramas de distribución de tamaños de diámetro de las fibras de TiO_2 .

En la figura se observa que en general el crecimiento es reproducible, ya que la distribución de diámetros de las fibras es similar, concentrándose principalmente dentro de un rango de 80 a 140 nm, los promedios entre 114.6 y 117.7 nm y valores de desviación estándar (σ) cercanos a 30 nm. El valor de σ es una medida estadística de la dispersión entre los datos de una misma población, de esta forma, los resultados muestran que las condiciones establecidas para el método de electrohilado permiten el estiramiento uniaxial de dióxido de titanio con ayuda del polímero PVP para la obtención de nanofibras con diámetros en el orden nanométrico y longitudes de varias micras.

Para estudiar con mayor detalle la topografía de las fibras se adquirieron imágenes con señal de electrones secundarios y transmitidos (Fig. 3.6) de las fibras trituradas y dispersadas en etanol. Así, las imágenes de electrones secundarios (Fig. 3.6 a, c, e) muestran que la superficie y el interior de las fibras están conformadas de granos nanométricos, lo cual es característico del método de crecimiento cuando se lleva a cabo la calcinación del material.¹³⁰

Por otro lado, con la ayuda de las imágenes de electrones transmitidos (Fig. 3.6 b, d, f) es posible confirmar la textura granular de las fibras. El tamaño de estos poros depende del tamaño de los granos que conforman las fibras y, a su vez, del grado de compactación de éstas.¹²⁶ Las imágenes pueden mostrar a simple vista una porosidad pequeña en comparación a las dimensiones de los granos. Un estudio detallado del tamaño de los granos no fue llevado a cabo en el presente trabajo, pero se logró medir el diámetro de algunos de éstos gracias a la obtención de imágenes de la sección transversal de las fibras, como ejemplo se presenta la figura 3.7 donde se midió un grano de 13.1 nm de diámetro en una imagen a 200,000x, a esta amplificación el efecto de acumulación de carga vuelve a presentar un efecto en los resultados, generando que sea difícil enfocar la imagen por lo que se entorpece la medición de más granos. Las pocas medidas realizadas arrojaron valores no mayores a 20 nm de diámetro lo cual es comparable al tamaño de cristalito estimado con la ecuación de Scherrer. Sin embargo, no se midieron suficientes granos para realizar una adecuada distribución y análisis para una

comparación más precisa de la información arrojada por las caracterizaciones morfológicas y estructurales. No obstante, los resultados presentados son suficientes para exponer la validez de la metodología utilizada para la generación de fibras porosas, lo cual es deseable debido a que de esta forma se aumenta el área superficial del material y consecuentemente se mejora su fotoactividad respecto a la contraparte en bulto.

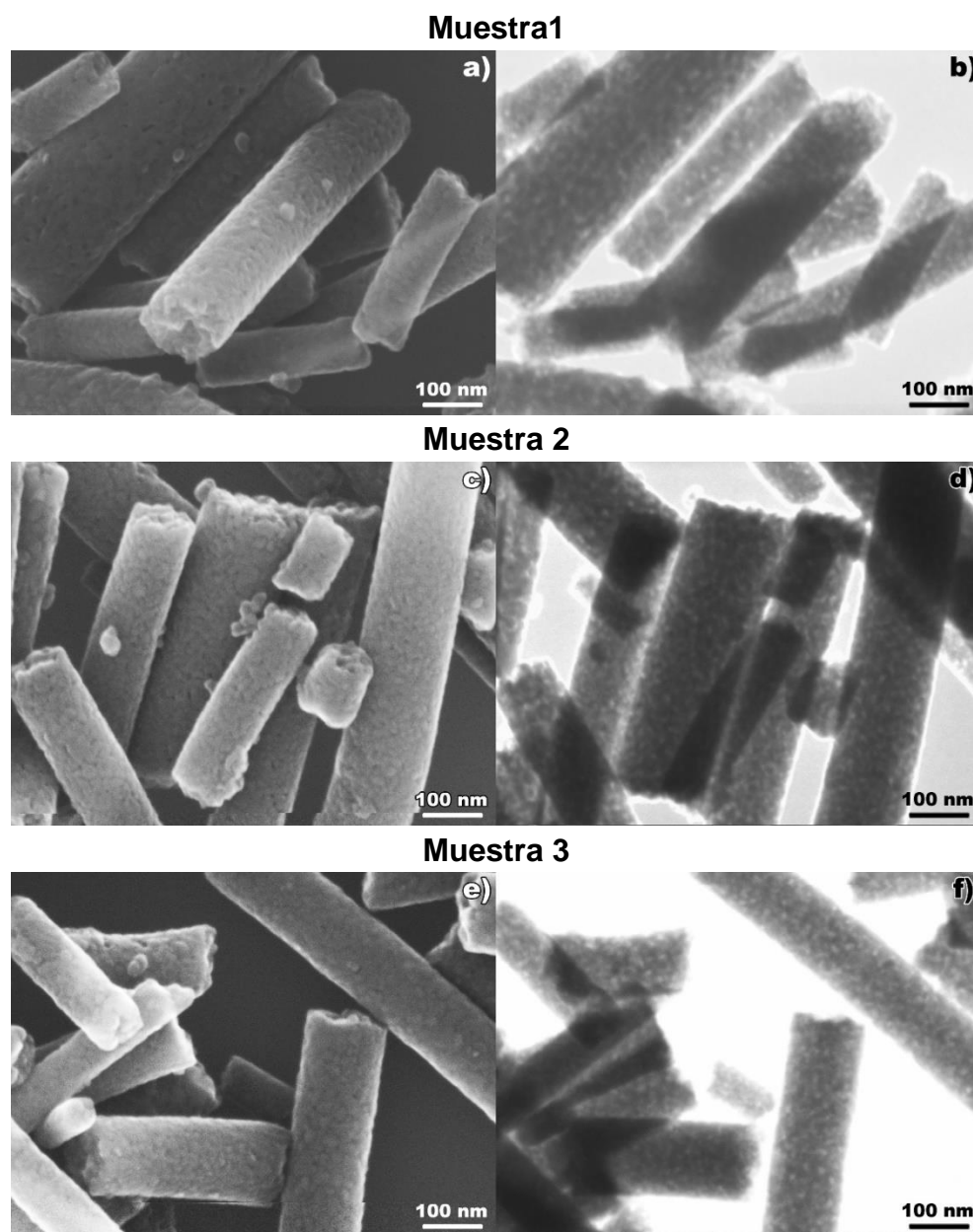


Figura 3.6. Imágenes de electrones secundarios (a, c y e) y electrones transmitidos (b, d y f) de las fibras de TiO_2 a 150,000x, exhibiendo la textura granular de las mismas.

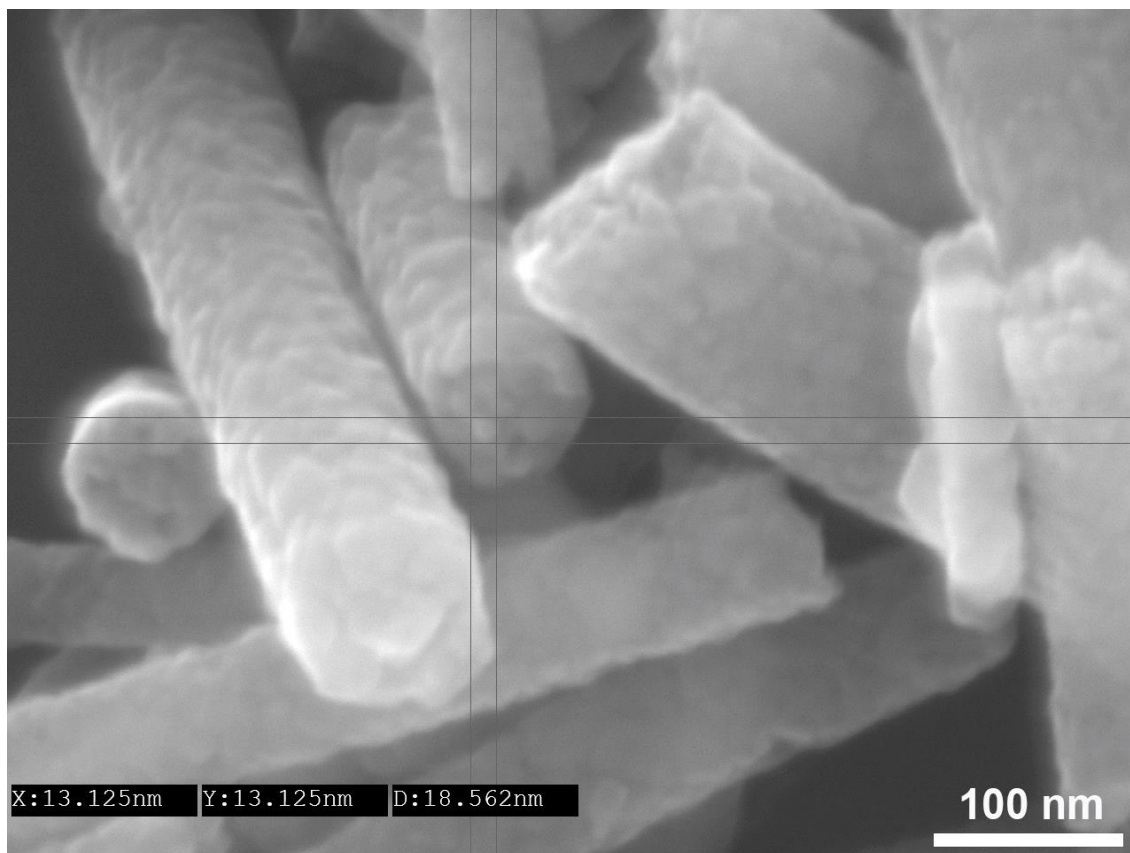


Figura 3.7. Ejemplo de medición de uno de los granos que conforman las nanofibras de TiO_2 . La imagen fue tomada a 200,000x.

La figura 3.8 muestra un espectro representativo de EDS y la respectiva imagen de la zona donde se realizó el análisis. En el espectro se observan las líneas características de rayos-X del titanio, oxígeno y carbono, éste último tiene una intensidad muy baja en comparación a las de Ti y O y, debido a que en la sección 3.1.1 se mostró que no hay presencia considerable de compuestos orgánicos provenientes de los precursores utilizados, la única explicación a la señal de C es la adsorción de dióxido de carbono del ambiente complementado con la cinta de carbono utilizada para fijar las fibras al porta muestra ya que, al tener fibras entrelazadas, los electrones pueden ser transmitidos a través de éstas llegando a la antes mencionada cinta. Debido a que no se tiene un estándar certificado de dióxido de titanio, los porcentajes atómicos de O y Ti en las nanofibras se obtuvieron usando el método de estequiometría, una opción que proporciona el software del

equipo. La composición atómica promedio obtenida de las diferentes zonas en las tres muestras (Tabla 3.2), concuerda con la relación estequiométrica para el TiO_2 (Ti:O de 1:2). De esta forma se confirman sin ambigüedad los resultados arrojados por DRX relacionados con la formación del material deseado sin la presencia de productos secundarios o residuos de precursores y en conjunto con la información extraída de las micrografías tomadas muestran la reproducibilidad en la síntesis de nanofibras.

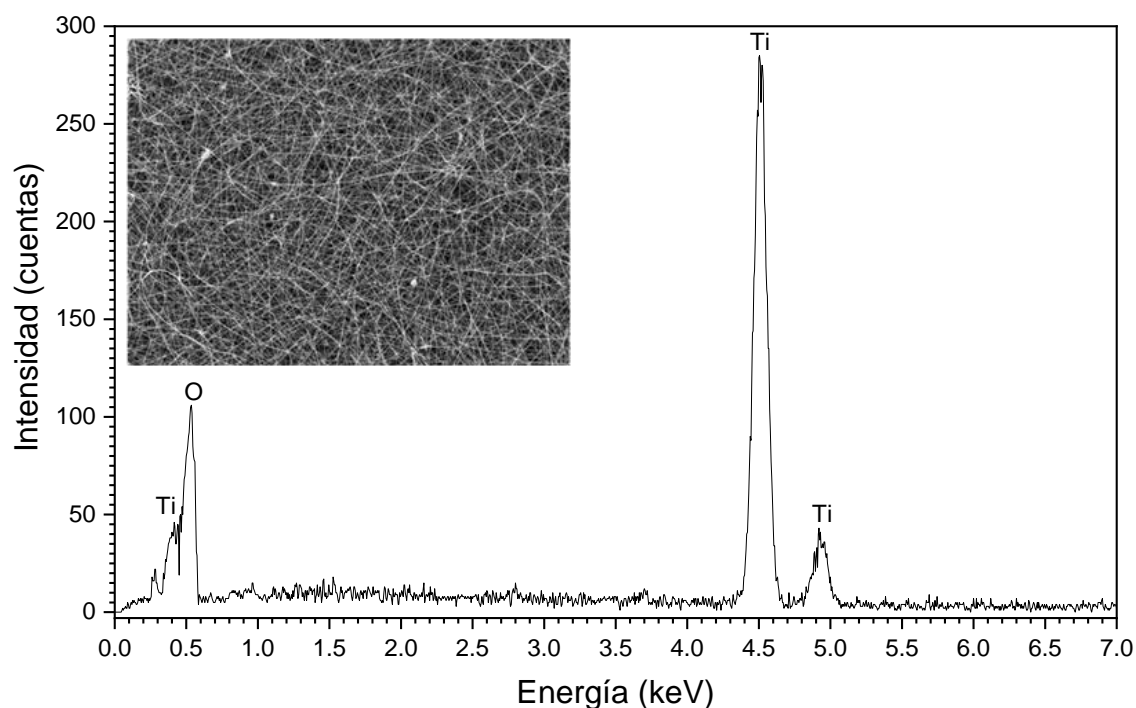


Figura 3.8. Espectro representativo de EDS con la imagen de la región en la que fue obtenido.

Tabla 3.2. Composición atómica de las nanofibras de TiO_2 .		
Número de lote	Composición (% atómico)	
	O	Ti
1	66.67	33.33
2	66.67	33.33
3	66.67	33.33

3.1.4. Espectroscopía Micro – Raman

La figura 3.9 agrupa los espectros Raman de las fibras sintetizadas, éstos fueron desplazados para su comparación, y en ellos se pueden observar cuatro líneas cuyos picos están ubicados en 144, 398, 518 y 640 cm^{-1} . De acuerdo a lo reportado en la literatura^{131,132} la fase anatasa posee seis vibraciones activas en Raman: $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$; donde A y B denotan representaciones unidimensionales de las vibraciones moleculares mientras E indica una representación bidimensional y el subíndice g indica la simetría de los modos con respecto a la inversión de coordenadas. Así, los picos ubicados en 144 y 640 cm^{-1} están en buen acuerdo con dos de los modos E_g , los cuales surgen debido a una vibración de tensión simétrica de la molécula O-Ti-O, el ubicado en 398 cm^{-1} corresponde a un modo B_{1g} que se debe a la vibración de flexión simétrica de O-Ti-O al tiempo que el modo A_{1g} proviene de la vibración de flexión asimétrica de este mismo enlace. Éste último modo se superpone con el modo B_{1g} restante produciendo la emisión de una señal observada con un pico en 518 cm^{-1} . Estos resultados confirman lo observado en difracción de rayos-X respecto a la fase dominante en las fibras obtenidas, pues todas las líneas se asocian a modos vibracionales de la fase anatasa. Además refuerza la hipótesis sobre la reproducibilidad de la síntesis, ya que las tres muestras presentan un comportamiento congruente entre sí, traducido en la similitud entre sus respectivos espectros.

Por otra parte, comparando los resultados DRX y Raman, pudiera surgir una contradicción, ya que en el análisis de R-X y Rietveld (sección 3.1.2) se observó sin ambigüedad la presencia de las fases rutilo y brookita, mientras que en los espectros Raman no. Existen dos posibles explicaciones para esta discrepancia, la primera proviene de la diferencia que existe entre las áreas analizadas en cada técnica. En DRX el área analizada típicamente es de 1 cm^2 , abarcando una gran cantidad del material, mientras que en micro-Raman (usando el objetivo de 50x) es de aproximadamente 50 μm^2 lo que reduce extraordinariamente la cantidad de material estudiado. Esto se obvia si consideramos que el material está uniformemente distribuido en el porta muestras, y considerando el cociente entre

las áreas (el área de análisis en DRX es 2×10^6 veces mayor respecto a la de Raman) es poco probable observar las fases rutilo y brookita en Raman.

Por otro lado, existen reportes que indican que la espectroscopía Raman es más sensible a la evaluación de la estructura cristalina en la superficie de la muestra¹³³ mientras que con DRX se puede garantizar la obtención de información de las fases presentes en todo el volumen. Esto conduce a la segunda explicación, para lo cual se plantea la hipótesis de que la composición de fases cristalinas es diferente en la superficie de las fibras y en el volumen, situación que ha sido reportada anteriormente.¹³³ Por lo que un comportamiento similar puede ocurrir en las muestras de este trabajo. Sin embargo, considerando que el láser utilizado es de He-Ne (632.8 nm), éste penetrará al material a una profundidad suficiente para obtener señal del volumen sin problemas.¹³⁴ Entonces, esto excluye la segunda explicación y confirma la primera propuesta, es decir que si se pudiera explorar una gran cantidad de áreas en el Raman con certeza habría algunas con la señal de las fases rutilo y brookita.

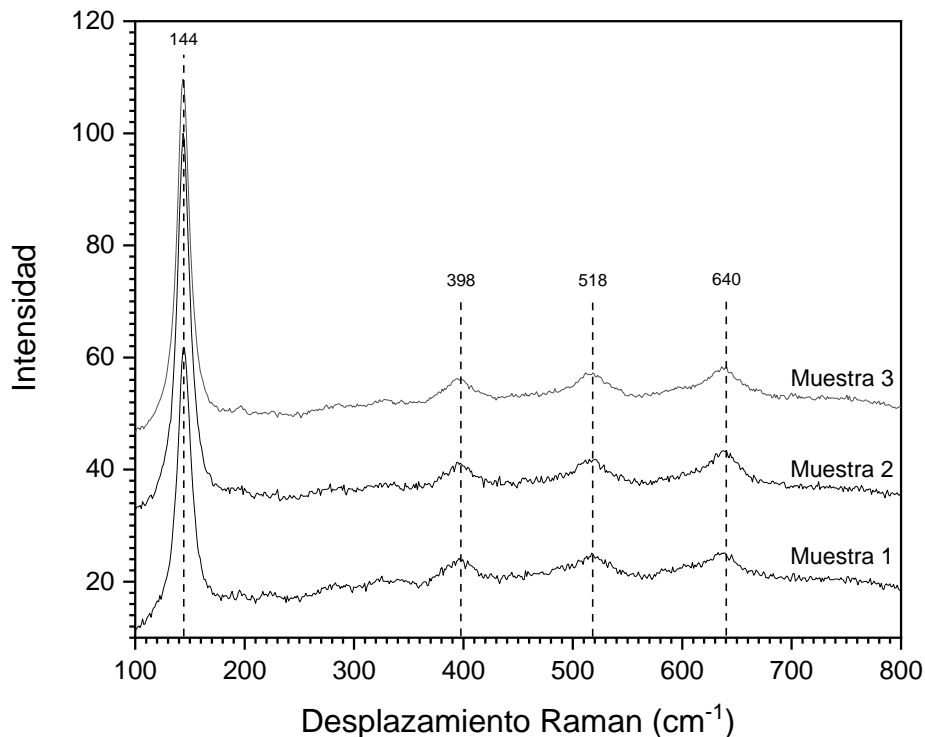


Figura 3.9. Espectros Raman de las nanofibras de TiO_2 . Los espectros fueron desplazados para su comparación.

3.1.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

Debido a que las fibras presentaron una fuerte dispersión de la luz, éstas fueron molidas hasta formar un material en polvo, y como la banda de energía prohibida del TiO_2 se ubica alrededor de 400 nm, se utilizó la técnica de espectroscopía por reflectancia difusa en la región de 200 a 800 nm. En los espectros correspondientes presentados en la figura 3.10, se observa una disminución pronunciada de los valores de %R en la región de 350 a 400 nm, en la cual se ubica el borde de absorción del TiO_2 en sus fases anatasa, rutilo y brookita como ya se mencionó. Con esta información es posible estimar los valores de energía de brecha prohibida (E_g).

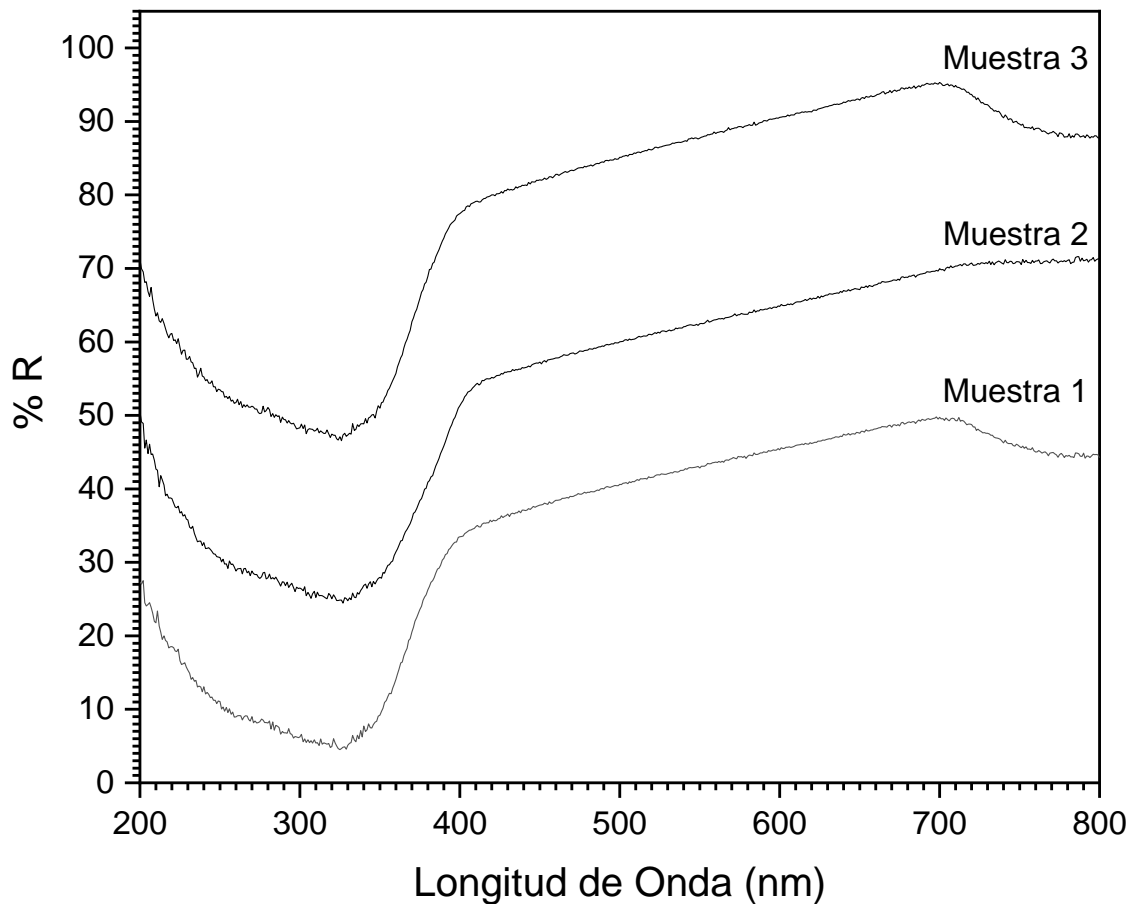


Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa de las fibras de TiO_2 . Los espectros fueron desplazados para comparación.

Para el cálculo de E_g se utilizó la metodología de Tauc modificada con el formalismo de Kubelka – Munk, descrito en la sección 1.4.1. Así se obtuvo la función $F(R)$ a partir de la ecuación 1.8. Después fue necesario conocer la naturaleza de la transición (directa o indirecta) del material que varía dependiendo de la fase cristalina, siendo directa para la fase rutilo e indirecta para las fases anatasa y brookita. Considerando los resultados de DRX y espectroscopía Raman, donde se muestra que la fase dominante es la anatasa, se optó por evaluar a E_g utilizando $n=2$ (transición indirecta) en la ecuación 1.9 para construir los gráficos de $[[F(R_\infty)hv]^{1/2}$ vs hv (Fig. 3.11). En estos gráficos se puede notar la existencia de una región con un comportamiento lineal y pendiente positiva entre 3.1 y 3.5 eV aproximadamente, a ésta se le conoce como el segmento de Tauc. La energía de banda prohibida del material se obtiene extrapolando el segmento de recta ajustado a la región lineal hasta intersectar al eje de energía del fotón, es decir cuando $[F(R_\infty)hv]^{1/2} = 0$ y el valor de hv en este punto es E_g . Para lograr esto, el segmento lineal identificado fue ajustado a una línea recta con ayuda del software OriginPro® 2016 obteniendo valores de R^2 mayores a 0.999 para las tres muestras.

Siguiendo la metodología anterior se estimaron los valores de E_g para el lote, siendo de 3.11 y 3.12 eV para las muestras 1 y 3 respectivamente, valores cercanos (pero menores) al reportado para la fase anatasa (3.2 eV).³⁹ Además, para la muestra 2 se obtuvo una $E_g = 2.88$ eV. Esta desviación se puede atribuir a la existencia en la muestra de mayor cantidad de defectos en la red cristalina, fronteras de grano o de impurezas, ya que los niveles asociados generan colas de banda¹³⁵ que se pueden superponer a los bordes de las bandas de conducción y/o valencia y perturban el ajuste correcto, dando como resultado un valor de banda prohibida menor. Estas colas también son observadas en las otras muestras, pero con menor intensidad relativa y por lo tanto su efecto sobre la E_g es menor. Es probable que el origen de la diferencia de la muestra 2 sea que durante la inyección del material se produjo un “taponeo” en la punta de la aguja (esto puede observarse en la Figura 3.12) lo que pudo generar los tipos de cambios en la fibra 2. Finalmente, la influencia que tienen los tipos de defectos señalados es tan importante y recurrente que

generalmente se dice que el valor obtenido, es el de la banda prohibida óptica, es decir el valor influido por ellos.

Considerando que en el resto de los análisis todas las muestras presentan prácticamente propiedades semejantes, se puede decir que existe reproducibilidad, salvo que se debe vigilar con mayor cuidado el crecimiento para que no ocurra cambio como el observado en la muestra 2.

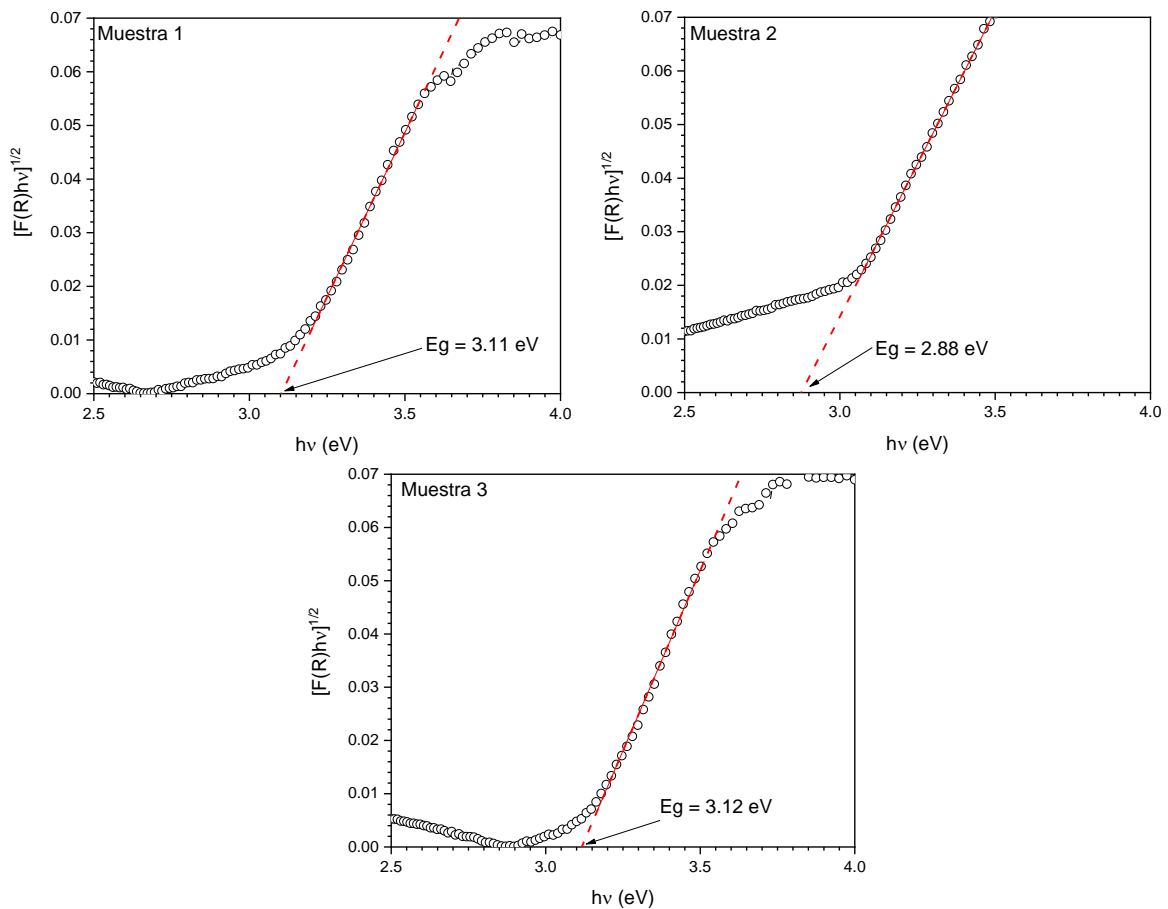


Figura 3.11. Determinación de la energía de brecha prohibida (E_g) de las fibras de TiO_2 .

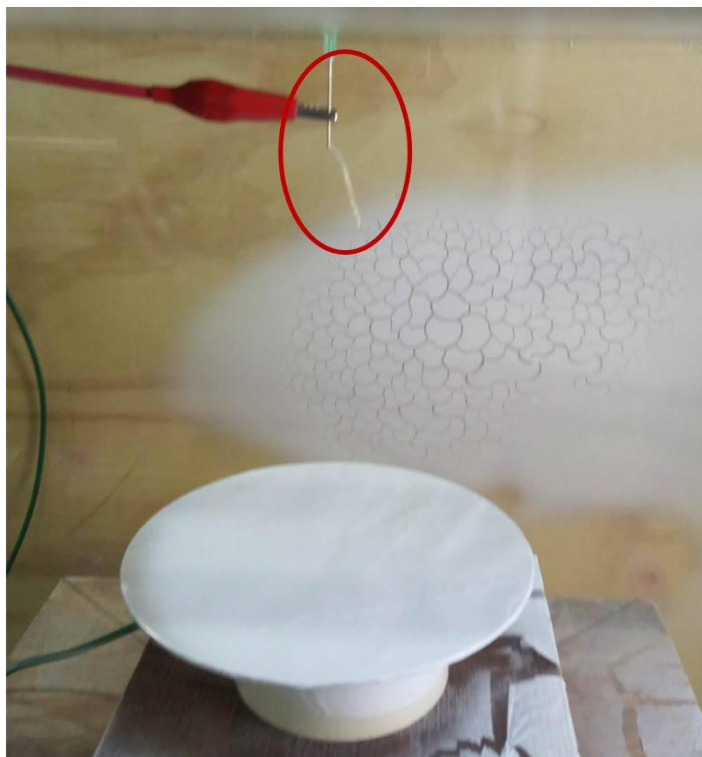


Figura 3.12. Formación de un tapón en la punta de la aguja durante el proceso de electrohilado de la segunda muestra.

3.2. Resultados de Caracterización de Compositos

Como se mencionó se siguieron dos rutas de impregnación (P1 y P2) para el depósito de nanopartículas de oro sobre las fibras de TiO_2 para la obtención de los compositos. Así, se hará una comparación de ambas considerando los resultados obtenidos en su análisis de espectroscopía de reflectancia difusa en el mediano infrarrojo, morfología (SEM) y composición (EDS).

En la figura 3.13 se muestran las imágenes de SEM, representativas de las nanopartículas de oro depositadas sobre las fibras de dióxido de titanio. En éstas se observa claramente algunas diferencias entre las metodologías P1 y P2, una es que las partículas depositadas con P1 son esféricas, mientras que en P2 se observa una mezcla de esféricas y obaladas. También, en P1 la distribución de las nanopartículas sobre la fibra es homogénea y en la P2 no, pues se puede notar que en P2 existen regiones con una alta concentración de nanopartículas mientras que

en otras ésta es baja. Además, a simple vista el tamaño de nanopartículas en P1 es menor respecto a las de la metodología P2. Para confirmar esto, se realizó una evaluación de la distribución del tamaño de partículas para ambas metodologías. Los resultados se muestran en los histogramas de la figura 3.14, donde se puede ver la diferencia en la distribución de tamaños (diámetro) de las nanopartículas, para ambas metodologías. Para el caso de P1, los diámetros oscilan entre 3 y hasta 12 nm con mayor concentración entre 5 y 7 nm y un promedio de 6.6 nm, mientras que con P2 las partículas tienen una mayor distribución de diámetros que van de 8 a 40 nm con mayor presencia entre valores de 12 y 18 nm alcanzando un promedio de 17.7 nm. Estas partículas son claramente grandes respecto a los resultados de la metodología P1.

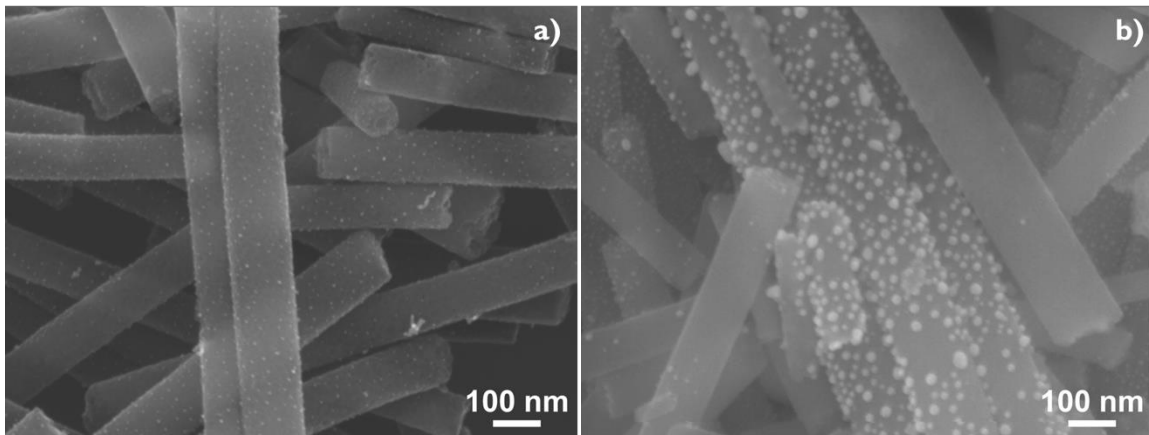


Figura 3.13. Imágenes SEM a 100,000x de composites Au/TiO₂ obtenidos por las metodologías a) P1 y b) P2.

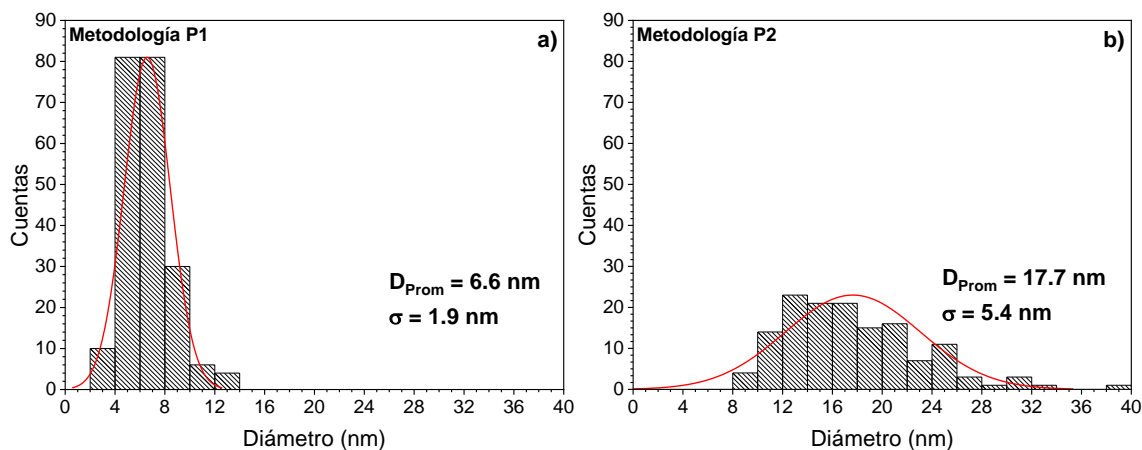
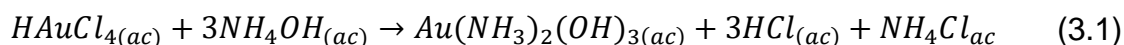


Figura 3.14. Distribución de tamaño de partícula: a) metodología P1 y b) el caso P2.

Las diferencias de tamaño y forma de las nanopartículas observados en P2, no tiene su origen en la calcinación pues ambas muestras fueron calcinadas a la misma temperatura. Esto tiene su origen en la coalescencia fomentada por el lavado aplicado, lo cual fue reportado por Delannoy y colaboradores.⁶³ Ellos explican que durante el lavado la interacción del ácido cloroáurico con el hidróxido de amonio, tiene como resultado un complejo hidroxil-amino de oro, el cual al reaccionar forma el producto $[Au(NH_3)_2(OH)_3]$ (Ec. 3.1). Éste se adhiere a la superficie de las fibras electrostáticamente y después de la aplicación de la calcinación, origina una cantidad adicional de oro, lo que incrementa el tamaño y modifica la forma de las nanopartículas.



Como último punto de comparación entre las metodologías de prueba se utilizó el análisis EDS. En los espectros correspondientes (Fig. 3.15) se puede ver que la señal del oro es más intensa para la muestra impregnada siguiendo la metodología P2. Además, los resultados del análisis de composición arrojan que la metodología P1 genera compositos con 1.96% en peso de Au, lo cual es cercano al valor nominal,

mientras que para P2 es de 8%, muy por encima de lo esperado. Esto puede deberse a que con la metodología P2 claramente se observa una inhomogeneidad en la distribución de nanopartículas sobre las fibras y las zonas analizadas (recuadro) tenían una alta densidad de partículas.

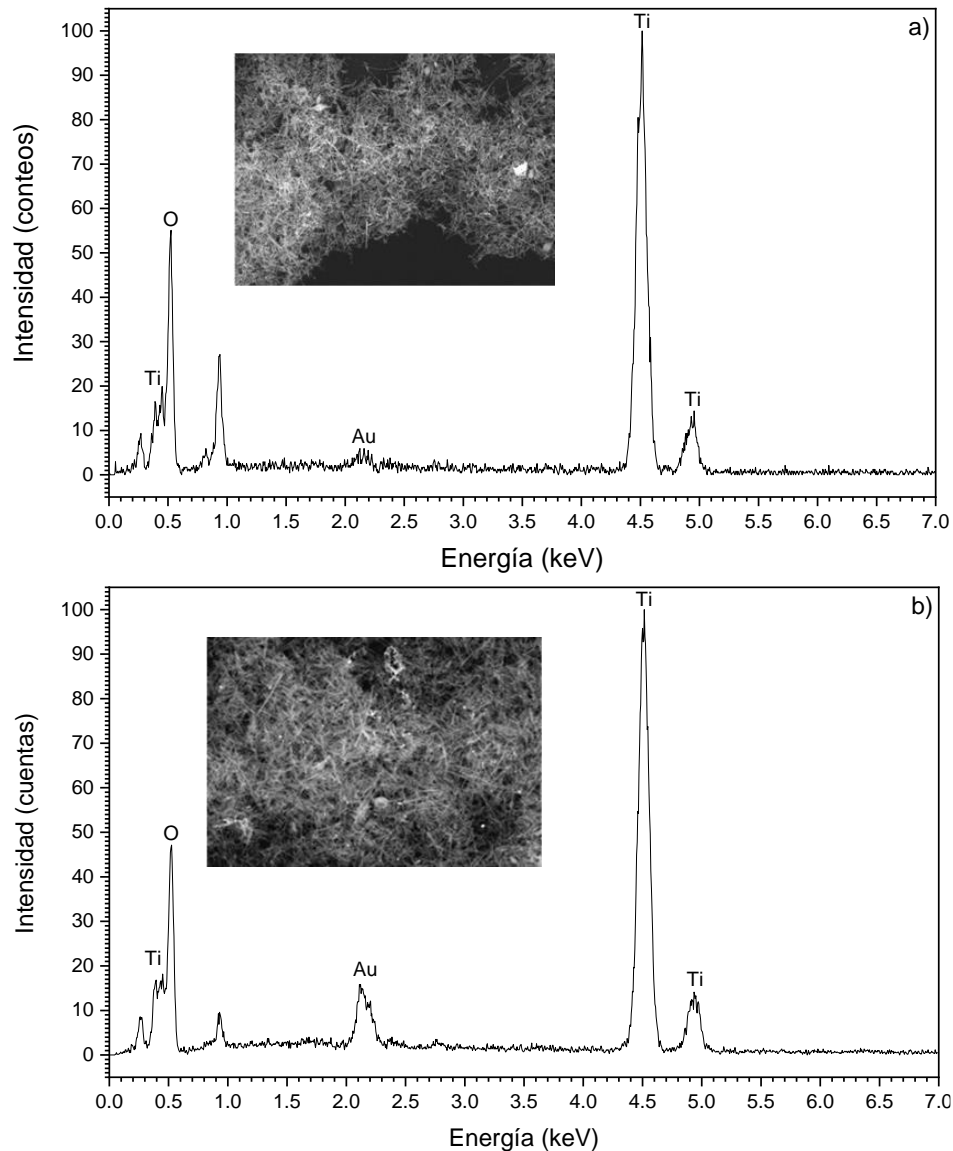


Figura 3.15. Espectros de EDS representativos de los composites obtenidos por a) P1 y b) P2 con la respectiva imagen de la región sobre la que fue obtenido.

Considerando que la metodología P2 presentan una distribución de nanopartículas no homogénea sobre las fibras y mayor dispersión de tamaños, se eligió a la P1 para proseguir con los experimentos.

A continuación se presentarán los resultados de la caracterización estructural, morfológica y composicional de los compositos obtenidos y se discutirá el efecto de la temperatura sobre éstos.

3.2.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Infrarrojo por Transformada de Fourier.

En la figura 3.16 se presentan los espectros de transmitancia determinada de medidas de reflectancia difusa en el mediano infrarrojo (MIR) de los compositos obtenidos variando la temperatura de calcinación. Para comparación se muestra también el espectro de las fibras calcinadas a 450°C sin impregnar. Primero podemos observar como las bandas asociadas a los precursores utilizados para el electrohilado de TiO₂ (identificadas con líneas rojas) tienen una señal menor en los espectros de los compositos, indicativo de que se eliminan o reducen su concentración con la calcinación adicional. Para el caso del composito con doble calcinación, primero a 300 y luego a 350 °C, se observan dos bandas ensanchadas entre 1600 y 1300 cm⁻¹ lo cual se puede atribuir a humedad absorbida durante el almacenaje de las muestras.¹³⁶ En el composito calcinado a 350 °C, se observa una banda que no se identificó anteriormente, ésta se ubica en 1630 cm⁻¹ aproximadamente (línea azul) y comúnmente se reporta como una vibración asociada al enlace C=C, lo cual no tiene sentido respecto a lo esperado pues no se puede asociar a ningún posible producto secundario de la impregnación. No obstante, también se ha reportado que la vibración ubicada en dicho número de onda se puede deber a la flexión de la molécula H-O-H,¹³⁷ el cual puede ser asociado a la presencia de agua o humedad del ambiente adsorbida por la muestra. Por otra parte, la banda asociada al enlace Ti-O (760 cm⁻¹) se mantiene muy pronunciada en todos los espectros, lo cual es de esperarse pues una transformación química en las fibras utilizadas como soporte era poco probable.

En general los espectros de los compositos Au/TiO₂ no muestran bandas que se asocien a los compuestos precursores utilizados para la impregnación de oro, a los

usados para lavarlos o productos secundarios, lo que permite indicar que la elección de estos materiales, así como los procedimientos aplicados fueron los correctos. Es decir, se obtuvieron composites sin la presencia de posibles contaminantes o compuestos ajenos.

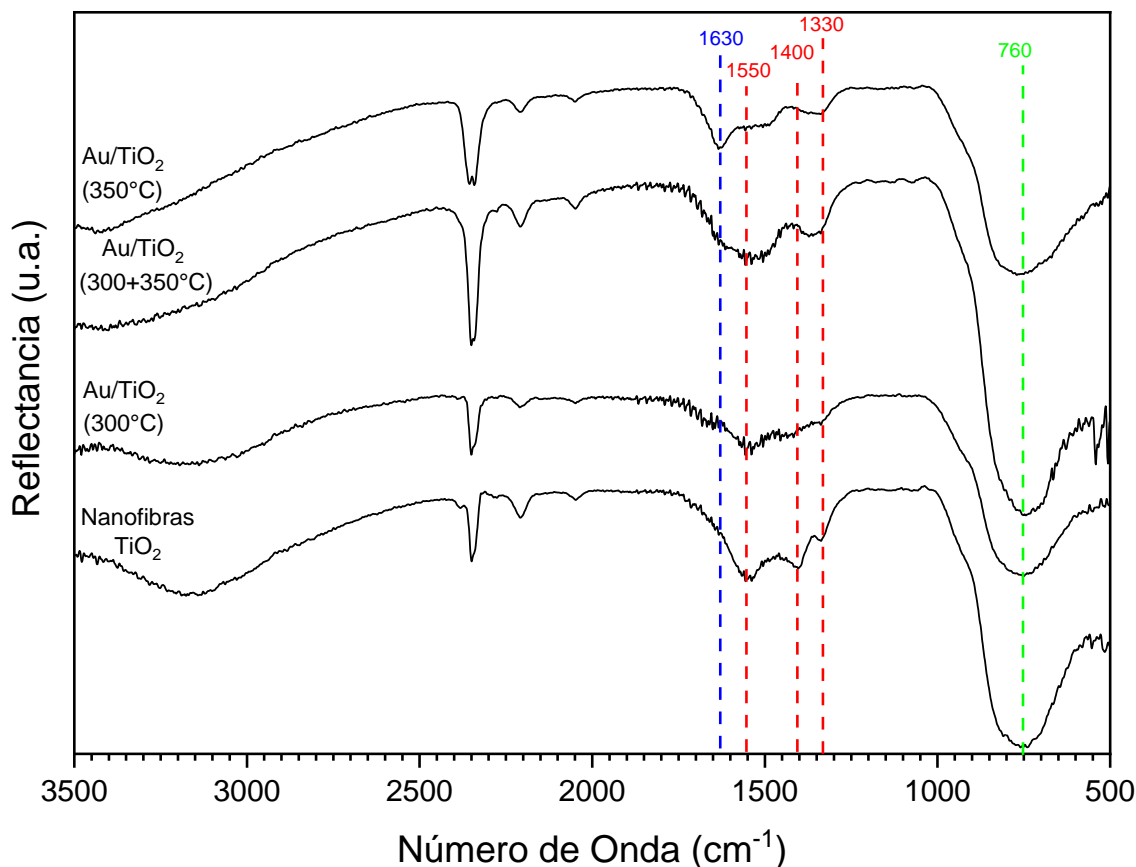


Figura 3.16. Espectros de Reflectancia difusa MIR de nanofibras de TiO₂, y de composites calcinados a 300, 300 + 350 y 350 °C. Los espectros fueron desplazados para su comparación

3.2.3 Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de los composites comparados con los de las fibras sobre las que no se depositó oro se presentan en la figura 3.17. Para la identificación del oro se usó como referencia la ficha PDF-001-1172. En la figura se puede observar claramente la aparición de los picos correspondientes a los planos (111) en 38.3°, (200) en 44.6°, (220) en 64.87° y (311) en 77.85° propios del oro en fase cúbica, lo

cual es otro indicativo del depósito exitoso y reducción de oro a nanopartícula metálica sobre las fibras (ya vistas por SEM). De forma general no hay diferencia significativa entre los difractogramas de las muestras calcinadas a 300 °C y 300 más 350 °C, sin embargo, en la muestra a 350 °C se observa un incremento de la intensidad de los picos característicos de la fase cúbica del oro lo que cualitativamente indica un aumento y se confirma cuantitativamente con un análisis Rietveld cuyos resultados se resumen en la tabla 3.3. Es posible observar claramente como aumenta el porcentaje de oro en los composites al variar el proceso de calcinación (300+350 °C) o incrementar la temperatura (350 °C). Este aumento se atribuye principalmente al hecho de que, a una temperatura de 300 °C, la reacción descrita en la ecuación 2.8 no se lleva a cabo en su totalidad y la reducción del oro a oro metálico se completa parcialmente. No obstante, se observa un comportamiento interesante pues, aunque las dos últimas muestras fueron calcinadas a 350 °C independientemente de la primera calcinación a 300 °C en una de ellas, se esperaría un resultado similar en cuanto al aumento relativo del oro en fase cúbica, situación que no ocurre ya que la muestra calcinada directamente a 350 °C el porcentaje en peso de oro presente es mayor (0.21 % más respecto a la calcinada a 300 + 350 °C). Incluso, intuitivamente podría esperarse que la concentración de oro en la muestra calcinada a 300 + 350 °C fuese mayor ya que durante la segunda calcinación transcurrieron 2 h, dando un mayor tiempo para que se lleven a cabo las reacciones correspondientes para la reducción del oro. Debido al comportamiento inesperado, se propone que la diferencia en la concentración de oro en fase cúbica sea debida a la interacción del soporte y de los precursores del metal en ambos procesos puesto que se ha reportado que este fenómeno influye en el proceso de impregnación.¹³⁸ Se considera esta idea bajo el hecho de que después de 300 °C la reacción de descomposición ha avanzado parcialmente a pesar de no ser completada, reduciendo de esta forma la cantidad de precursor disponible para interactuar con la superficie de las fibras, impidiendo la reducción del oro sobre éstas, favoreciendo en su lugar la coalescencia de las partículas ya existentes. De esta forma se puede concluir que la metodología aplicada para la

calcinación tiene un fuerte efecto, incluso más que el de la temperatura, situación que se observa también en la caracterización morfológica.

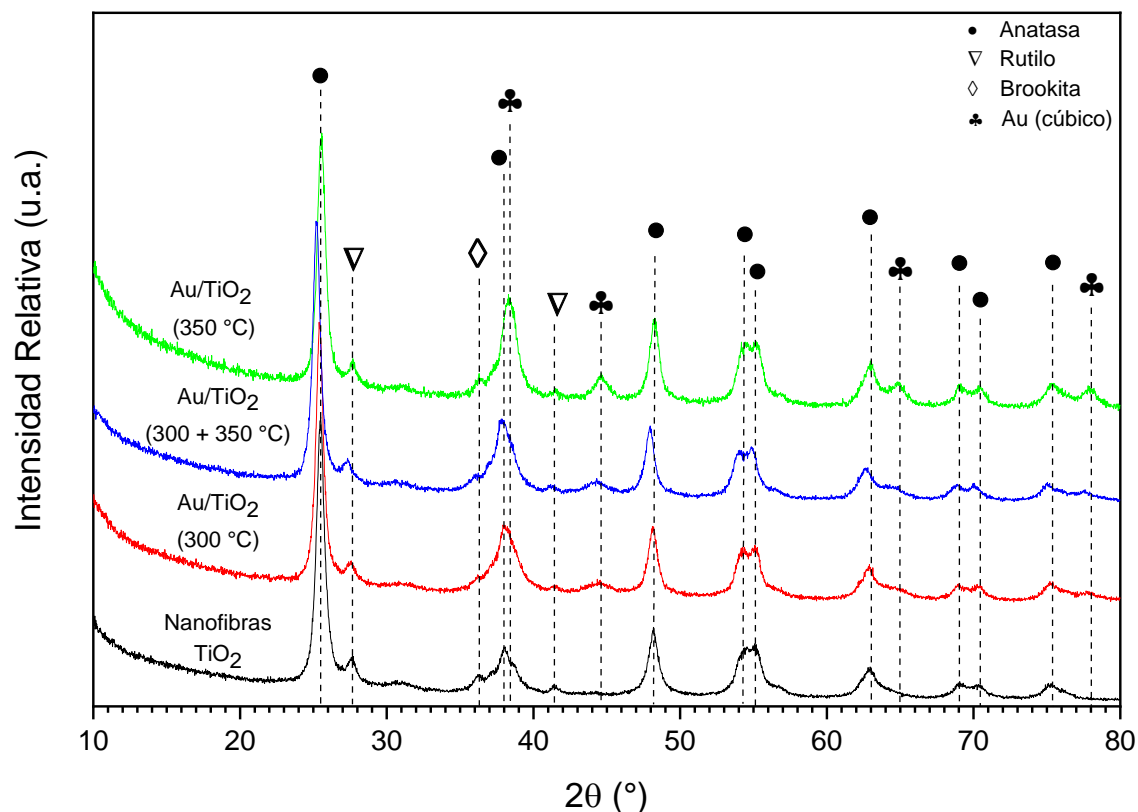


Figura 3.17. Difractogramas de nanofibras de TiO_2 y composites Au/TiO_2 con temperaturas de calcinación de 300, 300 + 350 y 350 °C. Los difractogramas fueron desplazados para su comparación.

Tabla 3.3. Análisis cuantitativo de las fases presentes determinadas por refinamiento Rietveld

Muestra	Composición (% peso)				Residuos de ajuste Rietveld	
	Anatasa	Rutilo	Brookita	Au (Cúbico)	Rwp	Rexp
Nanofibras TiO_2	80.26	15.06	4.68	-	4.11	2.27
Au/TiO_2 (300 °C)	66.62	18.37	13.49	1.52	4.26	2.91
Au/TiO_2 (300+350 °C)	75.02	13.75	9.53	1.70	4.35	2.55
Au/TiO_2 (350 °C)	77.34	15.71	5.04	1.91	4.87	2.77

3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS)

A continuación, se presenta la imagen a 100,000x de los compositos calcinados a 300 °C (Fig. 3.18 a), y los sometidos a una segunda calcinación de 350°C (Fig. 3.18 b y c). Se puede observar que la distribución de las partículas de oro es similar para ambas muestras (Fig. 3.18 a y b). Sin embargo, se encontraron zonas (Fig. 3.18 c) con algunas aglomeraciones y con tamaños de partícula más grandes en el composito sometido a doble calcinación, lo cual es claramente observado en los histogramas de distribución de tamaño (Fig. 3.19 a y b). Aquí se observa que los diámetros de nanopartículas para el segundo caso alcanzan valores de hasta 36 nm con una mayor distribución de tamaño entre 6 y 10 nm y un promedio de 9.9 nm, mientras que la muestra calcinada solo a 300 °C presenta una dispersión menor (entre 3 y 14 nm) concentrándose la población entre 5 y 7 nm y un diámetro promedio de 6.6 nm. Entonces, es claro que la calcinación adicional, genera una mayor cantidad de oro y así un incremento de tamaño de partícula y de la dispersión.

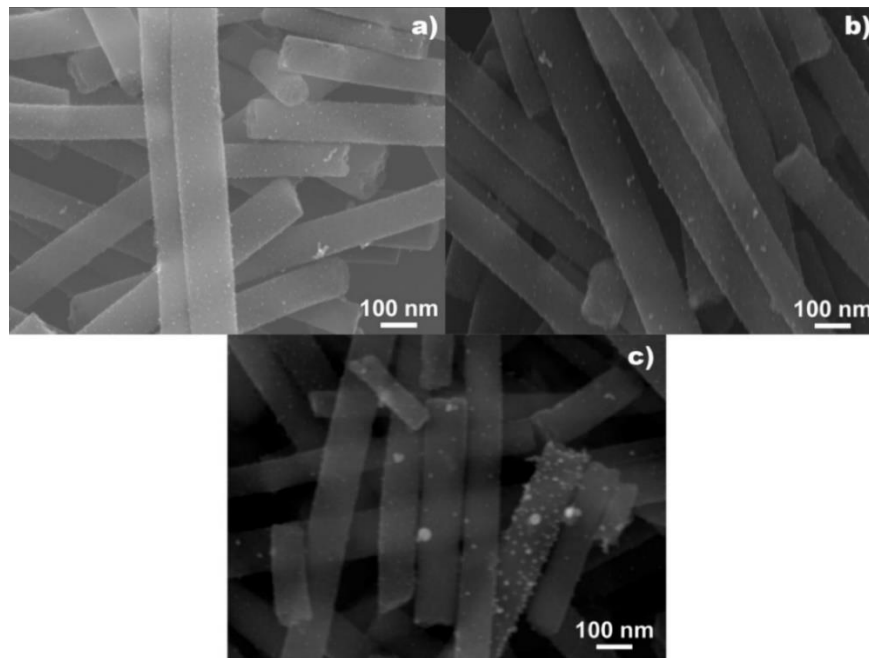


Figura 3.18. Imágenes SEM a 100,000x para el composito Au/TiO₂ calcinado a 300 °C (a) y después de calcinarse por segunda vez a 350°C (b y c).

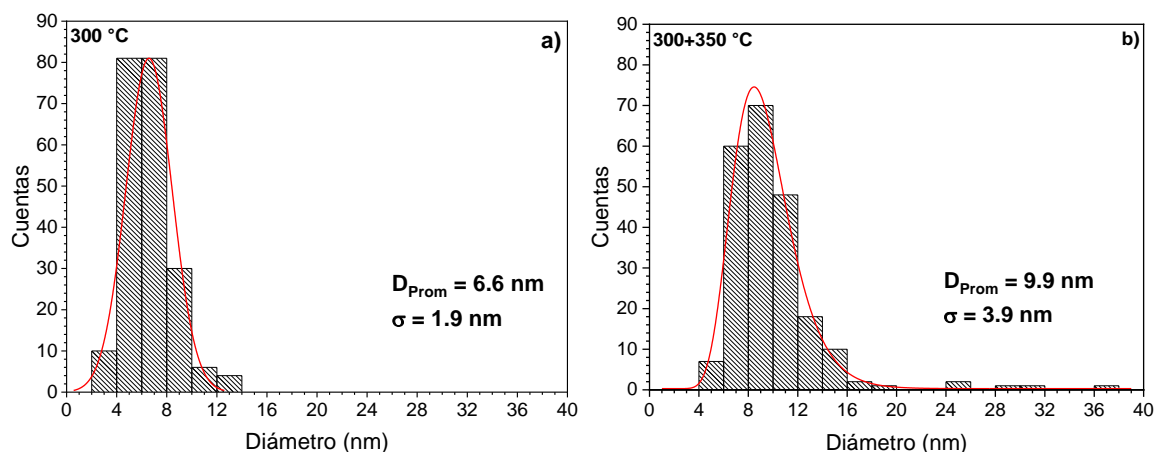


Figura 3.19. Distribución de tamaño de partícula: a) Fibras impregnadas calcinadas a 300 °C y b) fibras impregnadas calcinadas a 300 + 350 °C.

La muestra calcinada directamente a 350 °C presenta a simple vista una disminución de la población de nanopartículas en la imagen obtenida con señal de electrones secundarios (Fig. 3.20 a). No obstante, al cambiar a modo de electrones retrodispersados (Fig. 3.20 b), que permite la diferenciación de materiales de diferente composición mediante cambios en los contrastes, se puede notar en realidad que las nanopartículas si están distribuidas en gran número sobre las fibras. De igual forma, esto permitió obtener la distribución de tamaños de diámetro (Fig. 3.20 c) la cual nuevamente es amplia (de 6 a 32 nm aproximadamente con un promedio de 11.39 nm). Sin embargo, partículas con diámetros mayores a 22 nm son muy pocas, solo se encontraron aproximadamente 2 nanopartículas con $D > 22$ nm en comparación a lo observado en la muestra calcinada a 300 + 350 °C.

Los resultados de diámetros obtenidos y desviación estándar de cada composito se agrupan en la tabla 3.4

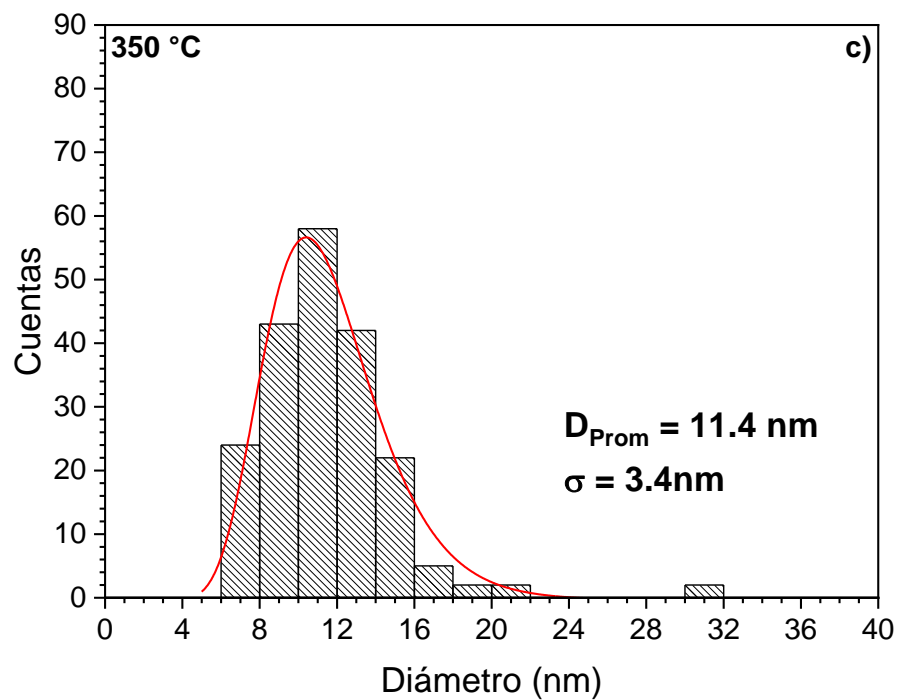
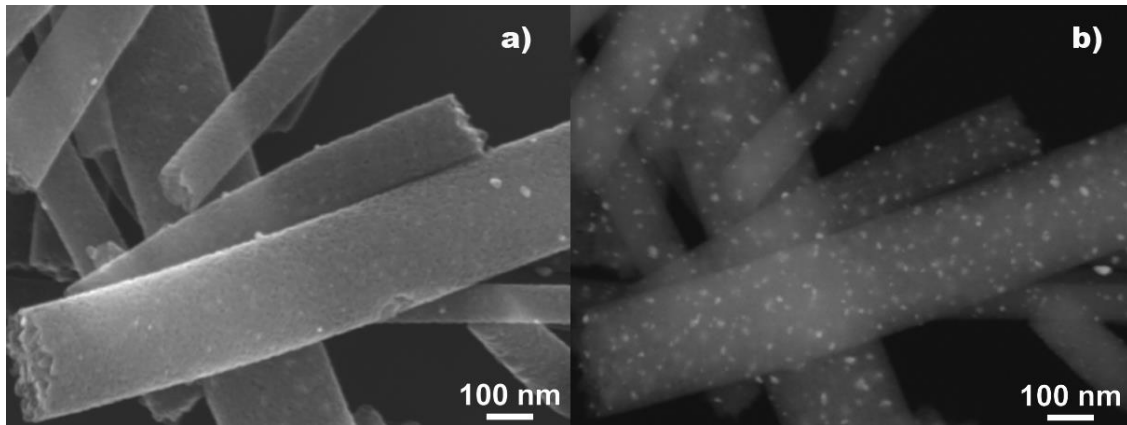


Figura 3.20. Imagen SEM de composites calcinados directamente a 350 °C a 100,000x en modo de a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados. c) Histograma de distribución de diámetro de nanopartículas.

Tabla 3.4. Resultados de distribución de tamaño de partícula

Muestra	D_{prom}	σ
Au/TiO ₂ (300 °C)	6.6	1.9
Au/TiO ₂ (300+350 °C)	9.9	3.9
Au/TiO ₂ (350 °C)	11.4	3.4

Los resultados de la caracterización morfológica muestran como la calcinación adicional tiene un efecto en la distribución y tamaño de partícula, lo último debido parcialmente al efecto de coalescencia de las nanopartículas. Podemos ver como la calcinación a 300 °C, generó las partículas de oro con menores diámetros y distribución. Por otro lado, cuando se somete a una segunda calcinación (350 °C), ocurren dos procesos el primero es que el oro adicional incrementa el tamaño de partícula y el segundo es que parte de esas partículas se unen, proceso que se beneficia también con el aumento de la temperatura. La coalescencia es notable en zonas donde se observa aglomeración y consecuente aumento de diámetros en las nanopartículas. Esto explicaría las diferencias entre las muestras tratadas con dos calcinaciones y la de sólo 350 °C, ya que en ésta la distribución de partículas es homogénea y la de tamaños es más localizada (Figs. 3.18 - 20 y tabla 3.4).

Por otra parte, se observa también que el depósito de nanopartículas sobre el TiO₂ difiere cuando se calcina el composito directamente a 350 °C ya que de inicio no se logran observar claramente las nanopartículas sobre la superficie de las fibras con la señal de electrones secundarios, y puesto que esta señal muestra topográficamente la morfología del composito podría significar que no se depositaron las nanopartículas de oro. Sin embargo, usando electrones retrodispersados se confirma su presencia (Fig. 3.20 b), lo cual indica que éstas crecieron parcialmente entre los granos de las fibras. Esto complementa la idea de la importancia del proceso de calcinación y no solo de la temperatura a la que ésta se lleve a cabo por lo que sería un aspecto importante a considerar en futuras investigaciones.

Para el análisis de EDS se usó un voltaje de aceleración de 15 kV para el haz primario. Los espectros obtenidos para las tres muestras de compositos (con valores de intensidad relativa) fueron desplazados para su comparación con el espectro obtenido para las nanofibras de TiO₂ y se presentan en la figura 3.21. Las líneas de carbón (K α_1 , 0.27 eV) y cobre (L α_1 , 0.93 eV y K α_1 , 8.05 eV) tienen su origen en las rejillas de cobre con película de carbón utilizadas para sostener a las fibras del composito. Algunos resultados de la composición tomados en porcentaje

atómico para cada elemento se sintetizan en la tabla 3.5 donde de nueva cuenta se observa el aumento relativo del oro al calcinarse a 350°C por lo que esta información sería complementaria a lo ya discutido con DRX. Cabe destacar que los valores en porcentaje atómico son diferentes a la concentración en porcentaje en peso debido a los pesos atómicos de los componentes. Los porcentajes en peso del oro obtenidos por este análisis son superiores a 3%, lo cual está alejado del nominal estimado y no es comparable con los resultados obtenidos mediante refinamiento Rietveld. Sin embargo, no hay que olvidar que EDS es una técnica más puntual y en ese sentido menos representativa en comparación a la información brindada por DRX. A pesar de esto, tanto EDS como DRX permiten ver la tendencia en el aumento de la cantidad de oro al incrementar la temperatura de calcinación o modificar la forma en la que ésta se lleva a cabo, de tal forma que en este aspecto los resultados son congruentes entre sí.

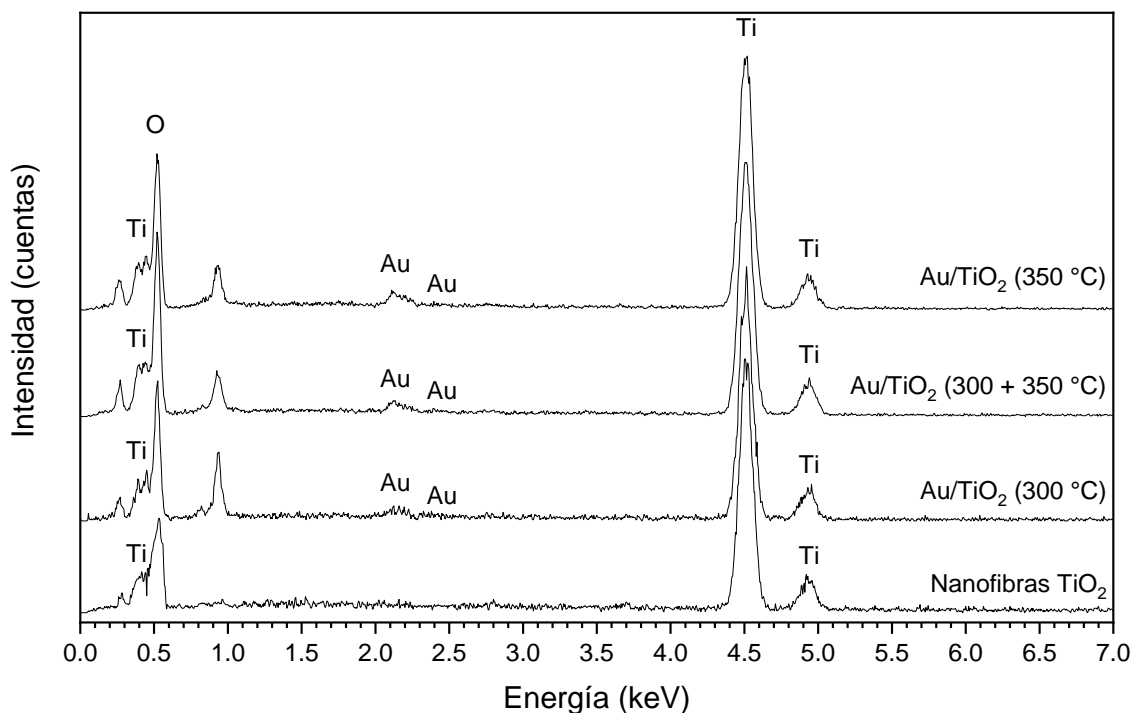


Figura 3.21. Espectro de EDS representativo de a) nanofibras de TiO₂ y los composites calcinados a: b) 300, c) 300 + 350 y d) 350 °C. Los espectros fueron desplazados para su comparación.

Tabla 3.5. Composición (% atómico) de las nanofibras de TiO₂ y compositos Au/TiO₂ (EDS).

Muestra	Composición (% atómico)		
	O	Ti	Au
Nanofibras TiO ₂	66.66	33.33	-
Au/TiO ₂ 300 °C	66.59	32.97	0.43
Au/TiO ₂ 300 + 350 °C	66.58	32.88	0.54
Au/TiO ₂ 350 °C	66.57	32.84	0.59

Conclusiones

De acuerdo a los resultados y discusión realizada en este trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones.

Del análisis morfológico se determinó que las condiciones establecidas en la técnica de electrohilado permiten la obtención de nanofibras porosas y granulares de TiO_2 con diámetros entre 40 y 200 nm.

La caracterización estructural de las nanofibras muestra que son ricas en fase anatasa, pero con presencia de las fases rutilo y brookita.

La metodología implementada permite obtener nanofibras de TiO_2 reproducibles.

La caracterización óptica determinó que la energía de *brecha prohibida óptica* obtenida presenta valores que se encuentran cercanos a lo reportado para el TiO_2 en fase anatasa.

La caracterización estructural por difracción de rayos-X del compuesto Au/TiO_2 indica que la metodología P1 de impregnación húmeda permite obtener nanopartículas metálicas de oro en fase cúbica depositadas sobre las fibras.

La caracterización morfológica, de composición y estructural de los compuestos determinó la influencia de la calcinación sobre la distribución, concentración y tamaño de las nanopartículas de oro sobre las nanofibras. Sin embargo, se observó que la forma en la que se lleva a cabo la calcinación tiene una mayor influencia que la temperatura por sí sola sobre el producto final.

La caracterización de composición atómica por EDS y vibraciones por DR-FTIR confirmó que el lavado aplicado en el proceso de impregnación favorece la eliminación de contaminantes en el compuesto Au/TiO_2 .

Bibliografía

- ¹ S. Vigneswaran and Unesco, *Water and Wastewater Treatment Technologies* (Springer Singapore, Singapore, 2019).
- ² M.A. Islam, I. Ali, S.M.A. Karim, M.S. Hossain Firoz, A.N. Chowdhury, D.W. Morton, and M.J. Angove, *J. Water Process Eng.* **32**, 100911 (2019).
- ³ N. Rahimi, R.A. Pax, and E.M.A. Gray, *Prog. Solid State Chem.* **44**, 86 (2016).
- ⁴ S. Kenmoe, O. Lisovski, S. Piskunov, D. Bocharov, Y.F. Zhukovskii, and E. Spohr, *J. Phys. Chem. B* **122**, 5432 (2018).
- ⁵ S.G. Kumar and L.G. Devi, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13211 (2011).
- ⁶ M. Jami, R. Dillert, Y. Suo, D.W. Bahnemann, and M. Wark, *Int. J. Photoenergy* **2018**, 1 (2018).
- ⁷ K. Fujishima, A. and Honda, A. Fujishima, and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- ⁸ A. Fujishima, X. Zhang, and D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008).
- ⁹ A. Fujishima and X. Zhang, *Comptes Rendus Chim.* **9**, 750 (2006).
- ¹⁰ T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill, *Sci. Rep.* **4**, 1 (2015).
- ¹¹ T. Peng, J.A. Lalman, and M. Zhou, *ACS Symp. Ser.* **1317**, 135 (2019).
- ¹² M. Nasr, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, and M. Bechelany, *ChemSusChem* **11**, 3023 (2018).
- ¹³ Y. Zhao and Y. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 26 (2018).
- ¹⁴ N.C. Khang, N. Van Minh, and I.S. Yang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 6494 (2011).
- ¹⁵ N.R. Neti, R. Misra, P.K. Bera, R. Dhodapkar, S. Bakardjieva, and Z. Bastl, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **40**, 328 (2010).
- ¹⁶ S.Y. Janbandhu, A. Joshi, S.R. Munishwar, and R.S. Gedam, *Appl. Surf. Sci.* **497**, 143758 (2019).
- ¹⁷ K.J. Noh, H.J. Oh, B.R. Kim, S.C. Jung, W. Kang, and S.J. Kim, *J. Nanomater.* **2012**, 1 (2012).
- ¹⁸ P.L. Gareso, Musfitasari, and E. Juarlin, *J. Phys. Conf. Ser.* **979**, 012060 (2018).
- ¹⁹ W.L. Kostedt IV, A.A. Ismail, and D.W. Mazyc, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 1483 (2008).
- ²⁰ P.D. Cozzoli, E. Fanizza, R. Comparelli, M.L. Curri, A. Agostiano, and D. Laub, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9623 (2007).

- ²¹ E. Formo, E. Lee, D. Campbell, and Y. Xia, *Nano Lett.* **8**, 668 (2008).
- ²² S. Muduli, O. Game, V. Dhas, K. Vijayamohanan, K.A. Bogle, N. Valanoor, and S.B. Ogale, *Sol. Energy* **86**, 1428 (2012).
- ²³ Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 458 (2014).
- ²⁴ F. Javed, S. Javed, M. Mujahid, F. ul Inam, and A.S. Bhatti, *Ceram. Int.* **45**, 22336 (2019).
- ²⁵ A. Tanaka, Y. Nishino, S. Sakaguchi, T. Yoshikawa, K. Imamura, K. Hashimoto, and H. Kominami, *Chem. Commun.* **49**, 2551 (2013).
- ²⁶ N. Chandrasekharan and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10851 (2002).
- ²⁷ V. Subramanian, E.E. Wolf, and P. V. Kamat, *Langmuir* **19**, 469 (2003).
- ²⁸ D. William and J. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction* (2018).
- ²⁹ P. Sangpour, F. Hashemi, and A.Z. Moshfegh, *J. Phys. Chem. C* **114**, 13955 (2010).
- ³⁰ A.R. Rayees, S. Satnam, and P. Bonamali, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17**, 1210 (2017).
- ³¹ A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, and H. Kominami, *ACS Catal.* **3**, 79 (2013).
- ³² Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
- ³³ W. Weppner, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 4535 (2012).
- ³⁴ U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2002).
- ³⁵ T. Jones, J. Edwards, and J. Kallioinen, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (Wiley, 2019), pp. 1–76.
- ³⁶ J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20382 (2014).
- ³⁷ M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.S. Liu, A. Hagfeldt, and J. Guo, *Chem. Rev.* **114**, 9662 (2014).
- ³⁸ L. Sang, Y. Zhao, and C. Burda, *Chem. Rev.* **114**, 9283 (2014).
- ³⁹ D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, and G. Oskam, *Nanotechnology* **19**, (2008).
- ⁴⁰ F. De Angelis, C. Di Valentin, S. Fantacci, A. Vittadini, and A. Selloni, *Chem. Rev.* **114**, 9708 (2014).
- ⁴¹ M. Mohamad, B.U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, and R. Hussain, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **31**, 405 (2015).

- ⁴² S. Jeong, J.-S. Youn, and K.-J. Jeon, *Int. J. Hydrogen Energy* **1** (2019).
- ⁴³ Y. Yang, M. Qiu, and L. Liu, *Ceram. Int.* **42**, 15081 (2016).
- ⁴⁴ Q.D. Truong, H.T. Hoa, and T.S. Le, *J. Colloid Interface Sci.* **504**, 223 (2017).
- ⁴⁵ S. Yadav and G. Jaiswar, *J. Chinese Chem. Soc.* **64**, 103 (2017).
- ⁴⁶ C.C. Liu, Y.H. Hsieh, P.F. Lai, C.H. Li, and C.L. Kao, *Dye. Pigment.* **68**, 191 (2006).
- ⁴⁷ N. Riaz, M.A. Bustam, C.F. Kait, Z.B. Man, M.S. Khan, A.M. Shariff, B. Shimekit, S. Ullah, and A.E.I. Elkhalfah, *Appl. Mech. Mater.* **625**, 770 (2014).
- ⁴⁸ M. Wang, J. Iocozia, L. Sun, C. Lin, and Z. Lin, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2182 (2014).
- ⁴⁹ L. Andronic and A. Duta, *Thin Solid Films* **515**, 6294 (2007).
- ⁵⁰ P. Nyamukamba, L. Tichagwa, S. Mamphweli, and L. Petrik, *Int. J. Photoenergy* **2017**, 1 (2017).
- ⁵¹ R. Selvapriya, J. Mayandi, V. Ragavendran, V. Sasirekha, J. Vinodhini, and J.M. Pearce, *Ceram. Int.* **45**, 7268 (2019).
- ⁵² M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, and K. Sumathy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 1331 (2006).
- ⁵³ N.A. Ilahi, R. Suryana, F. Nurrosyid, and N. Linda Kusuma, *J. Phys. Conf. Ser.* **795**, 012033 (2017).
- ⁵⁴ Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, and P. Wang, *Chem. Rev.* **114**, 10095 (2014).
- ⁵⁵ J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **114**, 9919 (2014).
- ⁵⁶ A. Laguna, *Modern Supramolecular Gold Chemistry*, 1st ed. (Wiley, Zaragoza, 2008).
- ⁵⁷ V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Maragò, and M.A. Iatì, *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 203002 (2017).
- ⁵⁸ S. Zeng, K.T. Yong, I. Roy, X.Q. Dinh, X. Yu, and F. Luan, *Plasmonics* **6**, 491 (2011).
- ⁵⁹ S. Link and M.A. El-sayed, *J. Phys. Chem. B* **1**, 4212 (1999).
- ⁶⁰ L. Wu, F. Li, Y. Xu, J.W. Zhang, D. Zhang, G. Li, and H. Li, *Appl. Catal. B Environ.* **164**, 217 (2015).
- ⁶¹ E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, and B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2344 (2010).
- ⁶² G. Wan, X. Peng, M. Zeng, L. Yu, K. Wang, X. Li, and G. Wang, *Nanoscale Res.*

Lett. **12**, 535 (2017).

⁶³ L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N.N. Le To, J.M. Krafft, and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **110**, 22471 (2006).

⁶⁴ J. Nie, J. Schneider, F. Sieland, L. Zhou, S. Xia, and D.W. Bahnemann, *RSC Adv.* **8**, 25881 (2018).

⁶⁵ Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, and M.Y. Han, *Adv. Mater.* **24**, 2310 (2012).

⁶⁶ A. Mageswari, R. Srinivasan, P. Subramanian, N. Ramesh, and K.M. Gothandam, in edited by S. Ranjan, N. Dasgupta, and E. Lichtfouse (Springer International Publishing, Cham, 2016), pp. 31–71.

⁶⁷ G. Khandelwal, K. Sharma, and V. Kumar, *Graphene-Metal Modified Electrochemical Sensors* (Elsevier Inc., 2018).

⁶⁸ S.H. Feng and G.H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses* (2017).

⁶⁹ A. Mallik and B.C. Ray, *Int. J. Electrochem.* **2011**, 1 (2011).

⁷⁰ X.-C. Dai, S. Hou, M.-H. Huang, Y.-B. Li, T. Li, and F.-X. Xiao, *J. Phys. Energy* **1**, 022002 (2019).

⁷¹ A.E. Danks, S.R. Hall, and Z. Schnepf, *Mater. Horizons* **3**, 91 (2016).

⁷² J. Doshi and D.H. Reneker, *J. Electrostat.* **35**, 151 (1995).

⁷³ J.H. Wendorff, S. Agarwal, and A. Greiner, *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications* (Wiley, 2010).

⁷⁴ T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, and S.S. Ramkumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 557 (2005).

⁷⁵ M. Benelmekki and A. Erbe, *Nanostructured Thin Films—Background, Preparation and Relation to the Technological Revolution of the 21st Century* (2019).

⁷⁶ N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, *Indian J. Phys.* **83**, 493 (2009).

⁷⁷ X. Tang and X. Yan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **81**, 378 (2017).

⁷⁸ W.M. Graeme, *The Theory of Composites* (Cambridge University Press, 2004).

⁷⁹ N. García García, *Rev. Plásticos Mod.* **105**, 166 (2013).

⁸⁰ R. Nayak, R. Padhye, and L. Arnold, in *Electrospun Nanofibers* (Elsevier, 2017), pp. 11–40.

⁸¹ S. Ramakrishna, K. Fujihara, and W.-E. Teo, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, 1st ed. (World Scientific Publishing, 2005).

⁸² A. Khalil, B. Singh Lalia, R. Hashaikeh, and M. Khraisheh, *J. Appl. Phys.* **114**, 171301 (2013).

- ⁸³ D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **87**, 4531 (2000).
- ⁸⁴ Y. Liu, L. Dong, J. Fan, R. Wang, and J. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **120**, 592 (2011).
- ⁸⁵ M. Mirjalili and S. Zohoori, *J. Nanostructure Chem.* **6**, 207 (2016).
- ⁸⁶ R.M. Nezarati, M.B. Eifert, and E. Cosgriff-Hernandez, *Tissue Eng. Part C Methods* **19**, 810 (2013).
- ⁸⁷ J.R.A. Sietsma, A. Jos van Dillen, P.E. de Jongh, and K.P. de Jong, in *Sci. Bases Prep. Heterog. Catal.* (Elsevier Masson SAS, 2006), pp. 95–102.
- ⁸⁸ J.M.C. Soares, M. Hall, M. Cristofolini, and M. Bowker, *Catal. Letters* **109**, 103 (2006).
- ⁸⁹ C. Baatz, N. Decker, and U. Prüße, *J. Catal.* **258**, 165 (2008).
- ⁹⁰ M. Bowker, A. Nuhu, and J. Soares, *Catal. Today* **122**, 245 (2007).
- ⁹¹ J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th ed. (John Wiley and Sons, 2004).
- ⁹² A.M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 1st ed. (Oxford University Press, 2001).
- ⁹³ J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* **3**, 37 (1968).
- ⁹⁴ D.L. Wood and J. Tauc, *Phys. Rev. B* **5**, 3144 (1972).
- ⁹⁵ S.K. Suram, P.F. Newhouse, and J.M. Gregoire, *ACS Comb. Sci.* **18**, 673 (2016).
- ⁹⁶ J. Torrent and V. Barrón, *Methods Soil Anal. Miner. Methods*, Vol. 5 367 (2008).
- ⁹⁷ H. Ishida, *Characterization of Composite Materials*, 1st ed. (Elsevier, London, 1994).
- ⁹⁸ J.H. Nobbs, *Rev. Prog. Color.* **15**, 66 (1985).
- ⁹⁹ A.E. Morales, E. Sanchez Mora, and U. Pal, *Revi. Mex. Fis.* **53**, 18 (2007).
- ¹⁰⁰ R. Onnainty and G. Granero, *Chitosan-Based Nanocomposites: Promising Materials for Drug Delivery Applications* (Elsevier Inc., 2019).
- ¹⁰¹ D.A. Skoog, F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed. (Cengage Learning, 2017).
- ¹⁰² S.T. Misture and R.L. Snyder, in *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (Elsevier, 2001), pp. 9799–9808.
- ¹⁰³ Y. Leng, in *Mater. Charact.*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008), pp. 45–77.
- ¹⁰⁴ W.D. Callister and D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th ed. (Wiley, 2013).

- ¹⁰⁵ D. Louër, *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* **723** (2016).
- ¹⁰⁶ C. Giacobazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris, and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, 1st ed. (Oxford University Press, Bari, Italy, 2013).
- ¹⁰⁷ M.L. Ramón García, *Introducción Al Método de Rietveld* (2007).
- ¹⁰⁸ S. ito Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto, and T. Yamaki, *Thin Solid Films* **515**, 1901 (2006).
- ¹⁰⁹ B.J. Inkson, in *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods*, 1st ed. (Elsevier, Sheffield, 2016), pp. 17–43.
- ¹¹⁰ M. Watanabe, in *Scanning Transm. Electron Microsc.* (Springer New York, New York, NY, 2011), pp. 291–351.
- ¹¹¹ M. Uo, T. Wada, and T. Sugiyama, *Jpn. Dent. Sci. Rev.* **51**, 2 (2015).
- ¹¹² M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, and M. Gotić, *J. Mol. Struct.* **480–481**, 645 (1999).
- ¹¹³ J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, and M. Anpo, *Mater. Lett.* **59**, 3378 (2005).
- ¹¹⁴ J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, K. Iino, and M. Anpo, *Top. Catal.* **35**, 261 (2005).
- ¹¹⁵ Y.K. Du, P. Yang, Z.G. Mou, N.P. Hua, and L. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.* **99**, 23 (2006).
- ¹¹⁶ S.A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez, and N.M. Victoria, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9851 (2000).
- ¹¹⁷ S.H. Song, X. Wang, and P. Xiao, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **94**, 40 (2002).
- ¹¹⁸ K. Otto, I. Oja Acik, M. Krunks, K. Tõnsuaadu, and A. Mere, *J. Therm. Anal. Calorim.* **118**, 1065 (2014).
- ¹¹⁹ Y.J. Song, M. Wang, X.Y. Zhang, J.Y. Wu, and T. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 1 (2014).
- ¹²⁰ I.A. Safo, M. Werheid, C. Dosche, and M. Oezaslan, *Nanoscale Adv.* **1**, 3095 (2019).
- ¹²¹ H. Liu, B. Zhang, H. Shi, Y. Tang, K. Jiao, and X. Fu, *J. Mater. Chem.* **18**, 2573 (2008).
- ¹²² S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage, *J. Non. Cryst. Solids* **89**, 206 (1987).
- ¹²³ M. José Velasco, F. Rubio, J. Rubio, and J.L. Oteo, *Thermochim. Acta* **326**, 91 (1999).
- ¹²⁴ M.J. Velasco, F. Rubio, J. Rubio, and J.L. Oteo, *Spectrosc. Lett.* **32**, 289 (1999).

- ¹²⁵ N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, and S. Phanichphant, *Mater. Lett.* **82**, 195 (2012).
- ¹²⁶ R. Jose, A. Kumar, R. Jose, K. Fujihara, J. Wang, and S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* **19**, 6536 (2014).
- ¹²⁷ M.P. Zheng, Y.P. Jin, G.L. Jin, and M.Y. Gu, *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 433 (2000).
- ¹²⁸ M.P. Zheng, M.Y. Gu, Y.P. Jin, H.H. Wang, P.F. Zu, P. Tao, and J.B. He, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **87**, 197 (2001).
- ¹²⁹ B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, and H.T. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **442**, 1 (2015).
- ¹³⁰ W. Sigmund, J. Yuh, H. Park, V. Maneeratana, G. Pyrgiotakis, A. Daga, J. Taylor, and J.C. Nino, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 395 (2006).
- ¹³¹ U. Balachandran and N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* **42**, 276 (1982).
- ¹³² O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14567 (2012).
- ¹³³ H. Zhang, M. Yu, and X. Qin, *Nanomaterials* **9**, (2019).
- ¹³⁴ H. Shen and F.H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 692 (1984).
- ¹³⁵ J.I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, 2nd ed. (Dover Publications, New York, 1975).
- ¹³⁶ J. Coates, *Encycl. Anal. Chem.* 1 (2004).
- ¹³⁷ B. Mizaikoff, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8683 (2013).
- ¹³⁸ K.P. De Jong, *Synthesis of Solid Catalysts* (Wiley, 2009).



BUAP

Oficio No. IF-SACAD058/2020

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

MTRA. MARÍA ELENA RUIZ VELASCO
Directora de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Presente

La que suscribe, Directora del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", le informo que el **ING. JAIRO ENRIQUE MORENO OREA**, matrícula: **218470412**, presentará y defenderá su examen de grado de **MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la **MODALIDAD DE PRESENTACION DE TESIS**, cuyo título es: **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE Au/TiO₂ CRECIDOS POR LOS MÉTODOS DE ELECTROHILADO E IMPREGNACIÓN HÚMEDA"**, que se llevará a cabo el día **martes 12 de enero de 2021 a las 16:00 horas**. Se informa que dicho **EXAMEN DE GRADO SERÁ EN LÍNEA** debido a la emergencia sanitaria por el virus SARS CoV-2 a través de la plataforma Meet. El Jurado Examinador estará integrado por:

- | | |
|--------------------------------------|-------------|
| ❖ Dr. Enrique Sánchez Mora. | Presidente. |
| ❖ Dr. Antonio Flores Riveros. | Secretario. |
| ❖ Dr. Siva Kumar Krishnan. | Vocal. |
| ❖ Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez. | Vocal. |

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

H. Puebla de Z-, a 17 de diciembre de 2020


DRA. MARÍA EUGENIA MENDOZA ALZATE
DIRECTORA



Instituto de Física
"Luis Rivera Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 Sur, Edif. IF1,
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008