



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO₂ mesoporoso
obtenidas por el método sol-gel”.**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Melvia Carinne Mejía Vázquez
Matrícula Número: 217470712

Dirigida por:

Dr. Jesús Carrillo López
Director

Dr. Mauricio Pacio Castillo
Codirector

Dra. Nini Rose Mathews
Asesor Externo

©BUAP, 12 junio de 2020
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #638111

AGRADECIMIENTOS:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por apoyarme con la beca de manutención a lo largo de mis estudios de posgrado (CVU/Becario): **638111/ 217470712**

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por permitirme realizar mis estudios.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por brindarme todas las facilidades para realizar mis estudios en sus instalaciones.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), por brindarme la oportunidad de poder realizar una estancia de investigación en sus instalaciones, además de proporcionarme los equipos e instrumentos necesarios para realizar los trabajos de investigación de mi tema de tesis. Este trabajo fue parte del proyecto PAPIIT-IN104518.

A mis tutores

La Dra. Nini Rose Mathews, por la gran oportunidad que me brindó al mantener las puertas abiertas de su laboratorio en la realización de este proyecto de tesis, por compartir sus conocimientos, por su enseñanza y apoyo.

El Dr. Mauricio Pacio Castillo, por su asesoramiento y apoyo a lo largo de mis estudios de maestría.
El Dr. Jesús Carrillo López, por sus observaciones y comentarios.

A los integrantes del jurado, Dr. Héctor Juárez Santiesteban, por su enseñanza, apoyo y asesoramiento a lo largo de mis estudios de maestría.

A la Dra. María Josefina Robles Águila por su apoyo, comentarios y conocimientos sumados a este trabajo.

Al Dr. Carlos Bueno Avedaño por las observaciones constructivas y su apoyo.

A los técnicos, M. C. Gildardo Casarrubias Segura, por el apoyo en la caracterización de AFM.

A la Dra. Patricia E. Altuzar Coello por el apoyo en la caracterización de las muestras por Difracción de Rayos X.

A Roger Castillo Palomera por su apoyo en la caracterización de SEM.

Al Dr. Arturo Martínez Ayala por apoyarme en el laboratorio y por compartir sus conocimientos.

Agradezco a Janina y a Yaneth por asistirme en la organización de material del Posgrado.

A mis colegas del laboratorio que vi llegar, crecer y continuar su camino, GRACIAS.

DEDICATORIA

A mi madre

Francisca Vásquez González que siempre se mostró constante en todo y que con sacrificios logró guiarme y llevarme a donde me encuentro en estos momentos, de ella aprendí que cuando las cosas se realizan con trabajo y esfuerzo se llega a la cima de las metas fijadas por el valor que representó en su momento, hoy sin duda mi logro es de ella al ser el pilar más importante en mi desarrollo personal y académico.

A mi abuela

Dalila que con sus años y experiencia ha sabido transmitirme sus conocimientos sobre la vida, siendo una guía de fortaleza y valores que me han ayudado a desarrollarme con entereza y rectitud.

A mis hermanos

Carlos, Cynthia, Victor, Félix, que siempre se mantuvieron constantes ante mi desarrollo como estudiante, que con sus consejos y apoyo incondicional estuvieron siempre que los necesite, mi agradecimiento y admiración para cada uno de ellos, los amo.

A mis mejores amigos y compañeros de clase

Imelda, Nathally, Pablo, Mariana, Yoomara, Santiago, Oscar, José Juan, Clara, Teresa, Alejandra, Josué, Olga, Marino, muchas gracias por su amistad, por su infinito apoyo durante mi estancia en Puebla, por haber estado presente en este logro, por compartir sus conocimientos y sobre todo por tener siempre una sonrisa sincera.

Con el más sincero cariño a todos. ¡Gracias!

Contenido

ÍNDICE GENERAL	8
RESUMEN	9
CAPÍTULO 1	10
INTRODUCCIÓN	10
1.1. OBJETIVO GENERAL	13
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
1.3. JUSTIFICACIÓN	14
1.4. HIPÓTESIS	15
BIBLIOGRAFÍA	16
CAPÍTULO 2	19
MARCO TEÓRICO	19
2.1. Dióxido de Titanio (TiO ₂)	20
2.1.1. Métodos de síntesis	22
2.1.2. Aplicaciones del dióxido de titanio	23
2.2. Estado del arte del TiO ₂ mesoporoso	23
2.2.1. Métodos de síntesis	24
2.3. TiO ₂ Mesoporoso	25
2.4. Surfactante	26
2.5. Clasificación de surfactantes	26
2.6. Aplicación de los surfactantes	28
2.7. Tetracloruro de titanio (TiCl ₄)	29
2.8. Pluronic P123	29
2.9. Pluronic F127	31
2.10. Plantillas blandas	31
2.11. Efecto de los surfactantes y la formación de poros	32
2.12. Películas delgadas	32
2.12.1. Deposición de las películas delgadas	33
2.12.2. Métodos de depósito	33
2.13. Proceso de sol-gel	34
2.13.1. Ventajas del proceso sol-gel	35
BLIBLIOGRAFÍA	38
CAPÍTULO 3	46
DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO ₂ y TiO ₂ -m	46
3.1. Síntesis del TiO ₂	47

3.2. Síntesis de TiO ₂ mesoporosa	47
3.3. Películas delgadas de TiO ₂ puro	48
3.4. Películas delgadas de TiO ₂ mesoporosas	49
3.5. Técnicas de Caracterización	50
3.6. Difracción de rayos X (DRX)	51
3.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	52
3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
3.9. Espectroscopia UV-visible (UV-vis)	54
3.10. Caracterización eléctrica (Fotorrespuesta)	55
BIBLIOGRAFÍA	56
CAPÍTULO 4	58
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1. Películas de TiO ₂ puras y mesoporosas	59
4.2. Propiedades Estructurales	59
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	59
4.3. Caracterización Morfológica	62
4.3.1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	62
4.4. Caracterización morfológica de las películas de TiO ₂ mesoporoso	66
4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	66
4.5. Caracterización óptica de las películas de TiO ₂ puras y mesoporosas	72
4.6. Propiedades eléctricas	78
4.6.1. Fotorrespuesta	78
CONCLUSIÓN	81
BIBLIOGRAFIA	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características físicas y estructurales de la anatasa, rutilo y brookita [5]	21
Tabla 2. Resumen de las principales diferencias de las películas de TiO ₂ -m con los diferentes surfactantes. 71	
Tabla 3. Cálculo de parámetros fotoeléctricos de las películas mesoporosas	79

1. Ilustración básica de un microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	52
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO ₂	20
Figura 2. Simetría de los materiales mesoporoso sintetizados	24
Figura 3. Estructura de un surfactante	26
Figura 4. Grupo hidrofílico de un surfactante no iónico en solución acuosa	27
Figura 5. Carga del grupo hidrofílico de un surfactante aniónico en solución acuosa	27
Figura 6. Carga del grupo hidrofílico de un surfactante catiónico en solución acuosa	28
Figura 7. Carga del grupo hidrofílico de un surfactante anfótero en una solución acuosa	28
Figura 8. Estructura general del polímero Pluronic P123	30
Figura 9. Estructura micelar del surfactante P123	30
Figura 10. Representación de la molécula F127	31
Figura 11. Proceso de sol-gel [88]	35
Figura 12. Montaje experimental empleado en el depósito de películas delgadas mesoporosas	49
Figura 13. Equipo de medición de rayos X (RIGAKU modelo DMAX-2200)	51
Figura 14. Espectrofotómetro UV-3600 plus	55
Figura 15. Patrón de difracción de rayos X de la película de TiO ₂ puro	60
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de las películas de TiO ₂ -m sobre sustratos de vidrio. Las líneas verticales corresponden a la tarjeta PDF# 01-075-2547.	61
Figura 17. Imagen de AFM de la película de TiO ₂ puro a 3 μm, (a) Tratamiento térmico a 375 °C; (b) a 400 °C	62
Figura 18. Imagen de AFM de la película CMTi07_F127 a 3 μm, (a) Tratamiento térmico a 375 °C; (b) a 400 °C	63
Figura 19. Imagen de AFM de la película CMTi08_P123 a 3 μm, (a) Tratamiento térmico a 375 °C; (b) a 400 °C	64
Figura 20. Imagen de AFM de la película CMTi07H500 a) Resolución 3 μm y b) 1 μm	65
Figura 21. Imagen SEM de la película CMTi07H375	66
Figura 22. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi07H375	67
Figura 23. Imagen SEM de la película CMTi07H400	67
Figura 24. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi07H400	68
Figura 25. Imagen SEM de la película CMTi08H375	69
Figura 26. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi08H375	69
Figura 27. Imagen SEM de la película CMTi08H400	70
Figura 28. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi08H400	71
Figura 29. Transmitancia de las películas CMTiH375 y CMTiH400	73
Figura 30. Absorbancia de las películas CMTiH375 y CMTiH400	73
Figura 31. Band gap de la película CMTiH375	74
Figura 32. Band gap de la película CMTiH400	74
Figura 33. Espectro de transmitancia óptica UV-vis de las películas de TiO ₂ con surfactantes	75
Figura 34. Coeficiente de absorción de las películas de TiO ₂ con surfactante	76
Figura 35. Brecha de energía de las películas de TiO ₂ con surfactante	77
Figura 36. Fotorrespuesta de las películas de TiO ₂ mesoporosas CMTi07H375 y CMTi07H400 (F127); CMTi08H375 y Ti08H400 (P123)	78

ÍNDICE GENERAL

Índice de abreviaturas y símbolos

TiO₂: Dióxido de Titanio

TiO₂-m: Dióxido de Titanio Mesoporoso

Pluronic P-123: Fórmula (OPE)₂₀(OPP)₇₀(OPE)₂₀

Pluronic F-127: Fórmula (OPE)₁₀₆(OPP)₇₀(OPE)₁₀₆

TiCl₄: Tetracloruro de Titanio

OPP: Óxido de polipropileno

OPE: Óxido de polietileno

OMM: Materiales Mesoporosos Ordenados

HR: Humedad Relativa

XRD: Difracción de Rayos X

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

AFM: Microscopia de Fuerza Atómica

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta/visible

UV: Ultravioleta

λ: Longitud de Onda

τ: Tamaño promedio de Cristal

E_g: Brecha de energía Gap

eV: Electrón-volt

α: Coeficiente Óptico de Absorción

h: Constante de Planck

f, ν: Frecuencia

σ: Conductividad

ρ: Resistividad

R: Resistencia

RESUMEN

El TiO_2 es un material ampliamente estudiado debido a su baja toxicidad, por ser altamente estable y por su bajo costo, su aplicación es de gran interés en áreas como: ambiental, energía, biomédicas, espaciales, ciencias biológicas, entre otras. Dentro de las aplicaciones antes mencionadas se destaca la fotocatalisis empleada como agente para la degradación de contaminantes tóxicos. Los materiales mesoporosos, de dióxido de titanio, se destacan tanto en la ciencia como en la industria, por tener (mayor área superficial, control del tamaño de poro, distribución de diámetro selectivo y ordenamiento de poro, volumen de poro), y por su amplio campo de aplicación en petroquímica, procesos de intercambio iónico, separación de gases, fotocatalisis, celdas solares, etc.

En esta tesis se obtuvieron películas de TiO_2 puro y mesoporosas depositadas sobre sustratos de vidrio Corning. El método de síntesis fue utilizando la ruta de sol-gel, gracias a sus características se puede controlar el proceso de síntesis desde el precursor hasta obtener el resultado final, por su alta homogeneidad en las soluciones, obtención de diversos materiales en forma de partículas, fibras, esferas, entre otras. Lo cual nos permite obtener este material en forma amorfa y policristalina.

Nos enfocaremos en la sinterización de las películas delgadas de dióxido de titanio mesoporoso para estudiar el efecto de los surfactantes sobre la formación de poros y optimizar el tratamiento térmico. Utilizando tetracloruro de titanio (TiCl_4) como precursor de Titanio y F127, P123 como surfactantes no-iónicos. Las películas se sometieron a diferentes tratamientos térmicos con el objetivo de regular las propiedades finales de las películas mesoporosas. Controlando el tiempo y la humedad relativa durante el proceso de depósito.

Las caracterizaciones que se hicieron se mencionan a continuación: propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. Los resultados de estos estudios permitieron determinar la fase anatasa en su estructura cristalina, el efecto de los surfactantes sobre la formación de poros y la variación del tratamiento térmico.

Se hizo la comparación de dos surfactantes Pluronic (F127, P123) con las mismas características de síntesis y tratamientos térmicos, obteniendo como resultado que la película sintetizada con F127 tiene una distribución de poro definida con diámetro de poro $\sim 7-13$ nm de acuerdo con la literatura está dentro de los materiales considerados mesoporosos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Actualmente el campo de la remediación ambiental enfrenta el desafío para emplear materiales innovadores que puedan ser utilizados en la degradación de contaminantes, de igual forma en la optimización de procesos industriales, buscando reducir el impacto ambiental. Por ello es necesario buscar alternativas y técnicas de síntesis avanzadas que permitan controlar las propiedades fisicoquímicas de los materiales, para ser aplicados en fotocátalisis y en procesos ambientales.

A lo largo del tiempo la fotocátalisis heterogénea ha despertado un gran interés, como un método alternativo, empleado en la degradación de contaminantes tóxicos y no biodegradables dentro de la industria, es decir, en el tratamiento de aguas residuales.

La importancia de los materiales mesoporosos ha sido de gran interés debido a sus bondadosas ventajas, que incluyen buenas propiedades físicas y químicas, su baja toxicidad, su biocompatibilidad, excelente rendimiento fotoeléctrico, y su amplia aplicación en fotocátalisis, energía y biología. La clasificación de los materiales de TiO_2 mesoporosos pueden clasificarse como estructuras ordenadas y no ordenadas de acuerdo con la disposición de poros en el espacio. Para el caso del TiO_2 mesoporoso ordenado, los poros se encuentran regularmente en el espacio y la distribución del tamaño de los poros es estrecha. En el caso de los materiales no ordenados los poros formados por la acumulación entre las partículas son irregulares y no interconectados y la distribución del tamaño de poro es mayor [1, 2, 3].

Se plantea el uso de películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre sustratos de vidrio, como una alternativa, para utilizarse principalmente en la degradación de compuestos tóxicos, otro objetivo relevante en estas aplicaciones es la mejora en el tratamiento de la calidad del agua.

Existen distintos métodos para la preparación de películas delgadas de TiO_2 . Entre los que se destacan el método hidrotermal, sol-gel, precipitación química, ablación laser, microemulsión, entre otros [4].

No obstante, el método sol-gel es una de las alternativas más ventajosas; por su baja temperatura de síntesis, homogeneidad a nivel molecular, versatilidad de procesamiento, etc. Sumando a ellas, el control de parámetros cristalinos y los parámetros texturales como la superficie específica, la

porosidad, el volumen y la distribución del tamaño de poro. Por otro lado, la forma de aumentar el área de contacto expuesta a la iluminación es aumentando la superficie específica, por lo tanto, se plantea la preparación de películas delgadas de TiO_2 mediante la incorporación de surfactantes [5, 6].

Los productos obtenidos a través del proceso de sol-gel en su mayoría son amorfos, por lo tanto, el tratamiento térmico favorece su cristalización. El tratamiento térmico influye en el tamaño de grano y en el cambio de fase.

Este método implica la transición de un sistema en estado líquido "sol" (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada "gel" (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [7]. Las reacciones más importantes que ocurren en el sistema en su formación de sol a gel son la de hidrólisis y condensación [8]. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Existen nanopartículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, 1 a 100 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulómbicas y estéricas; el "sol" es estabilizado por la repulsión estérica por el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores [7, 8]. Esta transformación permite obtener materiales cerámicos con diversas formas. Cuando el "sol" se coloca en un recipiente, preferiblemente de vidrio, se forma un "gel húmedo", que con un secado y un tratamiento térmico posterior se puede convertir en un polvo cerámico [7, 8].

En este trabajo se utiliza el tetracloruro de titanio (TiCl_4), por medio de una síntesis la cual se obtendrá mediante la técnica que nos permitirá obtener un sol en el cual se adicionan dos surfactantes que son el F127 y P123, dicho sol se deposita por el método de Spin coating a fin de obtener una película con espesor determinado, las muestras obtenidas serán sometidas a tratamientos térmicos a fin de formar la malla fijadora de una película mesoporosa.

La mayoría de las síntesis reportadas para películas delgadas de TiO_2 -m emplean sustratos de vidrio y vidrios de cuarzo o silicio [9, 10].

El dióxido de titanio se usa, por ejemplo, como pigmento blanco en pastas de dientes, plásticos o bloqueadores solares, entre otros, puede servir para la construcción de dispositivos de almacenamiento de energías renovables, materiales auto-esterilizantes, como sensores de gas, recubrimientos ópticos o capacitores, colorantes de comida, las aplicaciones principales se deben a su carácter semiconductor que permite el aprovechamiento de energía solar.

El dióxido de titanio, también conocido como Titania (TiO_2), ha llamado la atención dentro de la investigación debido a su actividad fotocatalítica empleada en la degradación de moléculas orgánicas, por ser un semiconductor no tóxico y por ser altamente estable [11, 12, 13, 14].

En el presente trabajo de tesis se pretende sintetizar películas delgadas de TiO_2 mesoporoso y su posible aplicación en remediación ambiental, además de aportar conocimiento en la eliminación de contaminantes orgánicos por medio de la fotocatalisis.

1.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar películas delgadas de óxido de titanio mesoporoso

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtención de películas delgadas de óxido de titanio mesoporoso empleando TiCl_4 y depositadas por la técnica spin-coating.
- Estudio del efecto de los surfactantes (F127 y P123) sobre la formación de los poros y optimizar el tratamiento térmico de las películas.
- Caracterización de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas desarrolladas.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Se tiene un gran interés por desarrollar fotocatalizadores con un alto poder catalítico y una buena estabilidad para la división y eliminación de contaminantes orgánicos que repercuten directamente en el medio ambiente, como son los compuestos fenólicos [13], aguas residuales domésticas [14], los pesticidas y metales pesados en aguas residuales industriales [15, 16, 17, 18].

Se desarrolla la síntesis de películas delgadas de TiO_2 mesoporoso por el método de spin-coating. La razón por la que se escogió el material (TiO_2) como catalizador radica en las propiedades y cualidades que ha mostrado [19] y que lo ha convertido en uno de los mejores semiconductores y el más usado en la degradación de contaminantes, ya que puede catalizar una gran variedad de reacciones y contaminantes orgánicos e inorgánicos. Su eficiencia fotocatalítica radica principalmente en dos procesos: las reacciones redox de las especies adsorbidas por los portadores foto-excitados y a la recombinación de pares electrón-hueco [20]. El TiO_2 presenta una baja tasa de recombinación [21] lo que se busca en este trabajo de investigación, es optimizar e incrementar el área fotocatalítica para la degradación de contaminantes a través de los materiales mesoporosos.

1.4. HIPÓTESIS

Controlando las concentraciones de surfactante y los parámetros de síntesis, empleando la técnica de sol gel, permitirá obtener películas de dióxido de titanio mesoporoso.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Vu T.T.D., Mighri F., Aji A. Synthesis of Titanium Dioxide/Cadmium Sulfide Nanosphere Particles for Photocatalyst Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53:3888–3897. doi: 10.1021/ie403718n. [CrossRef] [Google Scholar]

[2] Zhao J., Liao C., Liu J., Shen X., Tong H. Development of mesoporous titanium dioxide hybrid poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with photocatalytic properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016;133:43427. doi: 10.1002/app.43427. [CrossRef] [Google Scholar]

[3] Singh N., Mondal K., Misra M., Sharma A., Gupta R.K. Quantum dot sensitized electrospun mesoporous titanium dioxide hollow nanofibers for photocatalytic applications. *RSC Adv.* 2016;6:48109–48119. doi: 10.1039/C6RA04305D. [CrossRef] [Google Scholar]

[4] S. Gupta, M. Tripathi. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Eur J. Chem.*, 10 (2012), pp. 279-294

[5] D.R. Sahu, L.Y. Hong, Sheng-Chang Wang, Jow-Lay Huang, "Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature", *Microp. & Mesop. Mat.*, 117 640-649 (2009).

[6] J. Tschirch, D. Bahnemanna, M. Wark, J. Rathousk, "A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity", *J.Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, 194 181-188 (2008)

[7] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates," in *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (ch. 2). San Diego: Academic Press, 1991, pp. 30-34.

[8] A. Guzmán, A. Fernández y J. E. Rodríguez, "Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona", *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, vol. 31, pp. 529-536, 2007.

[9] G. Balasubramanian, DD Dionysiou, MT Suidan, Y. Subramanian, I. Baudin, JM Laine *J. Mater. Sci.*, 38 (2003), pág. 823

[10] X. Zhao, MH Liu, YF Zhu. *Thin Solid Films*, 515 (2007), pág. 7127

- [11] S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, J.C. Martín, M. Yates, P. Ávila, B. Sánchez, "Photocatalytic-based strategies for HS elimination", *Environ. Sci. Technol.*, 42 5892-5899 (2008)
- [12] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, V. Subramanian, I. Baudin, J.M. Laine, "Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications", *J. Mater. Sci.*, 38 (4) 823-831 (2003).
- [13] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *J. Chem. Rev.*, 95 735-758 (1995).
- [14] R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, R. Candal, S. Suarez, "Photocatalytic transformations of organic sulfur compounds and H₂S", *Catal. Today*, 129 (1/2) 414-420 (2007).
- [15] Adio et al., 2017. S.O. Adio, M.H. Omar, M. Asif, T.A. Saleh. Arsenic and selenium removal from water using biosynthesized nanoscale zero-valent iron: a factorial design analysis. *Process Saf. Environ.*, 107 (2017), pp. 518-527
- [16] Sani et al., 2017. H.A. Sani, M.B. Ahmad, M.Z. Hussein, N.A. Ibrahim, A. Musa, T.A. Saleh Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions. *Process Saf. Environ.*, 109 (2017), pp. 97-105
- [17] Saleh and Danmaliki, 2015. T.A. Saleh, G.I. Danmaliki., Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 60 (2015), pp. 460-468, 10.1016/j.jclepro.2016.01.026
- [18] Saleh and Al-Saadi, 2015. T.A. Saleh, A.A. Al-Saadi. Surface characterization and sorption efficacy of tire-obtained carbon: experimental and semiempirical study of rhodamine B adsorption *Surf. Interface Anal.*, 47 (7) (2015), pp. 785-792
- [19] Kment, S., Kmentova, H., Kluson, P., Krysa, J., Hubicka, Z., Cirkva, V, Jastrabik, L. (2010). Notes on the photo-induced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films. *Journal of Colloid and interface Science* (348), 198-205.
- [20] Ozawa, K., Emori, M., Yamamoto, S., Yukawa, R., Yamamoto, S., Hobara, R., Matsuda, I. (2014). Electron-hole recombination time at TiO₂ singlecrystal Surface: Influence of Surface band bending. *The Journal of physical chemistry letters*, 5, 1953-1957.

[21] Kapusuz, D., Park, J., & Ozturk, A. (2013). Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of Band Zrco-doped TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (74), 1026-1031.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Dióxido de Titanio (TiO₂)

Años de investigación y desarrollo respaldan al dióxido de titanio (TiO₂), se ha posicionado como el fotocatalizador más popular para dar solución a los problemas ambientales. Existen diferentes métodos para sintetizar a escala nanométrica y aplicaciones que van desde fotovoltaicas y fotocatalíticas, hasta foto-electrocrómicas y sensores [1]. En cuestiones ambientales se ha usado en la purificación de agua, conversión de CO₂ y en el tratamiento de aire con resultados prometedores [2].

El dióxido de titanio, cuya fórmula molecular es TiO₂, considerado como un semiconductor tipo *n* que absorbe en la región UV; es una de las sustancias más blancas que existen, siendo un óxido metálico de transición considerado como un material polimórfico, se presenta en tres fases cristalinas: rutilo (tetragonal, $a = b \neq c$), anatasa (tetragonal, $a = b \neq c$) y la brookita (ortorrómbica, $a \neq b \neq c$) [3, 4], para dichas estructuras los átomos de titanio (Ti⁴⁺) están coordinados con 6 átomos de oxígeno (O²⁻) formando un octaedro de TiO₆ (Figura 1) [5].

La transición de fase rutilo se da a partir de los 600 °C, mientras que la anatasa y la brookita son estables a temperaturas de entre 300 °C a 600 °C [6]. El band gap teórico de las principales fases cristalinas: anatasa es de 3.20 eV y para el rutilo es de 3.03 eV correspondiente a la región de 390-415 nm [5]. Su estudio se basa en la facilidad que se tiene para ser sintetizadas [7, 8].

A continuación, se muestra la tabla 1 con las características físicas y estructurales de la anatasa y rutilo del TiO₂ [5].

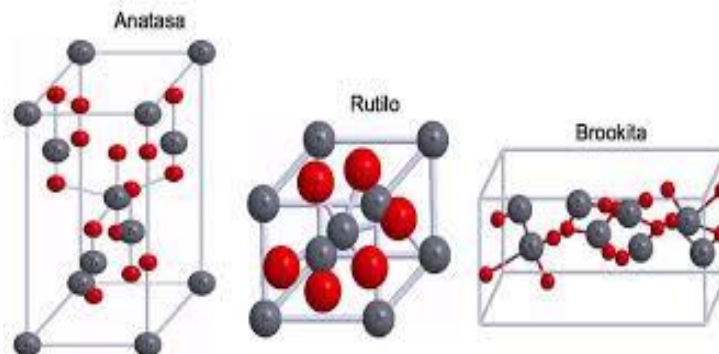


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO₂

La fase más estable del TiO₂ es el rutilo y se consideran sus partículas por encima de los 35 nm, para la anatasa se consideran tamaños inferiores a 11 nm y para la brookita su dimensión oscila entre 11 y 35 nm [6].

Propiedades	Anatasa	Rutilo	Brookita
Peso molecular, g/mol	79.890	79.890	79.890
Número de átomos por celda unidad (Z)	4	2	8
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico
Grupo puntual	4/mmm	4/mmm	Mmm
Grupo espacial	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mmm	Pbca
Celda unitaria			
A(Å)	3.7842	4.5845	9.184
B(Å)			5.447
C(Å)	9.5146	2.9533	5.145
Volumen de celda	136.25	62.07	257.38
Volumen Molar	20.156	18.693	19.377
Densidad (g/cm³)	3.8995	4.2143	4.123

Tabla 1. Características físicas y estructurales de la anatasa, rutilo y brookita [5]

El TiO₂ se clasifica como un semiconductor, generalmente en su fase anatasa y rutilo, las tres fases se encuentran en la naturaleza, tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se emplea en la industria como pigmento blanco, como recubrimiento en la eliminación de bacterias [9, 10], en detectores UV [11], celdas de combustible [12], en recubrimientos de vidrios y edificios por sus propiedades hidrofílicas [13], en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, es usado para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua. Podríamos clasificar su aplicación en dos fases principales: ambiental y energía; considerando la fase anatasa como estructura principal en dichas aplicaciones, esto debido a que muestra una mayor actividad fotocatalítica y fotovoltaica [14].

Por sus propiedades fotocatalíticas, se considera químicamente muy estable (poco reducible, TiO_{2-x}), tiene baja toxicidad y su costo es barato. Se comporta como fotocatalizador en presencia de la luz ultravioleta ($\lambda < 387$ nm) pero presenta poca reactividad en presencia de la luz visible ($\lambda > 400$ nm); lograr que el TiO₂ sea fotocatalíticamente activo en la región visible del espectro electromagnético es uno de los principales temas de investigación dentro del campo. Para mejorar su respuesta fotocatalítica en presencia de la radiación visible (luz solar) se pueden utilizar diferentes métodos, por ejemplo: sensibilización con colorantes orgánicos o sintéticos, el dopado con elementos metálicos o con elementos no metálicos y la mezcla con otros óxidos semiconductores. Incluyendo el dopaje con diferentes elementos, tales como iones de los metales de tierras raras, puede disminuir

el ancho de banda prohibida (E_{gap}) del material y activarlo en presencia de la luz visible incluso con muy poca iluminación [15].

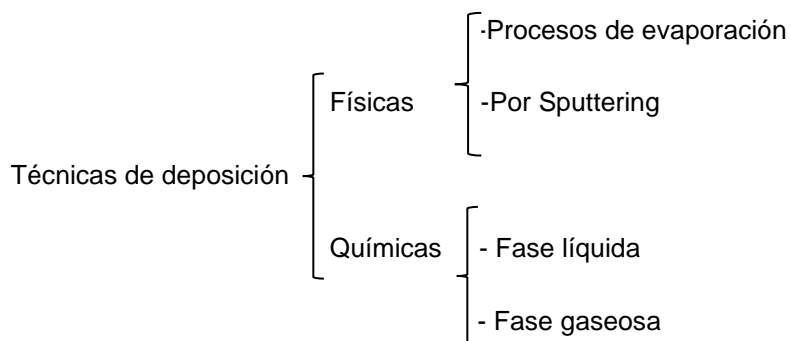
De acuerdo con el método que se utilice en la síntesis, este repercutirá en sus propiedades, es decir, fase cristalina, cristalinidad, área superficial, porosidad, y morfología, etc. Algunos métodos empleados para la síntesis de (TiO_2) titania son los siguientes: hidrotérmal [16], solvotérmal [17], reacciones en estado sólido [18,19], sol-gel [13, 20, 21, 22], entre otros.

2.1.1. Métodos de síntesis

Actualmente, existen infinitudes de rutas y procesos de deposición, con el paso del tiempo los métodos se han desarrollado ampliamente lo que permite tener depósitos controlados y homogéneos de los diversos materiales. Las propiedades de los materiales (composición, fase del cristal, orientación del cristal, espesor, microestructura de la película) son parámetros importantes que se controlan por las condiciones de deposición [23].

Los reportes de investigación muestran la clasificación de los métodos de síntesis de materiales entre los que destacan: los métodos físicos y los métodos químicos, es de gran importancia que al seleccionar un método de síntesis también se tome en cuenta el tipo de resultados que se quieran obtener de las muestras [24, 25, 26, 27].

En el siguiente esquema se resumen los diferentes métodos de preparación:



2.1.2. Aplicaciones del dióxido de titanio

A continuación, se mencionan algunas de las aplicaciones del dióxido de titanio (TiO_2) en una amplia gama de bienes industriales y de consumo que van desde productos comunes, como los protectores solares, hasta los dispositivos avanzados, como las celdas fotovoltaicas, e incluyen entre otras, aplicaciones ambientales y biomédicas, como degradación de contaminantes, purificación del agua, biosensores y administración de fármacos, incluyendo su importancia dentro de la investigación: en pinturas, recubrimientos, adhesivos, papel y cartón, plástico y caucho, tintas de impresión, tejidos recubiertos y textiles, sistemas catalizadores, cerámicas, revestimientos de suelos, materiales para techos, cosméticos y productos farmacéuticos, en el tratamiento de agua, colorantes alimentarios y en la automatización, etc.

La importancia y variedad de las aplicaciones del dióxido de titanio ha despertado un gran interés y avances sustanciales en la obtención, caracterización y comprensión fundamental de los materiales de TiO_2 .

De acuerdo con la revisión bibliográfica más reciente la cual nos proporciona una imagen exhaustiva de los materiales del dióxido de titanio, que va desde su síntesis hasta propiedades, modificaciones, propiedades y aplicaciones [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

2.2. Estado del arte del TiO_2 mesoporoso

Las características de las películas de dióxido de titanio mesoporoso son muy peculiares, particularmente por tener una mayor área de superficie, volumen de poro, control de poros, tamaño de poros, mesoestructura estable, flexibilidad de diseño de superficie y composición [37].

Con fines prácticos, las películas de dióxido de titanio mesoporoso tienen una serie de características generales: (a) Deben ser homogéneas y sin grietas; (b) por su cristalinidad; y (c) alta porosidad [38].

La familia de los materiales mesoporosos, se agrupan en tres formas, estructura hexagonal correspondientes a su grupo espacial ($p6mm$), la estructura cúbica con grupo espacial ($la3d$, $Im3m$, y $pm3m$) y sin ordenamiento (laminar) (Figura 2). La estructura hexagonal es la más común debido a que su proceso de sintetización es muy fácil, uno de los inconvenientes que tiene la estructura es sobre la formación de poros cuando se obtiene como película delgada, la energía interfacial entre

superficie sustrato-material favorecen a la fijación de los poros paralelos a la superficie del sustrato [38]. Esta es una de las razones por los cuales estudios recientes tratan de enfocarse en el desarrollo de estructuras cúbicas o estructuras hexagonales con poros verticales totalmente alineados.

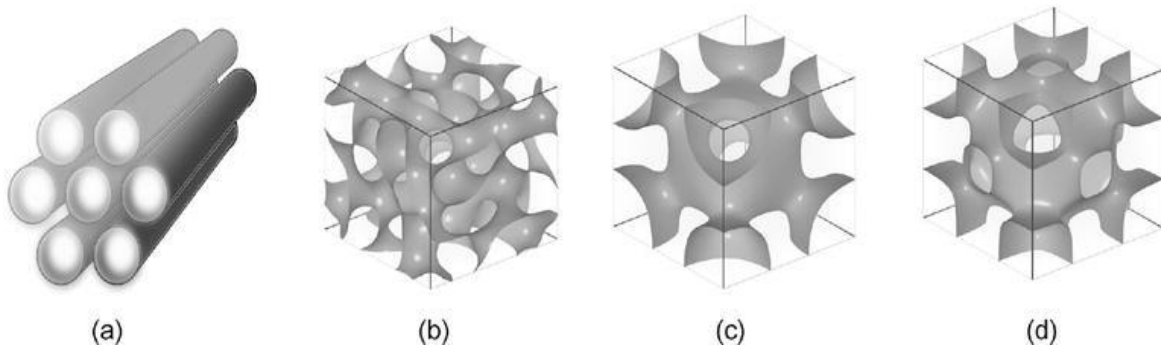


Figura 2. Simetría de los materiales mesoporoso sintetizados

Desde que fue sintetizada la primera película delgada mesoporosa, estas han sido estudiadas ampliamente, en 1992 se sintetizó la sílice mesoporosa ordenada a través de Mobil Oil Corporation.

En 1969 se sintetizó el primer material mesoporoso a través de una patente, el producto no fue reconocido debido a que no hubo un análisis riguroso [39].

Se conoce el estudio de otro material similar que al que describe como un novedoso tipo de silicato [40] este tiene un arreglo unidimensional de poros en forma hexagonal altamente ordenada y con una estrecha distribución de tamaño de poro [41].

2.2.1. Métodos de síntesis

Los materiales mesoporosos son estudiados ampliamente en las últimas décadas, como nuevas aplicaciones donde se requiera una morfología específica, o simplemente para tener un mayor control de la estructura y para mejoras de la reacción, incluyendo sol-gel, hidrotermal, solvotermal y con plantillas de surfactantes. Para la síntesis de titanio mesoporoso se incluye generalmente la construcción de espacios mesoporosos (2-50 nm) y su disposición en arreglos ensamblados. Los métodos de síntesis más comunes son el sol-gel, métodos hidrotérmicos y solvotermal, y los métodos de plantillas de surfactantes. La morfología, mesoestructuras, el tamaño de poro, el dopaje y la cristalización va a depender del método de síntesis. Dichas características son de gran importancia para su correcta aplicación.

2.3. TiO₂ Mesoporoso

Los materiales mesoporosos se han consolidado favorablemente dentro de la investigación debido a las múltiples aplicaciones que se pueden lograr. Son materiales que se emplean como adsorbentes de metales pesados o componentes orgánicos, sistemas de intercambio iónico, separaciones de compuestos y como catalizadores o soportes catalíticos [42, 43].

La IUPAC define a los materiales porosos en función de su tamaño de poro, un material mesoporoso se define como aquel que tiene un diámetro de poro de 2 a 50 nm [44]. Los materiales microporosos se definen como un material que tiene un diámetro de poro menor a los 2 nm y a un material macroporoso se le define como un material que tiene un diámetro de poro mayor a los 50 nm [45].

Con el paso del tiempo ha ido evolucionando el tema de los materiales porosos, así como su campo de aplicación. Se ha venido empleando el uso de aminas cuaternarias como plantillas orgánicas en la síntesis de Zeolitas, a los aluminosilicatos cristalinos microporosos ampliamente utilizados en catálisis, separación, adsorción e intercambio iónico [46, 47].

Se considera que estos materiales tienen buenas propiedades textuales, con un diámetro de poro menor lo cual es una limitante para su aplicación dentro de la industria. En los años 90, los surfactantes ya formaban parte de la revolucionaria síntesis de materiales mesoestructurados y condensación de los precursores inorgánicos. Entrando poco en la historia, la primera síntesis mesoporosa ordenada fue presentada en el año 1969 [46, 47], no obstante, por falta de análisis no fue conocida sino hasta 22 años después por investigadores japoneses [48], y de la compañía Mobil Oil Corporation sintetizando y describiendo independiente a cada una de las estructuras y familias de los materiales mesoestructurados de base Silica (KSW-n y M41).

Un material mesoporoso puede desordenarse u ordenarse en una mesoestructura.

Emplear plantillas moleculares y supramoleculares, especialmente el uso de tensoactivos, han sido de gran interés para la obtención de materiales porosos ordenados, en el control y distribución del tamaño de poro, la morfología, el volumen de poro y la estructura de los nanomateriales sintetizados sobre la base de la limitación espacial de la plantilla.

Tienen numerosas ventajas, como una gran área de superficie, una mejor accesibilidad y la capacidad de anclar diversos materiales químicos en su superficie.

2.4. Surfactante

A través de los años los agentes surfactantes han sido de gran importancia para la investigación, debido al uso y a la gran diversidad de aplicaciones que estos tienen dentro de la industria, específicamente en la farmacéutica, alimenticia, cosmética, petrolera, de detergentes, de pinturas, de pesticidas, dispersantes, espumantes, bactericida, inhibidores de corrosión, entre otras más.

Un surfactante es una sustancia que actúa como un agente de superficie activa. Caracterizado por tener una doble afinidad (polar y no polar). Estructuralmente corresponde a un hidrocarburo de 10 y 20 átomos de carbono (No-polar).

Como característica la molécula de un surfactante se divide en dos grupos:

- a) Grupo lipofóbico, este presenta poca atracción por el solvente.
- b) Grupo lipofílico, muestra una fuerte atracción por el solvente. En la figura 3 se muestra el modelo de un surfactante:

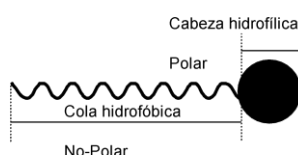


Figura 3. Estructura de un surfactante

De acuerdo con su propiedad de doble afinidad, la orientación de las moléculas del surfactante tiende a orientarse hacia la interfase, de manera que su grupo polar se encuentre en el agua y su grupo no-polar hacia el solvente orgánico. Por lo tanto, la molécula ha logrado satisfacer ambas interacciones. Dependiendo del sistema del surfactante y su disolución en un medio acuoso, éste tendrá una adsorción de dichas moléculas en la superficie líquida, y si hablamos de un sistema acoplado Surfactante/Agua/Aceite, entonces se adsorbe en la interfase Agua/Aceite [49].

2.5. Clasificación de surfactantes

Los surfactantes se utilizan generalmente para sintetizar materiales mesoporosos, tienen un control sobre la formación y el tamaño de poros, la morfología y la estructura de los nanomateriales sintetizados sobre el límite espacial de la plantilla con sus características intrínsecas. El método incluye plantillas rígidas y suaves.

Los surfactantes están clasificados de acuerdo con su estructura molecular, o su forma de interactuar en un medio acuoso [50] ejemplo de ellos se mencionan a continuación: surfactantes aniónicos [51], no-iónicos [51-56], catiónicos [51, 57] entre otros tipos, como surfactantes anfotéricos.

De acuerdo con sus propiedades los surfactantes más utilizados en la estructuración de materiales mesoporosos y mesoestructurados son los surfactantes catiónicos y los no-iónicos.

- Un surfactante no iónico es uno de los más importantes dentro de la industria. Son comúnmente conocidos como no iónicos ya que no forman iones en soluciones acuosas. Esto se da debido a que su grupo hidrofílico presente en la molécula está compuesto por grupos polares no ionizados, como es el caso de los alcoholes, tioles, ésteres o éteres. Los alcoholes o fenoles etoxilados son considerados surfactantes no iónicos. Son buenos detergentes, humectantes y emulsiones.

A continuación, se muestra en la figura 4 el grupo hidrofílico, o cabeza del surfactante no iónico, sin carga [57].

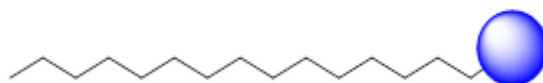


Figura 4. Grupo hidrofílico de un surfactante no iónico en solución acuosa

- Un surfactante iónico ocupa el lugar principal dentro de la industria. Estos se disocian en una solución acuosa para formar iones. Los tipos de iones que pueden formar se clasifican de la siguiente manera:
 - Surfactantes aniónicos: Se disocian en un anión anfífilo y en un catión metálico alcalino o a un ion amonio cuaternario. Es un surfactante que se utiliza dentro de la industria de los detergentes, alrededor del 55 % se produce anualmente en todo el mundo gracias a sus características.

Ejemplo de ellos son los surfactantes sulfonatos de alquilbenceno [58].

A continuación, se muestra en la figura 5, el grupo hidrofílico de un surfactante aniónico en solución acuosa:

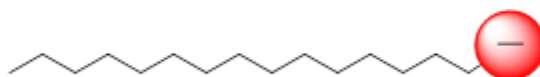


Figura 5. Carga del grupo hidrofílico de un surfactante aniónico en solución acuosa

- Surfactantes catiónicos: Se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión, halogenado. Para la industria su elaboración es relativamente baja debido a su elevado costo de producción y a su aplicación que es más puntual en casos donde se requiera de emulsiones, enjuagues, inhibidores de corrosión, entre otros. Algunos ejemplos de ellos son los compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa [58].

A continuación, se muestra en la figura 6, el grupo hidrofílico de un surfactante catiónico en solución acuosa:

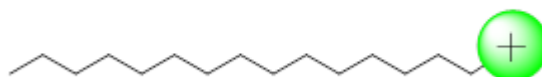


Figura 6. Carga del grupo hidrofílico de un surfactante catiónico en solución acuosa

- Surfactantes anfóteros: Se distinguen por poseer en su estructura ambos grupos (aniónico y catiónico), como son los aminoácidos, betaínas o fosfolípidos. Su disociación depende principalmente del pH del medio en el que se encuentre la sustancia. Con el paso de los años surge la necesidad de producir surfactantes con características de los surfactantes anfóteros, a partir de macromoléculas en las cuales se agregan a grupos hidrofílicos, o a partir de la policondensación de grupos con características polares y apolares, como el óxido de etileno o el óxido de propileno [58].

A continuación, se muestra en la figura 7, la carga del grupo hidrofílico de un surfactante anfótero en una solución acuosa:



Figura 7. Carga del grupo hidrofílico de un surfactante anfótero en una solución acuosa

2.6. Aplicación de los surfactantes

El uso de los surfactantes a nivel industrial se centra en la química, como base activa de los detergentes, pinturas, tintes, revestimientos de papel, tintas, plásticos y fibras, de aseo personal y cosméticos, agroquímicos, productos farmacéuticos, procesos alimenticios, entre otros.

El rol dentro de la industria petrolera es de gran importancia ya que juega un papel en la recuperación mejorada del petróleo [59], tratamiento de suelos: así como en la síntesis de nanopartículas y en la formación de microemulsiones [60].

2.7. Tetracloruro de titanio (TiCl_4)

El tetracloruro de titanio (TiCl_4), es un líquido incoloro a amarillo claro que emite vapores de olor penetrante. Se descompone al calentar intensamente, generando humos tóxicos y cloruro de hidrógeno. Reacciona en contacto con el agua liberando calor intenso y humos, en contacto con el aire desprende ácido clorhídrico, entre otros compuestos de titanio. Su punto de ebullición es de $136.45\text{ }^\circ\text{C}$ y su temperatura crítica es de $370\text{ }^\circ\text{C}$. Soluble en agua, alcohol, en ácido clorhídrico diluido, en la mayoría de los solventes orgánicos; solubles en agua. Es corrosivo. La solución puede almacenarse a temperatura ambiente en un recipiente hermético y es de fácil manipulación.

El TiCl_4 no se obtiene de forma natural en el ambiente y es elaborado del mineral conocido como Ilmenita (FeTiO_3). Es un reactivo versátil que forma diversos derivados, ejemplo de ello: formar titanio metálico, óxido de titanio (IV), entre otros.

Dentro de sus aplicaciones está su uso como pigmento blanco en pinturas, para irisar el vidrio, como pantallas de humo artificial, piedras preciosas artificiales, como catalizador en la industria química, entre otras [61].

En la síntesis de materiales mesoporosos se utilizan soles a base de TiCl_4 y etanol (EtOH), la solución resultante es de color amarillo claro y su forma de obtención es agregándolos de la siguiente forma: Surfactante + etanol + TiCl_4 + agua desionizada (bajo agitación) para homogenizarlos.

El precursor inorgánico fue elegido porque su hidrolisis acidifica el medio inhibiendo el avance de las reacciones de condensación. En la reacción se produce HCl (volátil) y junto con el solvente estos son eliminados durante el proceso de evaporación permitiendo la polimerización inorgánica para formar TiO_2 [62].

2.8. Pluronic P123

Los surfactantes tienen la característica de formar micelas de forma esférica en una disolución acuosa una vez que se supera la concentración micelar crítica (*cmc*) y una vez que la temperatura

de Kraft esté por encima. Minimizando el contacto de las colas apolares, las cuales están protegidas en el núcleo de la micela, con un medio exterior acuoso, hacia dónde se orienta la cabeza polar. A mayor concentración el surfactante tiende a ordenarse de manera que a su vez las micelas se deformen y asocian generando supraestructuras las cuales llevan el nombre de cristales líquidos. Su simetría está en función de los siguientes factores (concentración, temperatura y la naturaleza específica de la molécula anfifílica).

Las condiciones de síntesis permitirán obtener otras simetrías (red tridimensional cúbica bicontinua $la3d$ o la fase laminar).

Los investigadores de la Universidad de Santa Bárbara lograron sintetizar MMO (Ordered Mesoporous Materials) en un medio muy ácido, usaron surfactantes copolímeros de tres bloques (Pluronic) [63].

Es un surfactante no iónico, formado por una cadena central de óxido de polipropileno (OPP), su función es actuar como cola polar, y dos cadenas laterales de óxido de polietileno (OPE), que actúa como cabeza polar. Como ejemplo tenemos al P123, cuya fórmula genérica es $(OPE)_{20}(OPP)_{70}(OPE)_{20}$.

A continuación, se muestran las imágenes correspondientes a la estructura general del polímero P123 y su forma micelar:

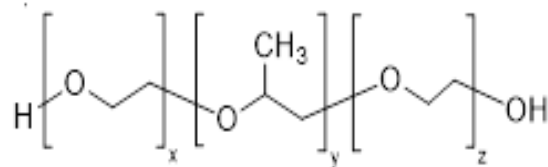


Figura 8. Estructura general del polímero Pluronic P123

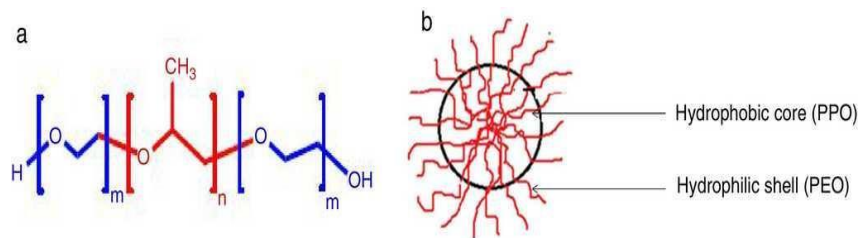


Figura 9. Estructura micelar del surfactante P123

2.9. Pluronic F127

Es un material cúbico de simetría $Im\bar{3}m$ con la particularidad de presentar un sistema de poros ordenados tipo caja y ventana, conectados por huecos con una disposición cúbica centrada en el cuerpo [63].

Las técnicas de depósito y el empleo de mezclas de surfactantes determinan el volumen de la caja que pueden llegar a los 9 nm [64]. De tal forma que al combinar ambas técnicas se puedan modular ambas dimensiones de forma muy precisa e independiente.

La mayoría de los materiales sintetizados son sin duda prometedores e importantes dentro del mundo de los Materiales Mesoporosos Ordenados y constituyen el punto de partida para el desarrollo de investigación alcanzando considerablemente mejoras que llevan al hallazgo de nuevas estructuras y a un mejor control de sus propiedades.

A continuación, se muestra en la figura 10, la estructura general del polímero F127, fórmula general ((OPE)106(OPP)70(OPE)106):

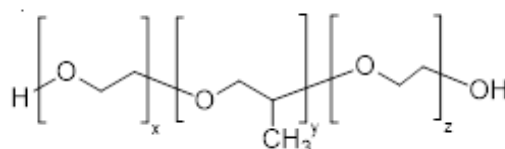


Figura 10. Representación de la molécula F127

2.10. Plantillas blandas

Las plantillas blandas son agregadas al surfactante como moléculas, se incluyen diversos polímeros ordenados de moléculas anfipáticas y el autoensamblaje de polímeros y biomoléculas. Las estructuras mesoporosas ordenadas pueden obtenerse mediante la unión cooperativa de precursores y plantillas.

El método incluye principalmente tanto síntesis en solución acuosa como no acuosa.

La síntesis en solución no acuosa también es conocida como (EISA). Las moléculas orgánicas son de gran importancia en la formación de mesoestructuras gracias a sus propiedades características, por lo que también es conocido como un agente moldeante estructural (SDA) [65, 66].

Una plantilla molecular que sintetiza películas de TiO_2 mesoporoso consiste en surfactantes no iónicos, como son (Pluronic F127 y P123). Y surfactantes iónicos como son (CTAB, SDS) [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73].

2.11. Efecto de los surfactantes y la formación de poros

Alguna de las ventajas que tiene el uso de los surfactantes sobre la formación de poros se menciona a continuación [74].

- a) La plantilla facilita el control sobre la estructura y morfología de las películas, el tamaño de poro, el arreglo de los poros, la estructura interfacial y la conectividad de los poros, que facilitan la rápida difusión de los reactivos a los sitios de reacción fotocatalítica de las películas de TiO_2 .
- b) La estructura de las películas de TiO_2 mesoporosas ofrece mayor área de superficie activa
- c) Las paredes laterales de las películas de TiO_2 mesoporosas son delgadas, suprime los procesos de recombinación de los portadores de carga.

2.12. Películas delgadas

En la búsqueda de nuevos materiales sumando con ello la necesidad del ser humano por conocer el entorno que lo rodea ha impulsado a través del tiempo la investigación y conocimiento de los materiales actuales, sus técnicas y aplicaciones.

Cabe mencionar que los materiales no cubren totalmente con las necesidades de la industria y lo que la sociedad demanda, por lo que busca continuamente el desarrollo de nuevos materiales y técnicas que permitan obtener innovadoras combinaciones químicas, físicas y mecánicas, dando inicio al análisis de los nuevos materiales, a las que llamaremos películas delgadas.

Una película delgada es utilizada en diversas áreas, estas forman parte de los materiales avanzados, conformados por polímeros, moléculas inorgánicas, orgánicas, membranas, etc.

La formación de una película delgada se define como un material de baja dimensión, creado cuando esta crece a partir de átomos o moléculas que inciden sobre la superficie de un sustrato, estas son creadas por el adelgazamiento de un material tridimensional o por medio de un ensamble o agregado de grupos, granos de especies atómicas moleculares o iónicas [75].

Las películas delgadas son consideradas dentro de los nanomateriales en los cuales dos de sus dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica. Estas películas poseen un espesor que van en un intervalo de 1-100 nm [76].

Se tiene la idea de que las películas delgadas han sido desarrolladas actualmente, pero de acuerdo con la bibliografía estas se han venido desarrollando desde hace más de medio siglo para hacer dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, de mayor dureza o simplemente decorativos. En los últimos años la tecnología de las películas delgadas ha progresado rápidamente debido a las necesidades y aplicaciones en dispositivos opto-electrónicos, fotónica y dispositivos magnéticos, considerando que son utilizados ampliamente en el campo de la informática mejorando las propiedades magnéticas [77].

2.12.1. Deposición de las películas delgadas

El método de deposición es fundamental en la obtención de películas delgadas ya que existe una gran variedad de métodos y procesos para su fabricación, estos han ido evolucionando a lo largo de los años permitiendo así un depósito controlado de diversos materiales. Las propiedades de las películas, su composición, su fase cristalina y orientación preferencial, espesor y microestructura de la película son controladas por las condiciones de deposición [78].

2.12.2. Métodos de depósito

Los métodos de depósito por lo general se dividen en físicos y químicos, actualmente se han usado procesos combinados dando lugar a los métodos físico-químicos [79].

Dentro de los métodos físicos está el de evaporación térmica o eyección del material de la fuente, es decir, evaporación o pulverización [80].

Los métodos químicos ocurren a través de una reacción química en el proceso de crecimiento de las películas, la reacción se lleva a cabo utilizando un precursor a partir del cual se formará el material depositado, los métodos químicos dependen de las propiedades físicas del material [81]. Los métodos químicos son clasificados en dos ramas, dependiendo de la fase utilizada líquida o gas.

Los procesos que se llevan a cabo en esta técnica son complejos, estos a su vez son identificados mediante tres escenarios posibles, los cuales pueden llegar a ocurrir simultáneamente en un solo depósito [82].

- Formación del material antes del contacto con el sustrato, de tal forma que cuando este llega al sustrato únicamente se deposita y crece la película.
- El material no está formado completamente y al llegar al sustrato, dependiendo de las condiciones de este, termina por formarse y acumularse de tal modo que crece la película.
- El reactivo depende tanto de las condiciones superficiales como de las características de este.

2.13. Proceso de sol-gel

Sus orígenes datan desde 1846, el químico *Jacques Ebelmen* fue el primero en obtener un sólido vítreo a partir de una reacción entre un éster de ácido silícico y la humedad absoluta.

El proceso sol-gel es utilizado como un método alternativo para la preparación de vidrios y cerámicos a bajas temperaturas.

Su principio de acción es representativo de una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conlleva a la formación gradual de la red de fase sólida [83].

El proceso sol-gel tuvo sus inicios sintetizando sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos de mayor escala como son espejos o lentes elaborados con precisión a temperaturas bajas, posicionándose con gran ventaja sobre los métodos tradicionales. Los procesos de sol-gel están clasificados dentro de los procedimientos blandos de síntesis de materiales, generalmente basado en óxidos metálicos. Al paso del tiempo va evolucionando y toma dirección para obtener diversos materiales con tamaños de partículas del orden de nanómetros, sumando el gran potencial tecnológico [84].

Al paso de los años la definición del proceso de sol-gel se ha ido actualizando con los avances que se han realizado de esta técnica, una de las definiciones la da Segal, el cual define el proceso como la producción de óxidos inorgánicos a partir de dispersiones coloidales o a partir de alcóxidos metálicos [85].

Se tiene otra definición dada por Pierre el cual describe el proceso como una ruta coloidal para sintetizar materiales cerámicos, con una etapa intermedia que incluye un estado de sol y/o un estado de gel [86].

El proceso sol-gel es un método químico que se encuentra dentro de la química de coloide, el cual permite la obtención de recubrimientos vítreos y cerámicos de alta densidad a temperaturas relativamente bajas, es considerado como un método sencillo [87].

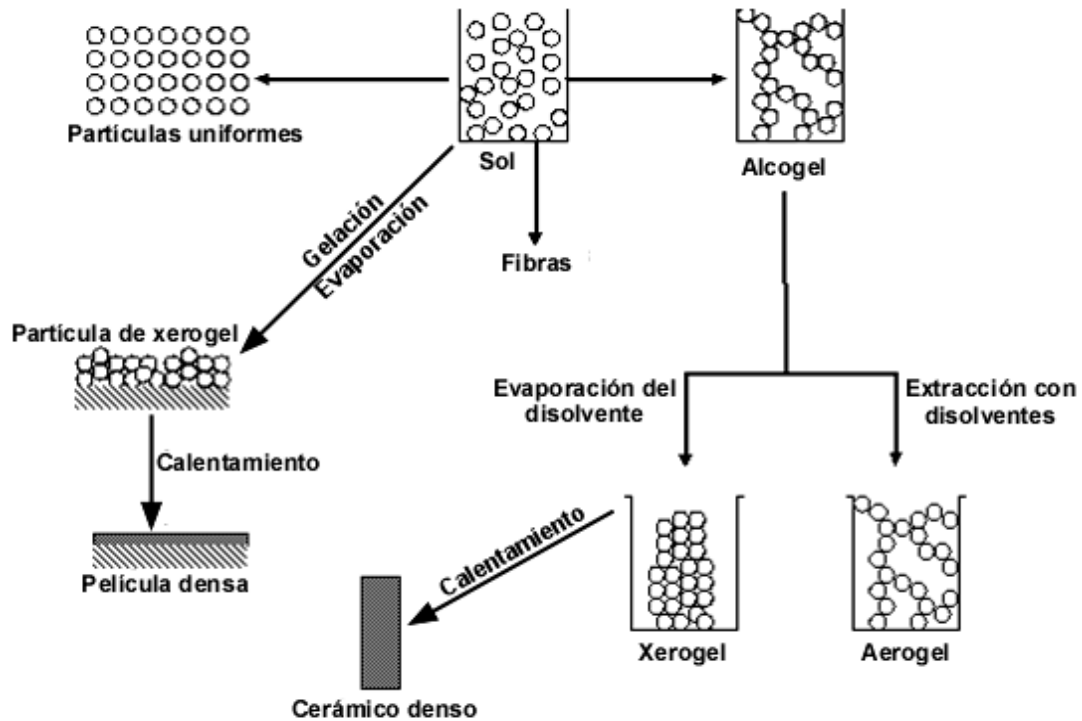


Figura 11. Proceso de sol-gel [88]

2.13.1. Ventajas del proceso sol-gel

Dentro de las ventajas que podemos obtener del proceso sol-gel en la síntesis de materiales, es la gran diversidad de estructuras que determinan las diferentes y múltiples aplicaciones.

Los materiales preparados “idóneamente” se obtienen del procesamiento de soluciones a temperaturas bajas con una alta pureza. Estos materiales son diseñados o sintetizados según sea la aplicación que se le vaya a dar, gracias a que se tiene un control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada.

El control de síntesis desde el precursor molecular hasta la reacción final nos permite conocer la estructura de poro y el espesor de las paredes del poro; es decir, se pueden determinar las aplicaciones a las que se someterá el producto final como, por ejemplo: en la preparación de películas delgadas y recubrimientos o polvos nanocristalinos, compuestos inorgánicos/orgánicos versátiles y materiales ópticos de alta gama, etc. Los mecanismos de control y cinética de las reacciones químicas producidas nos permiten el diseño de estructuras y fases, siendo monitoreables por diferentes técnicas físicas experimentales [89].

En el caso de la obtención de vidrios, el proceso es tentativo ya que requiere de altas temperaturas de fusión. El proceso de sinterizado debe llevarse a cabo a bajas temperaturas comparadas con las que usan para la fundición de componentes de vidrios formados, prácticamente en la cercanía de la temperatura de transición vítrea. La homogeneidad es importante dentro de este proceso ya que se obtiene directamente de una solución sobre una escala molecular.

Para obtener un gel húmedo de un inicio se puede preparar en condiciones estequiométricas y con un grado de pureza que depende solo de los “ingredientes” de base. Otra de las ventajas más importantes son los precursores alcóxidos ya que son volátiles y fácil de purificar, contienen una alta porosidad en los materiales que pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos y un mayor control de los precursores [90].

Dentro de las desventajas podemos mencionar a grandes rasgos que el proceso se realiza a bajas temperaturas, el costo de producción es alto ya que los precursores son caros y delimitan la escala de producción, considerando los tiempos que particularmente son largos y requieren de un mayor cuidado y control de secado, además de que aún no hay mucha relación entre los desarrollos tecnológicos y el proceso sol-gel. Por lo tanto, se busca optimizar los materiales sol-gel, aprovechar al máximo todas sus ventajas y propiedades en las diferentes aplicaciones [91].

A continuación, se resumen y enlistan las ventajas que proporciona el método sol-gel:

- Sus precursores alcóxidos son fáciles de purificar
- Mayor homogeneidad
- Se obtienen diversos productos: fibras, recubrimientos, piezas monolíticas, polvos y membranas
- Estabilidad química y térmica
- Control estructural
- La impurificación del material es fácil
- Se tiene un mayor control en las reacciones químicas
- Se pueden controlar las velocidades de reacción y el tipo de sólido final por medio del uso de catalizadores ácidos y básicos

- Se lleva generalmente a temperaturas bajas
- Los materiales obtenidos son de alta pureza
- La distribución de poros es definida
- Obtenemos materiales con mayor área superficial a bajas temperaturas, variando las condiciones de reacción
- Control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido
- El soporte determina la dispersión y estabilización del metal activo y tiene un área superficial específica que se puede regular controlando su tamaño de partícula y porosidad [92, 93].

BLIBLIOGRAFÍA

- [1] Hagfeldt, A., & Graetzel, M. (1995). Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 49–68.
- [2] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. American Chemical Society, 2891–2959.
- [3] Aguilar Franco, M. (2000). La titania (TiO₂) su importancia y sus aplicaciones, que para obtener el título de:. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- [4] Wang, Y., He, Y., Lai, Q., & Fan, M. (2014). Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. *Journal of Environmental Science*, 39.
- [5] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K O'Shea, M. H. Entezari & D. D. Dionysiou, *Appl. Catal., B*. 125 (2012) 331.
- [6] L. E. Depero, P. Bonzi, M. Zocchi, C. Casale & G. De Michelle, *J. Mater. Res.* 19 (2008) 145605.
- [7] I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, I. Stambolova, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3820.
- [8] S.J. Kim, K Lee, J.H. Kim, N.H. Lee, S.J. Kim, *Mater. Lett.* 60 (2006) 364.
- [9] A. Fujishima, X. Zhangb, D. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008), 515–582.
- [10] J. F. Sierra, F. Ruiz, D. C. Cruz Peña, F. M. Gutiérrez, A. E. Martínez, A. J. P. Guillén. H. T. Pérez, G. M. Castañón, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 4 (2008) 237.
- [11] P. Dhandapani, S. Maruthamuthu, G. Rajagopal, *J. Photoch. Photobio. B.* 110 (2012) 43.
- [12] C. H. Chen, S. J. Chang, S. P. Chang, M. J. Li, I. C. Chen, T. J. Hsueh, C. L. Hsu, *Chem. Phys. Lett.* 476 (2009) 69.
- [13] P. Xiaoa, H. Songa, X. Qiu, W. Zhuan, L. Chena, U. Stimming, P. Belec, *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 204.

- [14] A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia, *Bull. Mater. Sci.* 33 (2010) 365.
- [15] Y. F. Wang, M. C. Hsieh, J. F. Lee, C. M. Yang, *Appl. Catal. B-Environ.* 142 (2013) 626.
- [16] W. Zhuo, H. Gui-Fang, H. Wei-Qing, J. Chao, Y. Xin-Guo, Y. Zhen-Mei, Z. Qinglin. The enhanced photocatalytic activity of Ti³⁺ self-doped TiO₂ by a reduction method. *Mater. Lett.*, 122 (2014), 33–36.
- [17] R. Thapa, S. Maiti, T. H. Rana, U. N. Maiti, K. K. Chattopadhyay, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 363 (2012) 223.
- [18] F. He, J. Li, T. Li, G. Li, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 312.
- [19] L. Shao You, T. Qun Li, F. Quing Ge, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5544.
- [20] M. Umadevi, R. Parimaladevi, M. Sangari, *Spectrochim. Acta. A.* 120 (2014) 365.
- [21] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, S. P. Hannula, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 5882.
- [22] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, *Optik*, 124 (2013) 6201.
- [23] Wasa, K., Makoto, K. & Hideaki, A., 2004. *Thin Film Material Technology. Sputtering of Compound Materials*. New York, U. S.: Willian Andrew Inc.
- [24] M. A. Ribeiro, L. S. Neiva, D. F. Maia, J. B. L. de Oliveira, L. Gama, "Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação", *Rev. Eletr. Mat. e Proc.*, vol. 7, pp.111-116, 2012.
- [25] O. F. Lopes, V. R. Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, C. Ribeiro, "Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogénea", *Quim. Nov.*, vol. 38, pp. 106-117, 2015.
- [26] M. R. Joya, J Barón-Jaimez, J. Barba-Ortega, "The technique of Raman spectroscopy in the characterization physical, chemical and structural ferroelectric of the materials", *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 466, p. 012007, 2013

- [27] M. R. Joya, J. H. Bautista Ruíz, A. M. Raba. "Quicklime as an alternative in the photodegradation of contaminants", *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 687, p. 012044, 2016.
- [28] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 238, 37.
- [29] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735.
- [30] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69.
- [31] Thompson, T. L.; Yates, J. T., Jr. *Chem. Rev.* 2006, 106, 4428.
- [32] Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2891.
- [33] Chen, H.; Nanayakkara, C. E.; Grassian, V. H. *Chem. Rev.* 2012, 112, 5919.
- [34] Zhang, Z.; Yates, J. T., Jr. *Chem. Rev.* 2012, 112, 5520.
- [35] Henderson, M. A.; Lyubinetsky, I. *Chem. Rev.* 2013, 113, 4428.
- [36] Pang, C. L.; Lindsay, R.; Thornton, G. *Chem. Rev.* 2013, 113, 3887
- [37] Innocenzi P, Malfatti L. Mesoporous thin films: Properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 2013;42:4198-4216. DOI: 10.1039/C3CS35377J
- [38] Lee UH, Kim MH, Kwon YU Mesoporous thin films with accessible pores from surfaces. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2006;27(6):808-816. DOI: org/10.5012/bkcs.2006.27.6.808
- [39] Chiola, V.; Ritsko, J.E.; Vanderpool, C.D. 1971. Process for producing low-bulk density silica. Patente No. 3556725, Estados Unidos.
- Di Renzo, F.; Cambon, H.; Dutartre, R. 1997. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials*, 10:283-286.
- [40] Beck, J.S.; Chu, C.T.-W.; Johnson, I.D.; Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.W. 1991. Synthetic mesoporous crystalline material. WO Patent 91/11390, Estados Unidos.
- [41] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710- 712.

Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Shlenker, J.L. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*. 114:10834-10843.

Beck, J.S.; Chu, C.T.-W.; Johnson, I.D.; Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.W. 1991. Synthetic mesoporous crystalline material. WO Patent 91/11390, Estados Unidos.

[42] S. Gupta, M. Tripathi. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route *Eur J. Chem.*, 10 (2012), pp. 279-294.

[43] D.R. Sahu, L.Y. Hong, Sheng-Chang Wang, Jow-Lay Huang, "Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature", *Microp. & Mesop. Mat.*, 117 640-649 (2009).

[44] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W. et al. (1994). «Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)». *Pure and Applied Chemistry* 66 (8). doi:10.1351/pac199466081739.

[45] IUPAC manual of symbols and terminology, Appendix 2, Part I. Colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1972, 31, 578.

[46] A. Corma. From microporous to mesoporous molecular sieves materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373-2419.

[47] M. Antonietti. Surfactants for novel templating applications. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2001, 6, 244-248.

[48] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992, 359, 710-712.

[49] Velasquez, J. (2008). Caracterización y Estudio del Comportamiento de Fase de Surfactantes Estirados con Cabeza Polar de Sulfato de Sodio. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela. Pág: 6-10, 15- 35, 42-44.

[50] J.-L. Salager y A. Fernández, "Surfactantes Generalidades y Materias primas

- [51] L. Luciani & R. Denoyel, "Ellipsometric Study of Adsorption of Three Surfactants on a Titania, Thin Film" *Langmuir*, 13 7301-7303 (1997).
- [52] P. C.A. Alberius, K.L. Frindell, R. C. Hayward, E.J. Kramer, G.D. Stuky & B.F.Chmelka, "General Predictive Syntheses of Cubic, Hexagonal, and Lamellar Silica and Titania Mesostructured Thin Films", *Chem. Mater.*, 14 3284-3294 (2002)
- [53] E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F.Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, "Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films : from mesostructured hybrids to mesoporous nano-anatase TiO₂", *J. Am. Chem. Soc.*, 125 9770-9786 (2003)
- [54] L. Zhao, Y. Yu, L. Song, M. Ruan, X. hu, A. Larbot, "Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template", *Appl. Catal. A: General*, 263 171-177 (2004)
- [55] U. L. Stangar, U. Cernigoj, p. Trebse, K. MAver, S. Gross, "Photocatalytic TiO₂ coatings: Effect of substrate and template", *Monatshefte fur Chemie*, 137 647-655 (2006).
- [56] H. Hirashima, H. Imai, M.Y. Miah, I. M.Bountseva, I.N. Beckman, V. Balek, "Preparation of mesoporous titania gel films and their characterization," *J. Non-Crystall. Solids*, 350 266-270 (2004).
- [57] Fernández, A., Salager, J. y Scorza, C. (2004). *Surfactantes no iónicos*, Universidad de los Andes. Recuperado de <http://goo.gl/ditlgW> (Octubre,2015)
- [58] Salager, J. y Fernández, A. (2004). *Surfactantes: Generalidades y materias primas*. Universidad de los Andes. Recuperado de: <http://goo.gl/45sJUh> (Octubre, 2015).
- [59] Salager, J. L. y Anton de Salager, R.. (1999) *Ionic Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology..* P Kumar and K.L. Mittal, eds, Capítulo 8. New York. Pág.: 247-281.
- [60] Tadros, T.. (2005). *Applied Surfactants. Principles and Applications*. United States of America. Wiley-VCH. Pág: 1-3, 6-8, 14 y 115-120.
- [61] L.-L. Gundersen, F. Rise. "Titanium (IV) chloride". *Encyclopedia of Reagents for Organic Sintesis*. J. Wiley & Sons (2^o edición 2007), Oslo (Dinamarca).
- [62] Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., *Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to*

Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125 (32), 9770-9786.

[63] D. Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024–6036.

[64] T.W. Kim, R.Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki *J. Phys. Chem. B* 108 2004,11480–11489.

[65] Li W., Wu Z., Wang J., Elzatahry A.A., Zhao D. A Perspective on Mesoporous TiO₂ Materials. *Chem. Mater.* 2014;26:287–298. doi: 10.1021/cm4014859. [CrossRef] [Google Scholar]

[66] Shi Y., Wan Y., Zhao D. Ordered mesoporous non-oxide materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40:3854–3878. doi: 10.1039/c0cs00186d. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

[67] Mahoney L., Koodali R.T. Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications. *Materials.* 2014;7:2697–2746. doi: 10.3390/ma7042697. [PMC free article][PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

[68] Mitra A., Bhaumik A., Paul B.K. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;109:66–72. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.04.052. [CrossRef] [Google Scholar]

[69] Yu J., Zhang L., Zheng Z., Zhao J. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity. *Chem. Mater.* 2003;15:2280–2286. doi: 10.1021/cm0340781. [CrossRef] [Google Scholar]

[70] Ismail A.A., Bahnemann D.W., Bannat I., Wark M. Gold Nanoparticles on Mesoporous Interparticle Networks of Titanium Dioxide Nanocrystals for Enhanced Photonic Efficiencies. *J. Phys. Chem. C.* 2009;113:7429–7435. doi: 10.1021/jp900766g.[CrossRef] [Google Scholar]

[71] Mao L., Liu J., Zhu S., Zhang D., Chen Z., Chen C. Sonochemical fabrication of mesoporous TiO₂ inside diatom frustules for photocatalyst. *Ultrason. Sonochem.* 2014;21:527–534. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.09.001. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]

[72] Sun W., Zhou S., You B., Wu L. Facile Fabrication and High Photoelectric Properties of Hierarchically Ordered Porous TiO₂. *Chem. Mater.* 2012;24:3800–3810. doi: 10.1021/cm302464g.[CrossRef] [Google Scholar]

[73] Madhugiri S., Sun B., Smirniotis P.G., Ferraris J.P., Balkus K.J., Jr. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015;69:77–83. doi: 10.1016/j.micromeso.2003.12.023. [CrossRef] [Google Scholar]

[74] Antonelli D.M., Ying J.Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995;34:2014–2017. doi: 10.1002/anie.199520141.[CrossRef] [Google Scholar]

[75] Krishna, S., 2002. *Handbook of Thin Films Deposition Processes and Techniques*. 2s ed. New York, EUA: William Andrew Publishing

[76] Medina Ramírez, L. E., Arámbula Miranda, L. E., Rizo Díaz, F. & Román Loera, A., 2009. Diseño y Fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investigación y ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, pp. 44-49.

[77] Freud, I. B. & Suresh, D., 2003. *Thin Films Materials*. 1a ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

[78] Wasa, K. Makoto, K. & Hideaki, A., 2004. *Thin Film Material Technology. Sputtering of Compound Materials*. New York, U. S.: William Andrew Inc.

[79] Krishna, S., 2002. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. 2a ed. New York, EUA: William Andrew Publishing.

[80] Streitberger, H.-o. & Goldschmidt, A., 2003. *Basf Handbook on Basics Coatings Technology*. Hannover, Alemania: BASF coatings AG, Münster.

[81] George, J., 1992. *Preparation of Thin Films*. New York, U. S. A.: MerceL Dekker, Inc.

[82] Quiñones Galvan, J. G., 2008. *Síntesis y Caracterización de películas delgadas de la aleación Si 1-xyGexCy depositadas mediante ablación laser*. Distrito Federal, México: Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Física.

- [83] Klein L. C. (1988). Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes. Ed. Noyes Publications, New Jersey, USA.
- [84] De León Santillán, A. (2008). Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Zacatecas.
- [85] López Galisteo, A. J., 2007. Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto Al-SiC. España: Universidad Rey Juan Carlos.
- [86] Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espinosa Acosta, G. & Hernández Padrón, G., 2010. Estado del Arte del Proceso de Sol-Gel en México. Ciencia Ergo Sum, 17 (2), pp. 183-188.
- [87] Pepe, A., Gilliano, P. G. & Boeri, R., 2000. Obtención y Caracterización Preliminar de Recubrimientos de Sílice por Sol-Gel sobre Fundiciones. Argentina, INTEMA. Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, pp. 871-877.
- [88] New First Principles of Microwave-Material Interaction. Discovering the Role of the H Field and Anisothermal Reactions. Roy, R, Agrawal, D. K. y Cheng, J. P. Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing, págs. 471-485.
- [89] Dimitirev, Y.; Y. Ivanova; R. Iordanova (2008). "History of Sol-Gel Science and Technology (review)", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.43(2)
- [90] Uhlmann, D.R.; G. Teowee y J. Boulton (1997). "The Future of Sol- Gel Science Technology", Journal of Sol- Gel Science and Technology 8.
- [91] Wright, John D.; Sommerdijk y A. J. M Nico (2001). "Sol- Gel Materials Chemistry and Applications", CRCPress.
- [92] Aguilar Franco, M. (2000). La titania (TiO₂) su importancia y sus aplicaciones, que para obtener el título de:. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- [93] Niederberger, M., & Pinna, N. (2009). Metal oxide nanoparticles in organic solvents. Synthesis, formation assembly and application. Londres: Springer- Verlag.

CAPÍTULO 3

DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ y TiO₂-m

En este trabajo de tesis se sintetizaron las películas delgadas de óxido de titanio puro y películas de TiO₂-m se evaluó la comparación de ambas soluciones, en el caso de las películas mesoporosas se usaron dos plantillas como surfactante (Pluronic F127 y P123). Las películas se sometieron a diferentes tratamientos térmicos con el propósito de regular las propiedades finales del material mesoporoso que fueron debidamente caracterizadas. El método de preparación de las películas delgadas tiene un gran impacto sobre las propiedades físicas y estructurales del titanio, así como de su aplicación final. Por eso es necesario conocer la función de cada uno de los reactivos (precursor TiO₂, solvente, surfactante, agua), y optimizar cada uno de los parámetros (tiempo, velocidad del spin-coating, temperatura y humedad relativa) [1].

3.1. Síntesis del TiO₂

La obtención de la solución coloidal se hizo por el método de sol-gel, se utilizó butóxido de titanio (Ti (OC₄H₉)₄) como precursor, se empleó alcohol etílico como disolvente, ácido clorhídrico como catalizador y agua desionizada para llevar a cabo el proceso de hidrólisis. A continuación, se explica el proceso:

La síntesis se divide en dos fases, la primera que llamaremos (solución i) se mezcla 1.35 ml de agua desionizada y 10 ml de alcohol etílico en relación volumétrica de 1.35:10 ml respectivamente en un vaso de precipitado; se pone en agitación durante 15 min usando una parrilla y un agitador magnético. La segunda fase que llamamos (solución ii) se lleva a cabo en un matraz donde se agrega 20 ml de alcohol etílico, 6.5 ml de butóxido de titanio, 1 ml de ácido clorhídrico y el resto del alcohol etílico. Dejándola en agitación por 20 min.

Posteriormente se mezclan las dos soluciones, agregando la (solución i) por medio de titulación a la (solución ii), El tiempo total de titulación es de 15 min.

Una vez que es incorporada toda la solución ii, esta se deja bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 hora.

3.2. Síntesis de TiO₂ mesoporosa

Con el objetivo de obtener estructuras mesoporosas se usaron dos surfactantes (Pluronic F127 y Pluronic P123).

Las películas delgadas de TiO₂ mesoporosas fueron preparadas utilizando TiCl₄ como precursor titanio y Pluronic F127: P123 como surfactantes copolímeros.

La preparación del sol se llevó a cabo añadiendo 0.167 g de F127 en 4.607 ml de etanol en un vaso de precipitado, se disuelve a 40 °C bajo agitación vigorosa, obteniendo una solución clara.

En la caja de guantes (gas nitrógeno) se añade 0.48 ml de TiCl₄ a la solución previamente preparada con el F127 la solución se agitó durante 10 minutos, después se agregó lentamente a la solución 0.45 ml de agua desionizada. La solución se agita nuevamente durante 10 minutos.

Las proporciones de la síntesis antes mencionada se usaron para la preparación de las películas con el surfactante P123.

3.3. Películas delgadas de TiO₂ puro

El depósito de las películas delgadas de óxido de titanio se realizó depositando la solución coloidal sobre un sustrato de vidrio por la técnica de spin-coating y se les dio un tratamiento térmico de 375 °C y 400 °C.

Depósito de películas por spin-coating

Los depósitos se realizaron usando el equipo spin coater marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPP, el sistema trabaja con una bomba para hacer vacío y un tanque de nitrógeno. Se fijó la velocidad de rotación en el equipo para obtener películas homogéneas y sin fracturas, con el fin de asegurar la reproductibilidad de la película.

La solución utilizada para los depósitos fue de 80 µl, tomada del recipiente con una micropipeta, esta se deposita sobre el sustrato de vidrio. A continuación, se describen los pasos para el depósito de la película de óxido de titanio y de las películas mesoporosas:

- a) Prender el equipo spin coating y seleccionar el programa a utilizar. Se enciende la bomba de vacío y se abre el tanque de nitrógeno
- b) Se enciende la parrilla a 100 °C.
- c) Se toma un sustrato limpio
- d) Se coloca en el equipo de spin coating
- e) Se toma con la micropipeta los 80 µl de la solución a depositar.
- f) Se aplica sobre el sustrato y comienza el depósito dejando transcurrir el programa.
- g) Una vez que el equipo se detiene, se quita el vacío y se retira el sustrato ya con la película depositada.
- h) La película es llevada a la parrilla para darle un pre secado a 100 °C/10 min.
- i) Los pasos anteriores (a-h) se repiten si se quiere aumentar el número de capas, una vez que se tengan las capas deseadas se realiza el paso (j)
- j) Se le da un tratamiento térmico por 15 min a 375 °C y 400 °C en el horno horizontal.
- k) Posterior al tratamiento térmico las películas se etiquetan y se conservan en cajas para su posterior análisis

3.4. Películas delgadas de TiO₂ mesoporosas

En la figura 12, se muestra el proceso de depósito de las películas delgadas mesoporosas de óxido de titanio estas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio tipo corning limpios, por la técnica de spin-coating, una vez depositadas, son almacenadas en el refrigerador por 2 horas, en ambiente húmedo, la humedad relativa se controló colocando las películas mesoporosas en una caja sellada con dos vasos de agua desionizada. Inmediatamente pasado este tiempo las películas son llevadas al horno para su tratamiento térmico a 375 °C y 400 °C por 15 min. Respecto a la influencia de la HR en el depósito de las películas se observa que a medida que aumenta HR se necesitan tiempos de secado más largos.

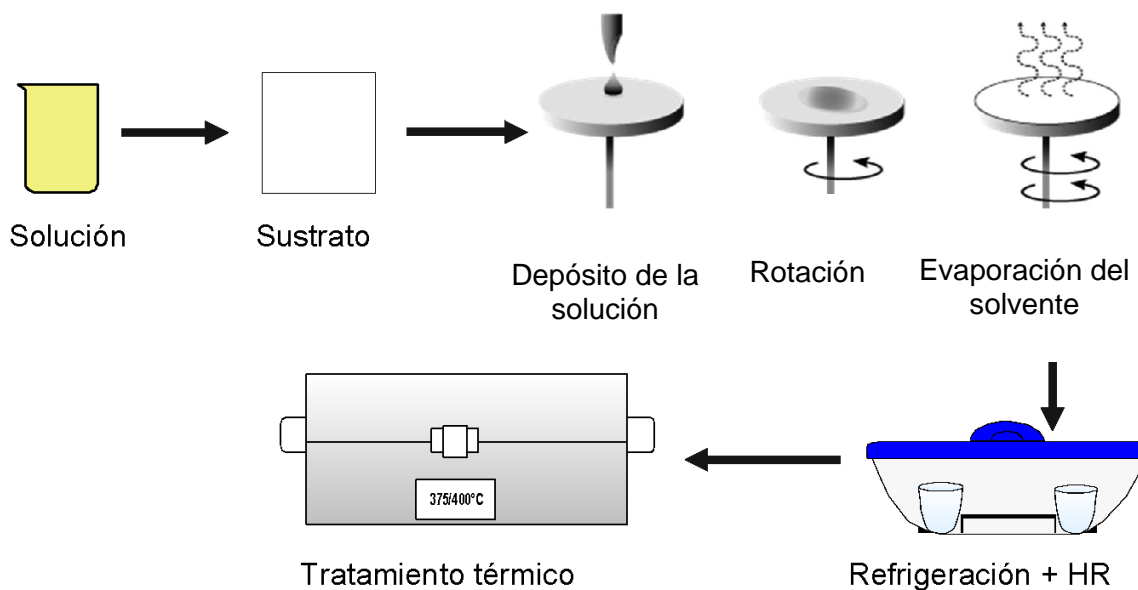


Figura 12. Montaje experimental empleado en el depósito de películas delgadas mesoporosas

La humedad relativa juega un papel importante ya que, de acuerdo con la literatura durante los primeros minutos del depósito, se evaporan los componentes volátiles y se intercambia agua con el ambiente. Un control adecuado de la humedad relativa permite que las micelas tengan movilidad suficiente para ordenarse. Lo cual influye directamente en la formación de la malla mesoporosa y tipo de la estructura [2, 3]. Para una HR del 70% existen problemas de secado y no es posible depositar películas delgadas a esta humedad sobre vidrio corning, ya que al aumentar la HR alcanzando valores cercanos al 60% se produce un aumento brusco del índice de refracción y una disminución del espesor de la película asociada a la condensación capilar del agua dentro de los poros y a la concentración de las paredes.

Es importante mencionar que los parámetros que se consideran durante el proceso (relación del surfactante, etanol, agua, la humedad relativa, las rampas de temperatura y el tiempo de depósito), tienen una gran influencia en la mesoestructuración de poros, la variación de estos definirá el resultado final.

Por lo tanto, es posible conseguir diferentes tipos de ordenamiento espacial (estructura laminar, hexagonal, cubica, de gusano, entre otros) [4].

3.5. Técnicas de Caracterización

Introducción

Las técnicas de caracterización son de gran importancia dentro de áreas como ciencia, ingeniería, biomédica, materiales, semiconductores, entre otras. Existen diversos métodos para caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas.

En esta sección se abordarán algunos conceptos teóricos básicos utilizados en el estudio de las películas delgadas de TiO_2 , y TiO_2 -m las técnicas de caracterización fueron seleccionadas de acuerdo con las características que se quieren conocer sobre el material y con referencia a las técnicas reportadas en la literatura:

- Difracción de rayos X (XRD): Es una técnica para el análisis de estructuras cristalinas
- Microscopía de fuerza atómica (AFM): En esta técnica se evaluó el texturizado y homogeneidad superficial, también nos proporciona información estadística como la rugosidad y el tamaño de grano
- Microscopía electrónica de barrido (SEM): Evaluación del espesor y su homogeneidad vía imagen de sección transversal
- Espectroscopia UV-Vis: Determina las propiedades ópticas de las películas que están caracterizadas por el coeficiente de absorción (α), medición de transmitancia y el valor de bandgap
- Fotorrespuesta: Consiste en exponer la película a una fuente de luz y medir el cambio en la conductividad eléctrica por medio de la absorción de fotones

A continuación, describiremos el principio fundamental para cada uno de los métodos que se usaron para el análisis de las películas delgadas de TiO_2 y TiO_2 -m.

3.6. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X fue descubierta por Von Laue, en 1912. Se ha empleado sistemáticamente para obtener información detallada de la estructura cristalina de los materiales estudiados, como los parámetros de red, crecimiento preferencial y el tamaño de grano en materiales sólidos.

El método DRX en general y particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único.

El principio de funcionamiento se da mediante un haz monocromático de rayos X dirigido hacia la muestra a analizar. El haz incidente es reflejado parcialmente en cada plano de átomos. Los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente. Los haces reflejados serán detectados, si la diferencia de camino óptico en las trayectorias de dos rayos consecutivos es un número entero (n) de veces la longitud de la onda incidente. Por lo tanto, la relación de la longitud de onda incidente, el ángulo de difracción y la distancia entre planos atómicos del material estudiado, está dada por la famosa "Ley de Bragg" o condición de Bragg para obtener un pico de difracción [5]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

Se denomina λ a la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia, n orden de la reflexión y d es la distancia interplanar, donde (hkl) corresponde a los índices de Miller.

Para realizar las caracterizaciones de las películas de dióxido de titanio puro y mesoporoso se utilizó el equipo RIGAKU modelo DMAX-2200 (figura 13) con radiación monocromática Cu-ka ($K\alpha: 1.54056 \text{ \AA}$). Las mediciones se hicieron con ayuda del personal especializado, bajo las siguientes condiciones. Las mediciones se hicieron con un ángulo de haz rasante (0.5 grados) en un rango de 10 a 60 grados, con velocidad ($^{\circ}2\theta/\text{min}$).



Figura 13. Equipo de medición de rayos X (RIGAKU modelo DMAX-2200)

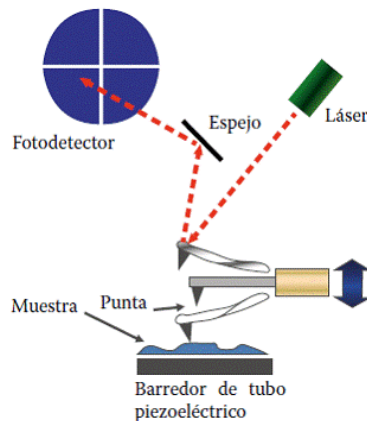
3.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Es una técnica de exploración superficial a través de una punta de prueba, su principio de funcionamiento requiere que la muestra se examine en alto vacío.

El AFM (por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy), proporciona información paralela y perpendicular de la muestra. Su análisis interacción-muestra-punta además de darnos información topográfica de alta resolución, también nos da datos de adherencia, propiedades de los materiales (conductividad superficial, campos magnéticos, fuerzas laterales, potencial en la superficie, etc.) y de rigidez.

Consiste en hacer incidir un haz de láser en la superficie de un cantiléver (este contiene la punta) y el haz reflejado debido a la deflexión de la punta de prueba es medido por un fotodetector.

A continuación, se muestra un esquema básico de un microscopio de fuerza atómica (AFM):



1. Ilustración básica de un microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

La medición se lleva a cabo por contacto, no-contacto y *tapping*.

En el modo contacto, la deflexión del cantiléver es debido a fuerzas adhesivas y capilares al igual que fuerzas de Van der Waals [6]. Dentro de las ventajas podemos decir que se analizan una amplia gama de muestras, se pueden realizar mediciones de elasticidad, in situ en una celda líquida o en una electroquímica, las resoluciones verticales y horizontales son muy elevadas. Como desventajas se puede dar la destrucción de la punta o modificación de la superficie, hay un arrastre de partículas, el agua absorbida genera problemas de fuerzas capilar, hay cargas electrostáticas de superficie.

En el modo no-contacto se eliminan las fuerzas de fricción y adhesivas entre la punta y la muestra manteniendo la punta a unos Angstroms de la superficie de la muestra, una de las ventajas es que no hay modificación ni contaminación superficial de la muestra. Una de las desventajas es que se requiere mayor precisión de la punta sobre la superficie de la muestra, los barridos deben ser muy lentos para no perder el “contacto” con la superficie, la punta es muy sensible a contaminación o agua.

El modo *tapping* o contacto intermitente permite una alta resolución en imagen topográfica de superficie de muestras que pueden dañarse con facilidad. Se trabaja en atmósfera ambiente mediante oscilación del cantiléver a su frecuencia de resonancia o cercana a ella utilizando un cristal piezoeléctrico. La punta oscilante se mueve hacia la superficie hasta que comience a tocar ligeramente o golpear la superficie. Durante el contacto *tapping* con la punta-superficie, la oscilación del cantiléver se ve reducida debido a la pérdida de energía por contacto. La reducción en la amplitud de oscilación se emplea para la identificación y medición de las características superficiales.

Ventajas que se tienen, mayor resolución lateral en la mayoría de las muestras (1-5 nm), menor fuerza para preservar las muestras trabajadas en aire, no se producen fracturas. Y una desventaja que tiene es que trabaja a velocidades de barrido bajas comparadas con las velocidades del modo contacto [7].

En esta técnica es necesario que las alturas a lo largo de la superficie no varíen en más de unas cuantas micras, de lo contrario la punta podría chocar y romperse.

3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El ser humano a través de los años ha ido desarrollando el sentido o el afán de la investigación, el cual lo ha llevado al descubrimiento de una infinidad de fenómenos y aplicaciones tecnológicas con objetivos cada vez más ambiciosos. Se tienen datos de que el primer instrumento que se empleó para observar objetos microscópicos fue inventado por el holandés Anton van Leeuwenhoek (1632-1723), fue sin duda el impulsor de la microscopía.

El principio fundamental de un microscopio se basa en la refracción de un haz de luz cuando atraviesan de un medio a otro de diferente densidad.

El Microscopio Electrónico de Barrido, conocido como SEM (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope), es un instrumento de análisis, usado para observar la microestructura superficial de muestras orgánicas como inorgánicas a escala que van desde nanómetros hasta centenas de micrómetros, usando un rayo de electrones. Básicamente hay una interacción del haz

de luz con los átomos de la muestra, emitiendo varias señales las cuales pueden ser recolectadas y analizadas con el software adecuado.

Las señales que se producen se nombran a continuación: electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Con ello obtenemos las características de la muestra analizada, su morfología, composición, cristalografía, entre otras [8, 9].

A continuación, se mencionan los componentes básicos de un SEM: columna de electrones, compuerta de un cañón de electrones, sistema de lentes de deflexión y detectores de electrones.

3.9. Espectroscopia UV-visible (UV-vis)

La técnica se basa principalmente en el estudio del comportamiento frente a una interacción radiación electromagnética (luz) y materia (absorción, emisión, transmisión o dispersión) hay un intercambiando energía y permite evaluar la estructura y propiedades de las películas. La región UV-visible-IRC se extiende entre 200 y 3600 nm del espectro electromagnético, el intervalo de 200-1000 nm se producen diversas transiciones electrónicas, en particular:

- Transiciones producidas por electrones, π , σ y n.
- Transiciones producidas por transferencia de carga.

La luz pasa por un monocromador que la separa en sus diferentes longitudes de onda, posteriormente a través de una rendija se escoge un haz de luz monocromático que se hace incidir en la muestra y la atraviesa para dirigirse a un detector. De esta manera se podrá formar una gráfica de la intensidad de la luz transmitida en función de la longitud de onda en lo que es llamado el modo de transmisión; o bien, puede usarse la intensidad de la luz absorbida y con esto se tiene el modo de absorción [10]. El equipo es conocido como espectrofotómetro.

Las muestras analizadas pueden ser en estado sólido, líquido teniendo como característica el paso de luz.

Para el estudio de las muestras se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-vis), marca SHIMADZU modelo UV-3600 Plus (figura 14). Los espectros se realizaron en modo transmisión directa, en el intervalo de 250 a 1000 nm.

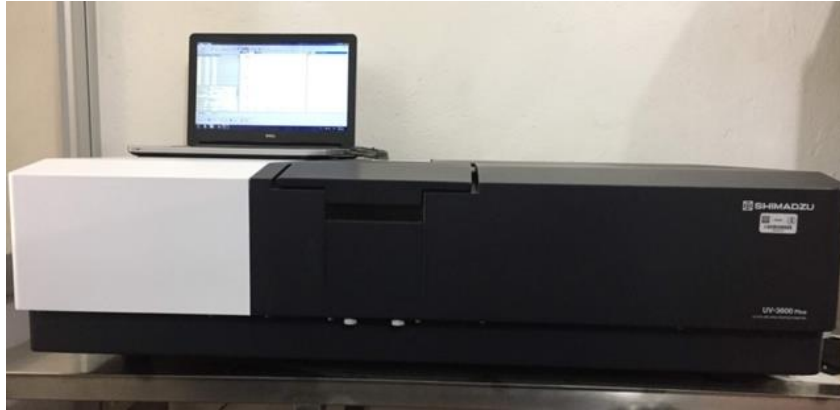


Figura 14. Espectrofotómetro UV-3600 plus

3.10. Caracterización eléctrica (Fotorrespuesta)

Se hicieron las mediciones de fotorrespuesta para las películas de TiO_2 -m tanto en luz como en oscuridad, con el fin de determinar si el material presenta fotosensibilidad. El análisis de la fotosensibilidad y conductividad de los semiconductores, parte del efecto fotoeléctrico, fenómeno por el cual la luz incidente sobre la superficie ocasionando que estas se existan y emitan electrones, estos son llamados fotoelectrones.

Este efecto fotoeléctrico se basa en una descarga de electrones cuando un material, cargado con electricidad estática, es irradiado con luz. La teoría ondulatoria no explica satisfactoriamente este fenómeno porque la energía de una onda se extiende sobre la superficie del material. Los cuantos de energía, sin embargo, actúan como partículas que interactúan con los electrones del material, los cuales absorben al cuanto de luz y luego son liberados [11].

Hay dos tipos de fotocorriente

La primaria, que es directamente proporcional a la intensidad de los fotones y son necesarios a bajos campos eléctricos.

La secundaria, esta depende del valor de la corriente de polarización aplicada obteniéndose variación no lineal a altas intensidades de luz y campos eléctricos. Generalmente se trabaja de dos formas: mediante excitación continua (fotocorriente alterna) [12].

El equipo que se uso para las mediciones consta de un electrómetro Keithley 619, una fuente de voltaje programable Keithley 230, una lámpara de argón-mercurio (Ar(Hg)), la intensidad de iluminación es de 100 mW/cm^2 conectada a una computadora de escritorio para la obtención de los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., *Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂*. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125 (32), 9770-9786.
- [2] Lancelle-Beltran, E.; Prené, P.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Lambert, S.; Guillet, F.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C., Nanostructured Hybrid Solar Cells Based on Self-Assembled Mesoporous Titania Thin Films. *Chem. Mater.* 2006, 18 (26), 6152-6156.
- [3] Cagnol, F.; Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Sanchez, C., Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state. *J. Mater. Chem.* 2003, 13 (1), 61-66.
- [4] D. Grosso, C. Boissiere, L Nicole, C. Sanchez, "Preparation, treatment and characterization of nanocrystalline of mesoporous ordered layers", *J Sol-Gel Sci Techn.*, 40 141-154 (2006).
- [5] G. Burns. *Solid State Physics*. Academic Press Inc. Orlando. ISBN 0-12-146071- 1, 1985.
- [6] A. Engel, "Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization," *Microsc. Microanal.*, vol. 19, no. 03, p. 775, 2013.
- [7] Referencia electrónica consultada el 10 de agosto del 2019 "Microscopía de efecto túnel y Microscopía de Fuerza Atómica" http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/microscopia-de-fuerza-atmica/otros-recursos-1/Apuntes_STM_y_AFM_00.pdf
- [8] J. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Edit. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [9] N. Yao and Z. L. Wang, Eds., *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [10] Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*; CA: Thomson Brooks/Cole, 6th ed. Belmont. ISBN 9780495012016.

[11] Rodríguez-meza, M. A., & Cervantes Cota, J. L. (2006). *El efecto Fotoeléctrico*. Ciencia Ergo Sum, 10.

[12] López, G. I. (2014). Propiedades físicas y dopado de nanoestructuras de óxido de galio, que para obtener el grado de Doctor:. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la caracterización de las películas de TiO₂ puro y TiO₂-m se requiere la determinación de un conjunto de parámetros como son el área superficial, tamaño promedio de las partículas, porosidad, distribución del tamaño promedio de poros y rugosidad, por mencionar algunas, cabe mencionar que no contamos con una técnica que nos permita determinar todos estos parámetros a la vez, por lo tanto, es necesario describirlos uno por uno. En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la investigación, así como su correspondiente discusión.

4.1. Películas de TiO₂ puras y mesoporosas

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos a lo largo de la investigación; se realizaron caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. Estas caracterizaciones se hicieron con la ayuda de los equipos de medición como son: el espectrofotómetro UV-vis, difractor de rayos X, microscopio de fuerza atómica (AFM) y un medidor de fotorrespuesta.

Utilizando un perfilómetro se midió el espesor de las películas de TiO₂ mesoporoso, y se obtuvo para las películas sintetizadas un espesor de ~130 nm, las películas fueron depositadas por spin coating.

Las temperaturas del tratamiento térmico fueron seleccionadas basándonos en pruebas realizadas previamente en función de los objetivos, con ello se pretende eliminar el surfactante ya que a temperaturas mayores se produce el deterioro de la estructura mesoporosa o incluso se puede apreciar la aparición de grietas. La temperatura del tratamiento térmico se controló mediante rampas en escala de 100 °C, de esta manera, se promueve la formación de la malla mesoporosa.

Los resultados obtenidos fueron analizados realizando una comparativa entre las películas de TiO₂ puro y las películas de TiO₂-m usando el surfactante F127 y el P123 para conocer en cuál de las películas anteriores se definen los poros. A continuación, se describen una a una las caracterizaciones realizadas.

4.2. Propiedades Estructurales

4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

En este trabajo se llevó a cabo la preparación de diversas películas, variando las concentraciones tanto del surfactante como las del precursor de titanio y tiempos de tratamiento térmico, el tiempo que se les dio fue de 15 min, las películas se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en el rango de 375 °C a 500 °C y el método de depósito fue por spin-coating.

Las películas de TiO₂ Puras analizadas, se etiquetaron como:

- a. CMTiH375
- b. CMTiH400

Las películas con surfactantes (c, d: F127; e, f: P123):

- c. CMTi07H375
- d. CMTi07H400
- e. CMTi08H375
- f. CMTi08H400

La estructura cristalina de las películas antes mencionadas se determinó mediante la técnica de rayos X. Se depositaron y caracterizaron películas de TiO_2 puro y TiO_2 -m con el propósito de tener una referencia para el análisis estructural de las películas compuestas de ambos materiales, estas fueron depositadas sobre sustrato de vidrio corning. Las líneas verticales corresponden a la tarjeta PDF# 01-075-2547.

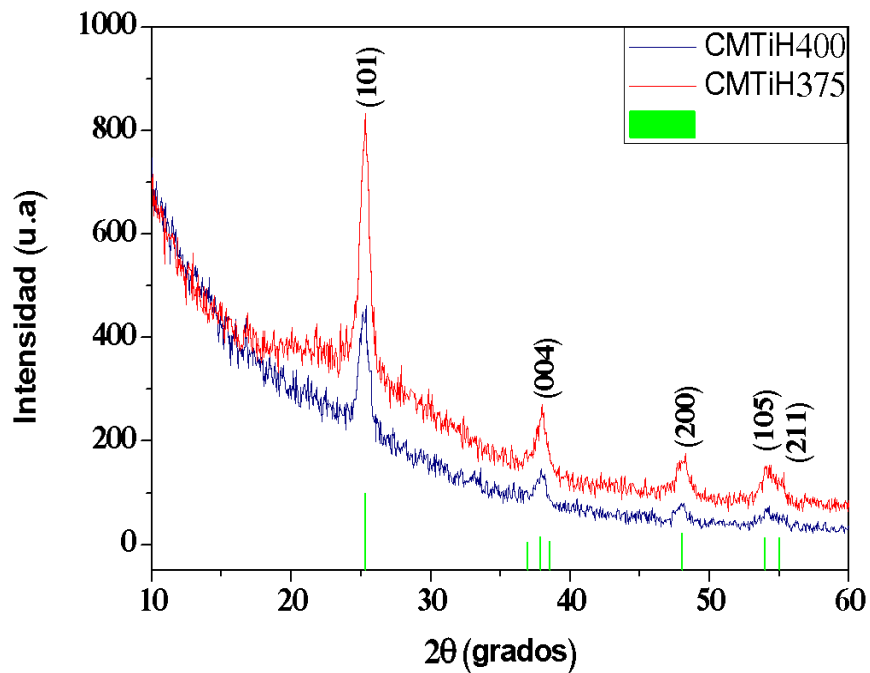


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X de la película de TiO_2 puro

En la Figura 15, se muestran los patrones de difracción de las películas de TiO_2 puro, el tratamiento térmico que se les dio fue a temperaturas de 375°C y la otra a 400°C en condiciones ambientales; en ellos se observan los picos de difracción en $2\theta = 25.35^\circ$; 37.87° ; 48.01° ; que son característicos de los planos cristalográficos (101), (004) y (200) estos picos son característicos de la fase cristalina anatasa. Se observa que el pico característico (101) presenta mayor cristalinidad en la muestra

horneada a 375 °C respecto a la de 400 °C. En ninguna de las dos muestras analizadas se identificó la presencia de otra fase [1].

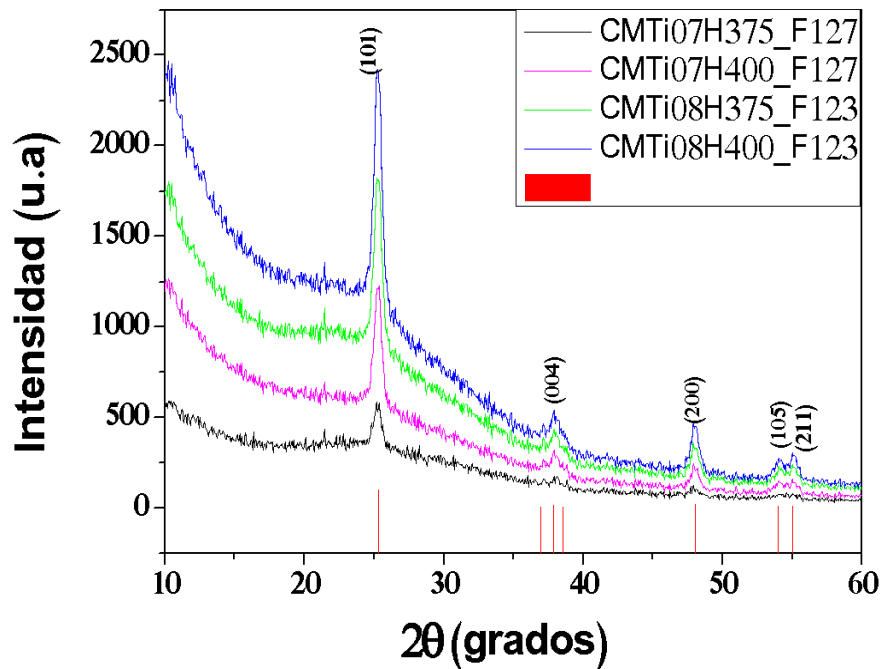


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de las películas de $\text{TiO}_2\text{-m}$ sobre sustratos de vidrio. Las líneas verticales corresponden a la tarjeta PDF# 01-075-2547.

La figura 16 muestra los picos característicos de la estructura cristalina correspondiente a la fase anatasa del $\text{TiO}_2\text{-m}$ usando los surfactantes F127 y P123, el tratamiento térmico que se les dio fue a 375 °C y 400 °. Se observan picos en alrededor de $2\theta = 25.30^\circ$; 37.87° ; 48.02° ; correspondientes a los planos cristalográficos (101), (004) y (200). Las películas CMTi07H400_F127, CMTi08H375_P123, CMTi08H400_P123 presentan mayor grado de cristalinidad que la muestra CMTi07H375 con surfactante F127.

De acuerdo con los datos de la tarjeta, la estructura cristalina de estas películas es tetragonal, no se observa presencia de otra fase o mezcla de ella [1].

4.3. Caracterización Morfológica

4.3.1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las películas fueron analizadas con la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) para estudiar sus características morfológicas se utilizó un equipo multimodo NanoScope Analysis.

Para la medición de AFM las películas se sometieron a una limpieza con etanol por un tiempo de 5 min a temperatura ambiente en baño ultrasónico M1800 Branson, lo cual ayudo a tener una mejor calidad de la imagen sin deteriorar las películas.

En las siguientes figuras se muestran las imágenes de AFM de las películas de TiO_2 puro y TiO_2 -m, las cuales fueron sintetizadas por la técnica de sol-gel y depositadas por spin-coating.

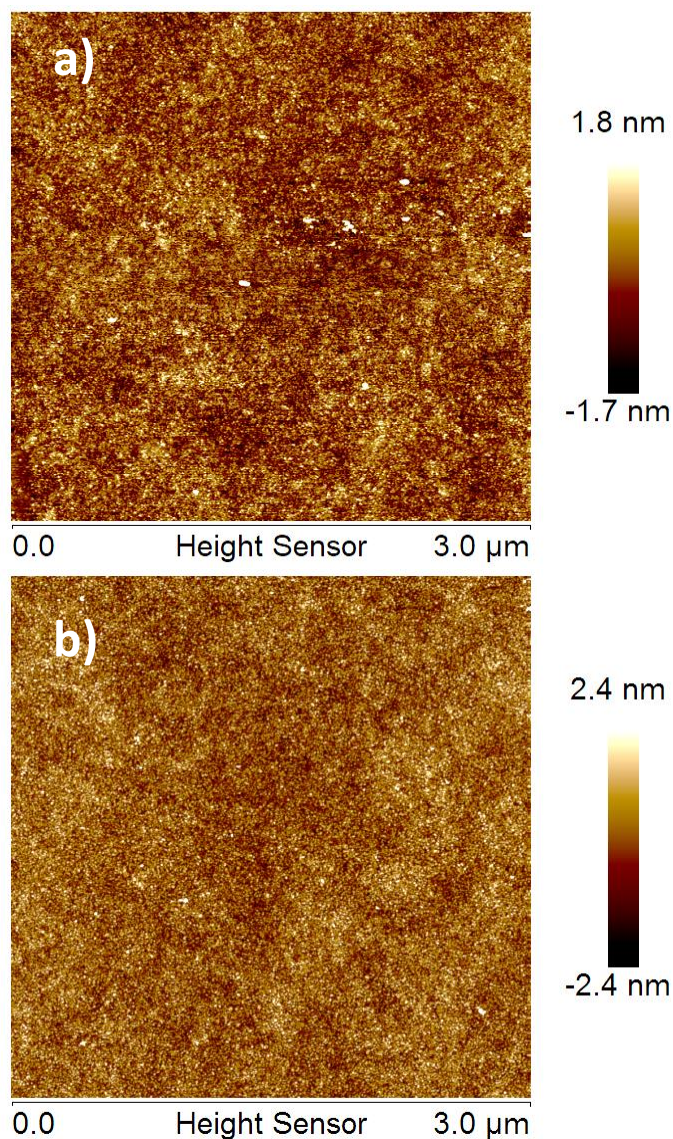


Figura 17. Imagen de AFM de la película de TiO_2 puro a 3 μm , (a) Tratamiento térmico a 375 °C; (b) a 400 °C

En la figura 17 se observan las imágenes de AFM de las películas de TiO₂ puro, las cuales fueron preparadas por el método de sol-gel con tratamiento térmico de (a) 375 °C y (b) 400 °C durante 15 min. La imagen (a) revela una superficie con granos aglomerados, se observa un aumento del tamaño de grano sobre una superficie aparentemente rugosa. La película (b) muestra una superficie de grano dispersa, un poco rugosa y con formación de aglomerados con distribución uniforme de pequeños granos. Hay una mejor distribución de grano con el aumento de la temperatura. Se observa una superficie áspera y compacta, la cual cubre toda la superficie del sustrato dejando ver que las partículas se encuentran unidas entre sí. La aparición de los granos es homogénea y las películas se encuentran libres de fisuras o fracturas.

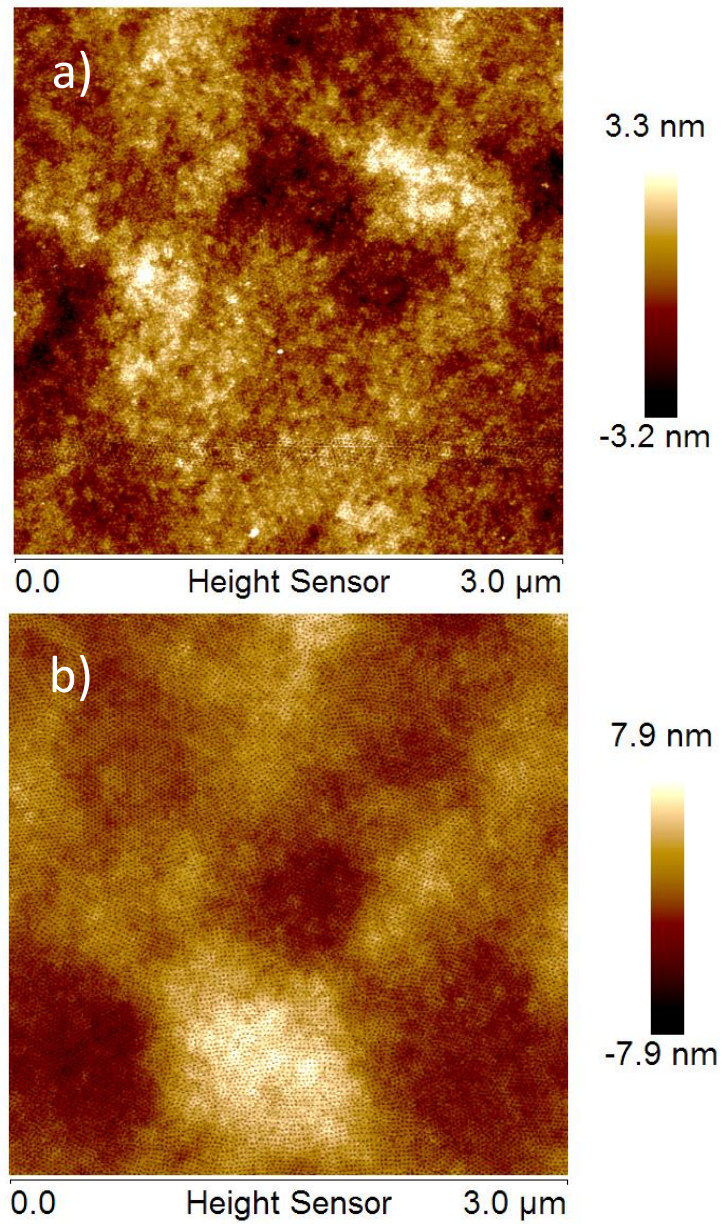


Figura 18. Imagen de AFM de la película CMTi07_F127 a 3 μm, (a) Tratamiento térmico a 375 °C; (b) a 400 °C

En la figura 18 se observan las imágenes de AFM de las películas de TiO₂ con surfactante F127, y tratamiento térmico de (a) 375 °C y (b) 400 °C durante 15 minutos. En la figura (a) se observa una superficie rugosa y sin grietas con un ordenamiento de poro de tamaño consistente, hay homogeneidad en la superficie y en algunos puntos de la película hay poros con cavidades que aún no se alcanzan a formar por completo. Mientras que en la figura (b) podemos observar una película sin defectos, ni grietas, una superficie porosa altamente homogénea, el ordenamiento de los poros es lineal, tienen un tamaño consistente, los tamaños de poro muestran una alta uniformidad a lo largo de la película, el diámetro de los poros es de (~7 a 8 nm) está dentro de los valores reportados para el surfactante F127. La temperatura del diámetro térmico influye directamente sobre la formación y uniformidad de los poros.

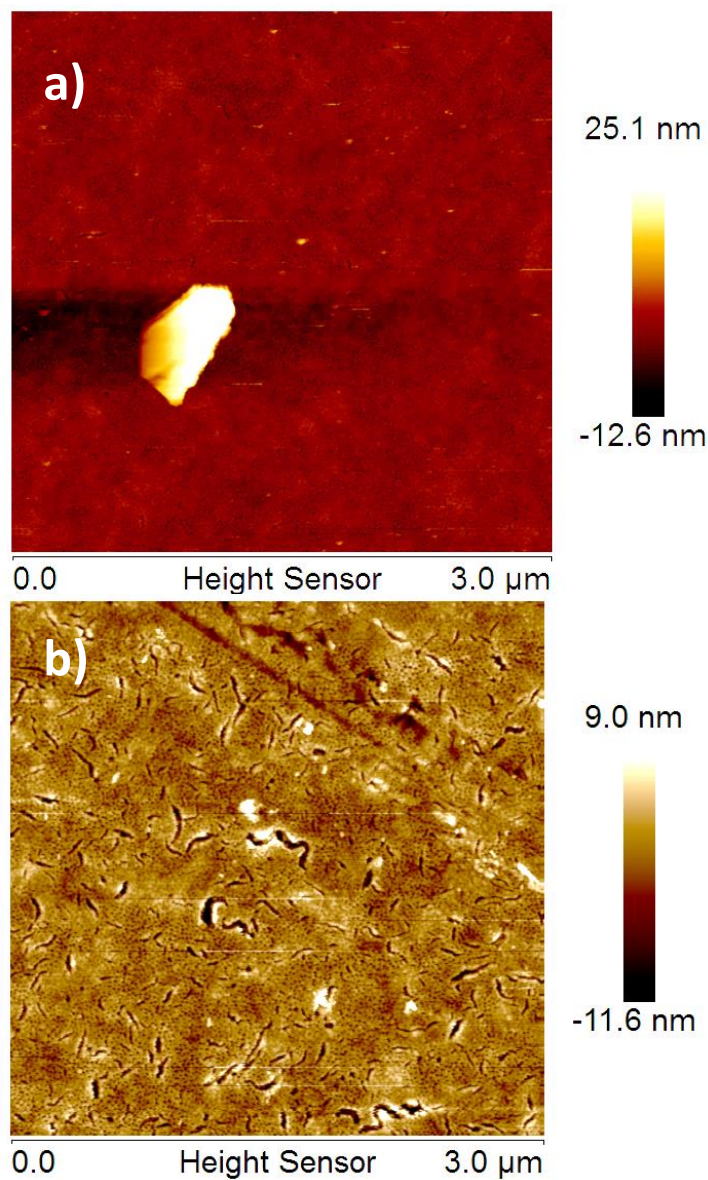


Figura 19. Imagen de AFM de la película CMTi08_P123 a 3 μm, (a) Tratamiento térmico a 375 °C; (b) a 400 °C

En la figura 19 se muestran las imágenes de AFM de las películas de TiO₂ con surfactante P123 para la figura (a) se observa un menor grado de ordenamiento poroso lo cual no permite una conectividad de poros lineal, comportándose mayoritariamente como poros individuales distribuidos, no hay una distribución homogénea, sus cavidades son más grandes del orden de (~12 a 13 nm) respecto a las películas depositadas con el surfactante F127; En el inciso (b) se observa que la temperatura influye en la formación de poros, sin embargo, se aprecia la aparición de grietas, poros fusionados, sin un ordenamiento de la estructura, se observa un efecto túnel con poros en su cavidad, la fractura puede darse debido a la tensión que sufren las películas. La temperatura está dentro de los parámetros a controlar ya que como se observa en la película (a y b) el aumento o disminución de la temperatura puede causar cambios en su estructura mecánica como se observa en el inciso (b), las grietas tienden a aparecer en películas con espesores más grande [2]. En particular, podría interpretarse que la fusión de los poros consecutivos como consecuencia de la contracción de la estructura, se comportan como un poro más grande como se muestra en (b).

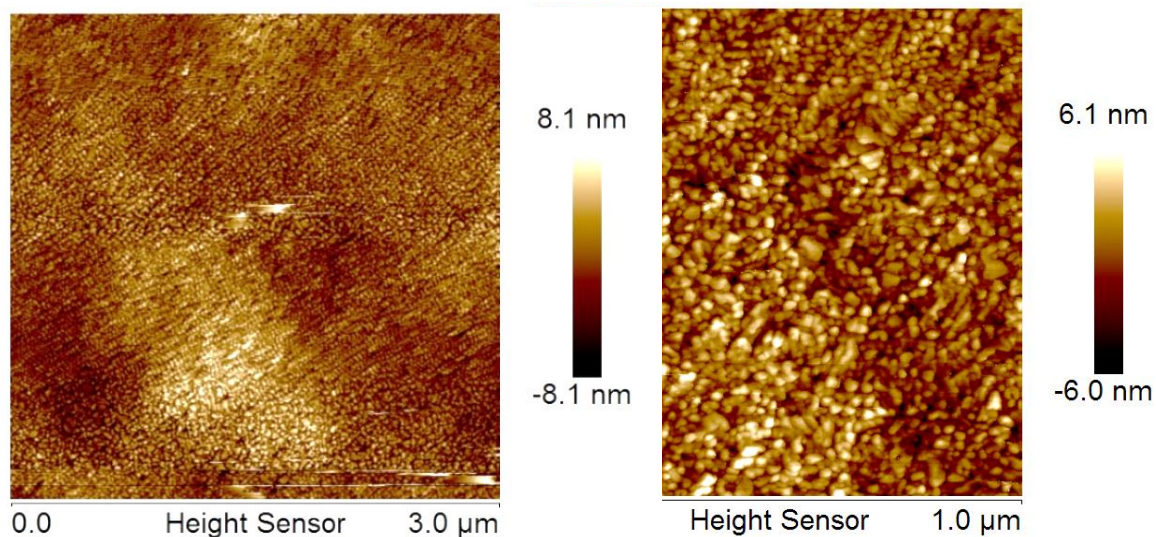


Figura 20. Imagen de AFM de la película CMTi07H500 a) Resolución 3 μm y b) 1 μm

La figura 20 muestra la película CMTi07 con surfactante F127, tratada a 500 °C, notando claramente que a mayores temperaturas, la deformación de los poros es tal que, hay la formación de aglomerados, o uniones de grano, teniendo una ausencia de poros y el colapso de la estructura. Por lo tanto, se descarta el uso de películas horneadas a esta temperatura por no obtener la estructura mesoporosa que se busca en este trabajo de tesis.

La comparación de estos dos tipos de surfactantes revela las características estructurales de las películas mesoporosas y su posible aplicación en el tratamiento de aguas.

4.4. Caracterización morfológica de las películas de TiO₂ mesoporoso

4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de SEM se realizó con una amplificación de X150,000 para películas con el surfactante F127 y P123, a temperaturas de 375 °C y a 400 °C.

De las figuras de SEM a cada una se le realizaron los histogramas para conocer la distribución promedio del diámetro de poro de las películas con surfactantes F127 y P123.

En la figura 21 se muestra la imagen SEM característica de la película de TiO₂-m con surfactante F127 a 375°C.

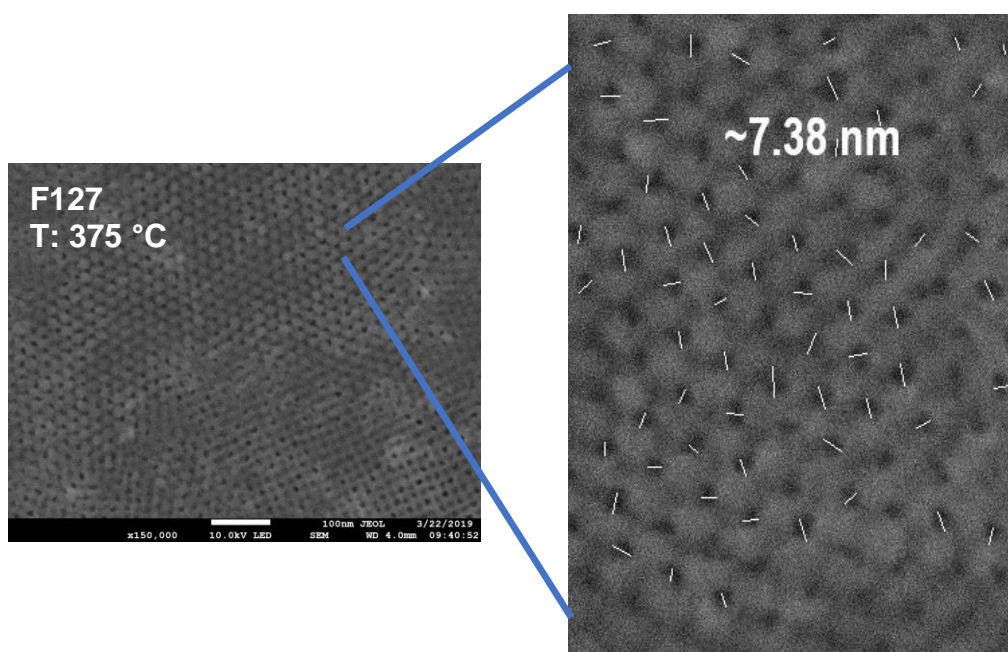


Figura 21. Imagen SEM de la película CMTi07H375

Figura 21. A partir de la imagen mostrada en la figura 21, se puede observar poros con una distribución uniforme. Lo que indica que las películas de titanio mesoporoso tienen una estructura de poro consistente con lo que se obtuvo en AFM. La matriz no se consolida por completo a temperaturas menores a 300 °C de acuerdo con estudios previamente realizados, al aumentar la temperatura a 375 °C el ordenamiento de los poros es de menor alcance.

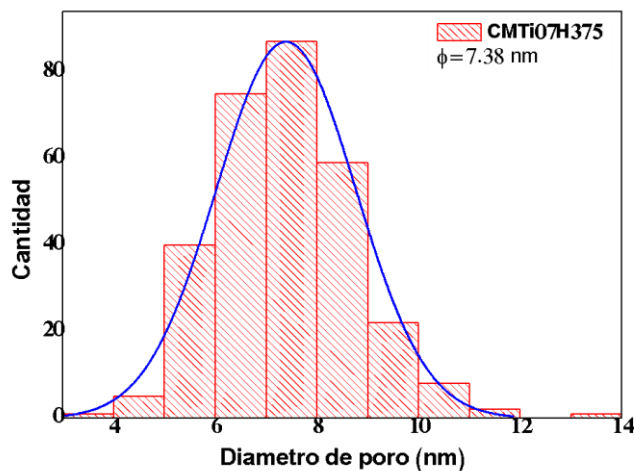


Figura 22. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi07H375

El diámetro de poro se muestra en el histograma de la figura 22, en el que se observa el promedio del diámetro de poro (~ 7.38 nm), así como de una distribución de poro uniforme. De acuerdo con la bibliografía que hace referencia al tamaño de poro para las películas sintetizadas con el surfactante Pluronic F127 las cuales están en un rango de ~3 a 6 nm dependiendo de la temperatura máxima alcanzada. Podemos decir que la temperatura influye en la formación y tamaño de poros [3, 4].

En la figura 23 se muestra la imagen SEM característica de la película de TiO₂-m con surfactante F127 a 400 °C.

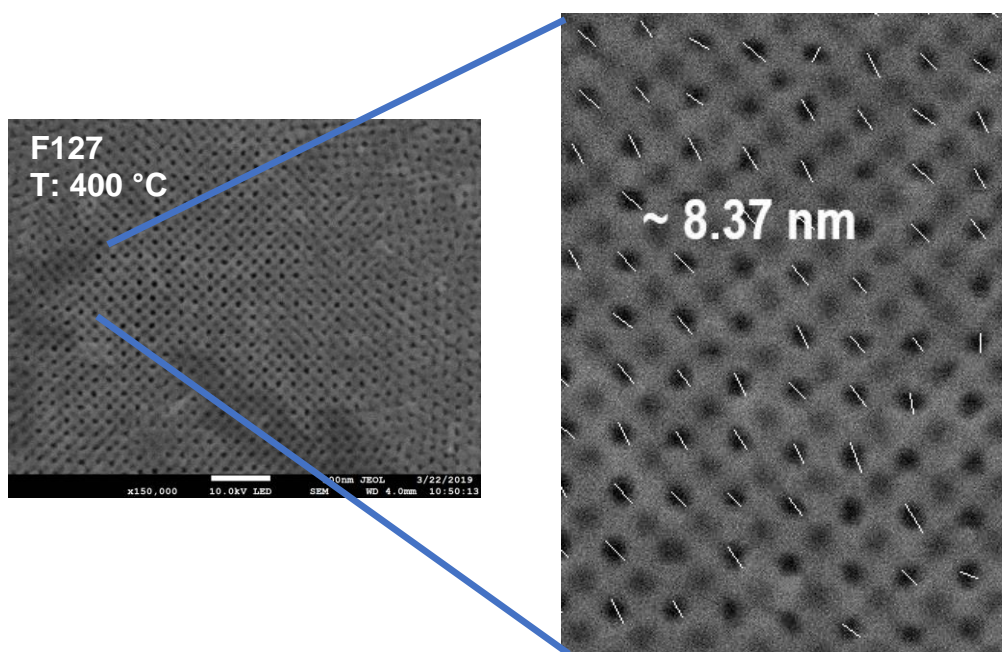


Figura 23. Imagen SEM de la película CMTi07H400

Figura 23. Se observan poros ordenados con una estructura uniforme de tamaño consistente determinado a través de los histogramas de distribución del tamaño de poro. Es una estructura mesoporosa definida, con poros que tienen tamaños similares entre sí, el tamaño de poro aumenta ligeramente comparado con el de la muestra F123 tratada a 375 °C. Además, la matriz mejoro su integridad al aumentar la temperatura a 400 °C. En la literatura se reporta para el surfactante F127 una estructura cúbica con simetría $Im3m$ tiene la particularidad de presentar un sistema de poros ordenados tipo caja y ventana, conectada por huecos con una disposición cúbica centrada en las caras [5]. La técnica de depósito y la composición del surfactante es lo que determinara el volumen de la caja que puede llegar a los 9 nm [6].

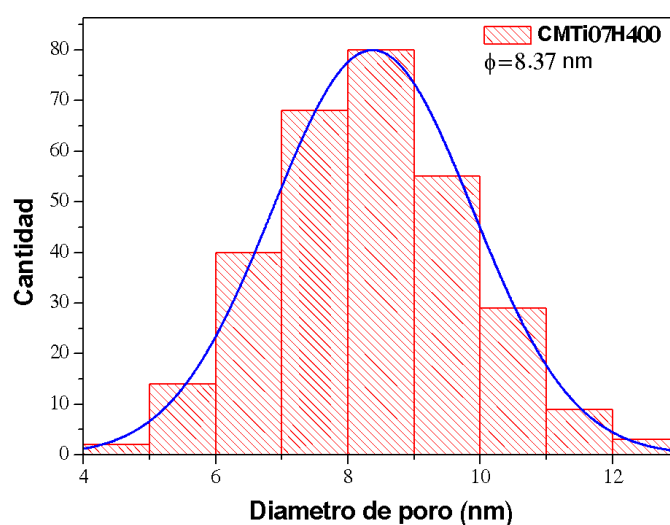


Figura 24. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi07H400

El diámetro de poro se muestra en el histograma de la figura 24, se observa el análisis promedio del diámetro de poro (~ 8.37 nm), correspondiendo al valor teórico, así mismo se tiene una distribución de poro altamente homogéneo a lo largo del material.

En la figura 25 se muestra la imagen SEM característica de la partícula de TiO_2 -m con surfactante P123 a 375 °C.

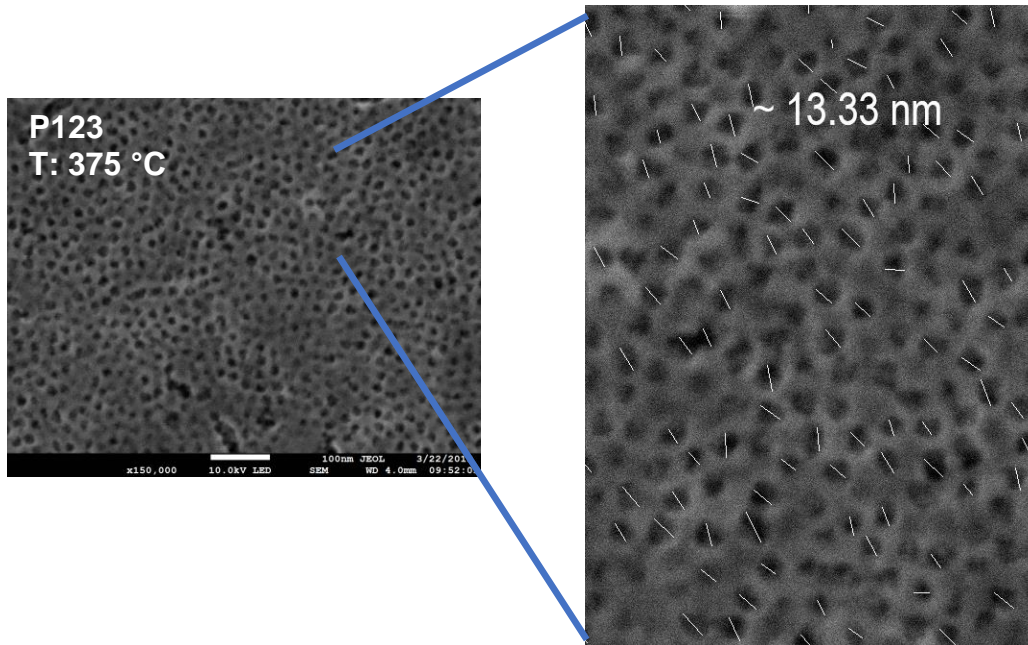


Figura 25. Imagen SEM de la película CMTi08H375

Figura 25. Se observa la superficie de una película de TiO_2 -m con surfactante P123. Hay presencia de porosidad, la distribución de poros es parcialmente uniforme, la matriz no se encuentra alineada, los poros tienen tamaños consistentes entre sí, el tamaño de poro aumenta drásticamente como se muestra en su histograma, la matriz se conserva con algunas partes fusionadas. De acuerdo con la literatura para el surfactante P123 se presenta una simetría hexagonal de poros o podría corresponder a una estructura hexagonal 2D [7] o a una cúbica centrada en las caras $Fm\bar{3}m$, estas dos estructuras son las más reportadas [8, 9, 10].

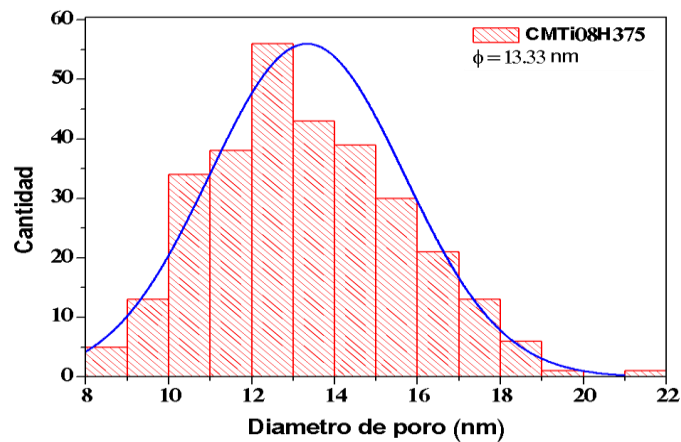


Figura 26. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi08H375

El diámetro de poro se muestra en el histograma de la figura 26, el tamaño promedio del poro es de ~ 13.33 nm.

En la figura 27 se muestra la imagen SEM característica de la partícula de TiO_2 -m con surfactante P123 a 400 °C.

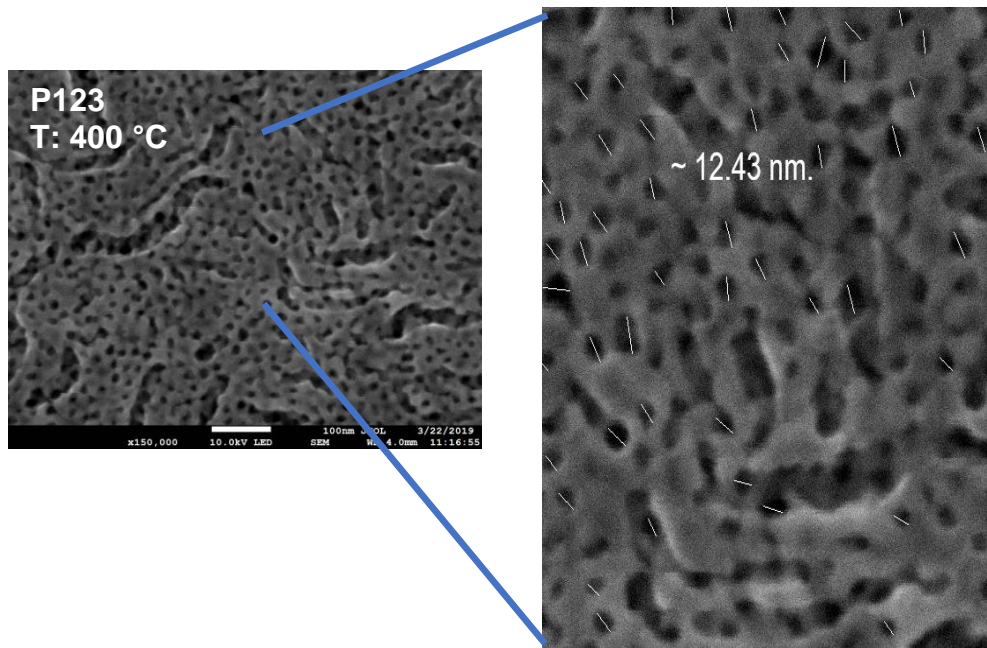


Figura 27. Imagen SEM de la película CMTi08H400

Figura 27. Se observa un arreglo de poro de baja calidad para la película con surfactante P123 con tratamiento térmico de 400 °C, en particular, podría interpretarse como la presencia de poros fusionados como consecuencia de la contracción de la película, comportándose como un poro más grande. Al tener un menor grado de ordenamiento poroso hace que este sea menos eficiente, comportándose mayoritariamente como poros individuales conectados por túneles sin fondo.

El tratamiento térmico influye en la formación de poros ya que al aumentar la temperatura por encima de los 500 °C se va presentando una fusión parcial de la superficie, no se obtiene un ordenamiento, ni la porosidad deseada, se muestra una estructura de grano, con fracturas. Para el caso de materiales mesoporosos es importante el tratamiento térmico ya que favorece a la estructuración de los poros [11, 12]. Como lo muestran los resultados depende de la temperatura máxima del tratamiento, para que el surfactante sea degradado completa o parcialmente. Sin embargo, al someter las películas a un tratamiento térmico en ambiente de oxígeno da lugar a eliminación del surfactante y con ello se fija la malla mesoporosa.

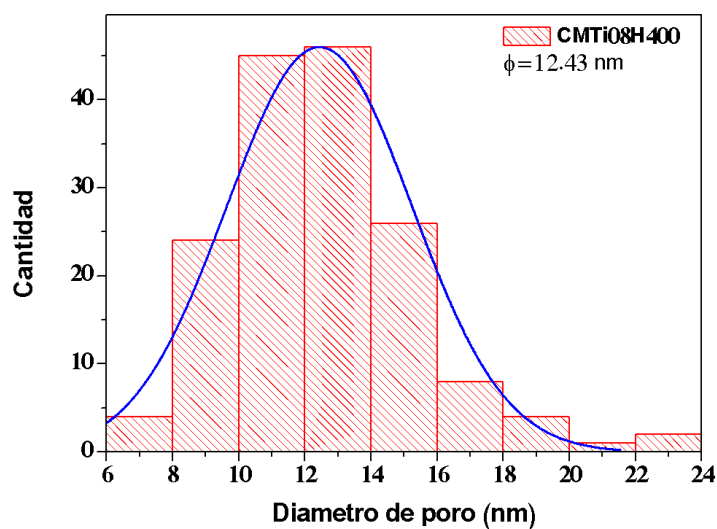


Figura 28. Histograma de distribución del tamaño de poro de la película CMTi08H400

El diámetro de poro se muestra en el histograma de la figura 28, el tamaño promedio del poro es de ~ 12.43 nm siendo menor que la muestra tratada a 375 °C.

En la tabla 2 se muestra el resumen de las principales diferencias de las películas de TiO₂-m con los diferentes surfactantes.

Etiqueta de la muestra	Surfactante	Temperatura (°C)	Diámetro de poro (~ nm)	Homogeneidad de poros	Características
CMTi07	F127	375	7.38	Buena	Porosidad por partes, hay poros cerrados
CMTi07	F127	400	8.37	Excelente	Superficie porosa altamente lineal
CMTi08	P123	375	13.33	Buena	Poros fusionados, no ordenados y de mayor tamaño
CMTi08	P123	400	12.43	Regular	Cavidades modo túnel, pérdida del orden de los poros

Tabla 2. Resumen de las principales diferencias de las películas de TiO₂-m con los diferentes surfactantes

Comparando los resultados del diámetro de poro obtenidos para cada una de las películas podemos decir que no se observan diferencias significativas en el tamaño de poro en función del tipo de surfactante utilizado. En todos los casos, obtienen tamaños de poro comprendidos entre 7 y 14 nm. Los poros permiten relajar tensiones que se forman durante el proceso de secado y la sinterización, aumentando así el espesor y evitando la fractura de las muestras. Estudios muestran que la preparación y caracterización de los recubrimientos de TiO_2 mesoestructurados utilizando el TiCl_4 y el surfactante F127 donde a partir del precursor titanio se puede obtener películas de TiO_2 porosas con simetría hexagonal, tamaños de poro de 3 y 20 nm, asociados a superficies específicas elevadas [13, 14, 15].

4.5. Caracterización óptica de las películas de TiO_2 puras y mesoporosas

El estudio se realizó con la ayuda de un espectrofotómetro UV-vis-NIR, marca SHIMADZU modelo UV-3600 Plus. Utilizando el programa UV-PC software. El intervalo de longitud de onda fue de 250 a 1000 nm.

El análisis consistió en correr una línea base. Se empleó vidrio Corning como línea base, con el fin de eliminar la interferencia del sustrato y así tener una medición más precisa.

La caracterización óptica de las películas de TiO_2 puro y de las películas de TiO_2 mesoporosas, se realizó determinando lo siguiente:

- Espectro de transmitancia
- Coeficiente de absorbancia
- Brecha de energía

Espectro de transmitancia

La caracterización por transmitancia de todas las películas se realizó con una abertura de 5.0 y un barrido de 250 a 1000 nm, en base vidrio.

En la figura 29, se muestra el espectro de las películas de TiO_2 Puras, horneadas a dos diferentes temperaturas la primera a 375 °C y la segunda a 400 °C.

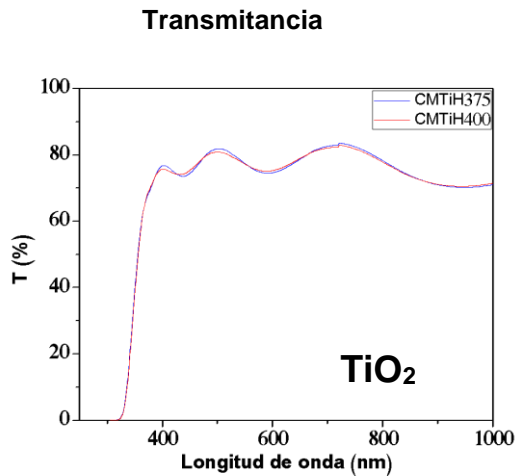


Figura 29. Transmitancia de las películas CMTiH375 y CMTiH400

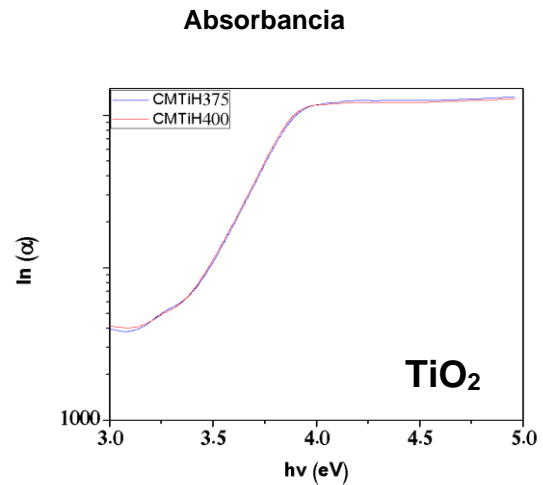


Figura 30. Absorbancia de las películas CMTiH375 y CMTiH400

Los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda son mostrados en la figura 29 las dos muestras presentaron oscilaciones con un promedio de transmitancia de $\approx 80\%$. Los patrones de interferencia se deben a los espesores de las películas, donde un espesor homogéneo es una condición obligada para que aparezcan las oscilaciones.

La transmitancia del dióxido de titanio en el que se observa para ambas películas una transmisión de luz por arriba del 0% con pequeñas oscilaciones [16]. La zona de absorción esta entre 300 y 380 nm, correspondiente a la región UV más cercana a la visible [17], se notan diferentes caídas abruptas de las transmitancias medidas, esto es a la adsorción de luz inducida por la excitación de los electrones en un rango de 320 nm a 370 nm.

Estas oscilaciones son indicadores de que se tienen películas transparentes y homogéneas.

Band gap

Los valores de band gap de las películas de dióxido de titanio se estimaron mediante los datos obtenidos de la transmitancia y con la ayuda de la ecuación (1):

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$$

(1)

donde: α representa el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante y $m=1$ para una transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La energía de banda prohibida (E_g) se determinó usando los espectros de transmitancia UV-vis mediante la extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando α es igual a cero, entonces la ecuación 1 se reduce a la siguiente expresión ecuación (2):

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

(2)

En donde la longitud de onda (λ) expresada en nanómetros corresponde a dicha extrapolación, se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV).

A continuación, se muestran las gráficas obtenidas para cada una de las muestras tratadas.

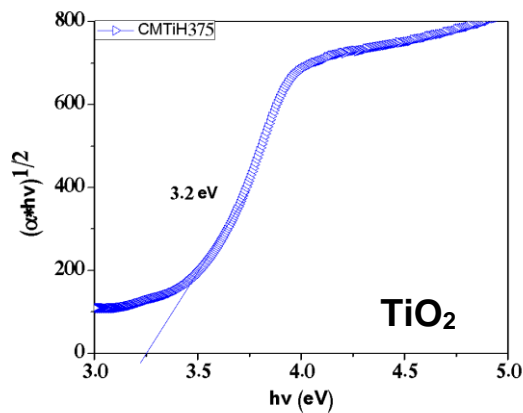


Figura 31. Band gap de la película CMTiH375

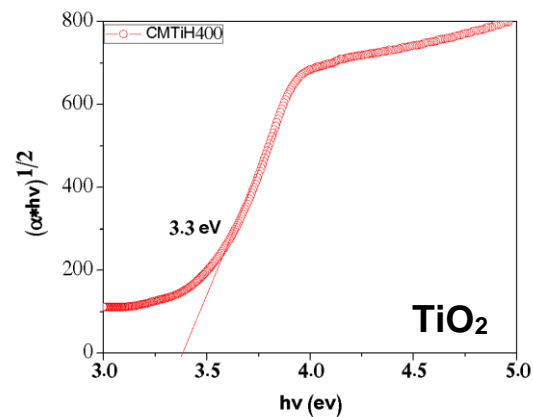


Figura 32. Band gap de la película CMTiH400

En la figura 31 y 32 se muestran los resultados de Band gap de las películas de dióxido de titanio tratadas a 375 °C y 400 °C respectivamente, obteniendo un valor de 3.2 eV y 3.3 eV. Los valores de band gap caen en el rango $E_g \approx 3.3$ eV para la muestra tratada a 400 °C. Siendo que para el TiO_2 , los valores reportados en la literatura para E_g directos son de 3.20 eV para la estructura cristalina anatasa [18]. Estos valores concuerdan con los obtenidos en las películas.

Caracterización óptica de las películas de TiO₂-m

Transmitancia

El espectro de transmisión óptica muestra que las muestras medidas son transparentes en la región visible.

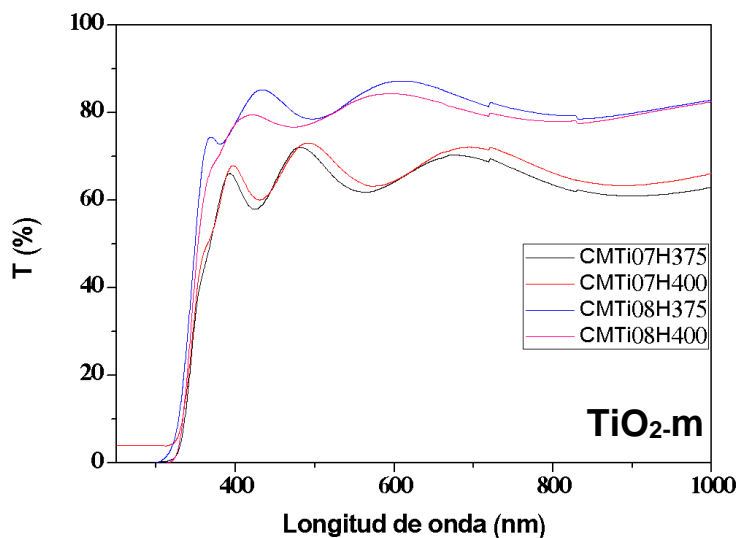


Figura 33. Espectro de transmitancia óptica UV-vis de las películas de TiO₂ con surfactantes

En la figura 33 se muestra el espectro de transmitancia para las 4 películas de TiO₂-m con tratamiento térmico de 375 °C y 400 °C las cuales fueron etiquetadas como:

- CMTi07H375 / CMTi07H400 con surfactante F127
- CMTi08H375 / CMTi08H400 con surfactante P123

Los espectros de transmitancia en función de su longitud de onda se muestran en la figura 33 las películas CMTi07H375 y la CMTi07H400 presentaron una transmisión promedio del 60 %. Las oscilaciones se dan por la interferencia entre el material y el espesor de la película, donde los espesores homogéneos son la condición obligada para que aparezcan las oscilaciones.

Las películas con surfactante F127 no muestran ningún efecto con la variación de la temperatura sobre la transmisión, es de mayor espesor. La zona de absorción está en 380 nm que corresponde a la región UV más cercana a la visible [17] consideradas como propias del material, las transmisiones indican que se tienen películas transparentes, homogéneas y como se ha mencionado en los resultados obtenidos por AFM las películas son altamente porosas.

La tendencia que siguen las películas CMTi08H375 y CMTi08H400 presentan una transmisión promedio del 80 %.

Las películas con surfactante P123 no siguen la misma tendencia de transmitancia, se puede observar que la muestra CMTi08H375 se comporta como una película delgada, es homogénea y

compacta. Comparada con la muestra CMTi08H400 en la que podemos ver una ligera variación en la T% con el aumento de la temperatura, presentando una pequeña pérdida de transmitancia y un corrimiento de la brecha de energía como se ha mencionado en la sección del band gap.

Absorbancia

El espectrofotómetro mide los valores de Reflexión y Transmisión como función de la longitud de onda (λ) y así, se puede determinar el valor del coeficiente de absorción (α) del material y con la siguiente ecuación:

$$T = (1 - R)^2 e^{(-\alpha x)}$$

La ecuación sirve para evaluar el E_g de las películas mesoporosas a través de la relación entre α y la energía del fotón ($h\nu$):

$$(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Al graficar α contra $h\nu$ se obtiene una estimación del band-gap de las películas.

A continuación, se muestra la gráfica de absorbancia de las películas mesoporosas.

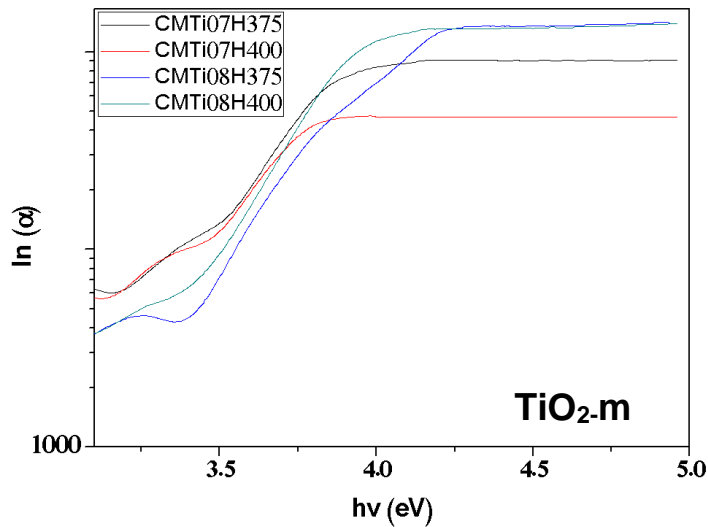


Figura 34. Coeficiente de absorción de las películas de TiO_2 con surfactante

Se obtienen un borde de absorción; definido por el valor de su band-gap, E_g de la anatasa de 3.2 eV (387 nm) este valor se atribuye a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO_2 .

Band-gap

En la figura 35 se muestran las gráficas de energía ($h\nu$) contra $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para el conjunto de películas sintetizadas con los surfactantes F127 y P123.

Los valores de band-gap de las películas de TiO_2 mesoporosas se estimaron mediante los datos obtenidos de la transmitancia y con la ayuda de la ecuación antes mencionada.

A partir de las gráficas, podemos observar una variación del valor de la brecha de energía (E_g) para cada surfactante en el caso del Pluronic F127 con un tratamiento térmico de 375°C el valor de la brecha de energía es de 3.3 eV ligeramente por encima de la que fue tratada a 400°C la cual tiene un valor de 3.2 eV . La variación en los valores obtenidos puede asociarse a que las películas aumentan su valor dependiendo del surfactante empleado. Los valores varían desde 3.3 eV para la película con surfactante P123 a 375°C y hasta 3.4 eV para películas con surfactante F127 a 400°C y 400°C . Figura 35. Los valores obtenidos coinciden con los reportados en la literatura.

Las gráficas de la brecha de energía se muestran a continuación, en la figura 35.

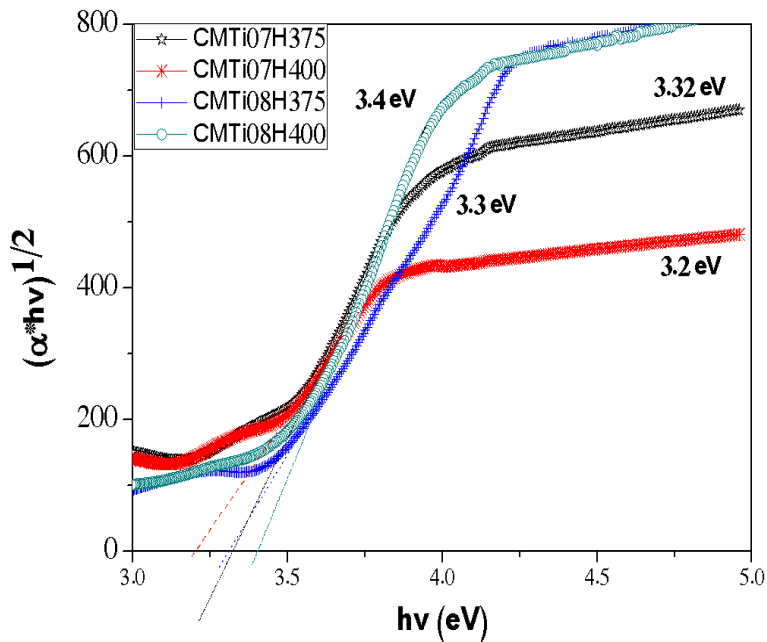


Figura 35. Brecha de energía de las películas de TiO_2 con surfactante

4.6. Propiedades eléctricas

4.6.1. Fotorrespuesta

Se estudiaron las propiedades eléctricas de las películas mesoporosas. Para estudiar la fotorrespuesta, se utilizó un sistema keithley 230 como fuente de voltaje, acoplado aún sistema keithley 619 electrometer / multimeter. Los contactos se hicieron con pintura de carbón para cada una de las películas a estudiar.

La caracterización consistió en exponer la película a una fuente de luz ultravioleta y medir el cambio en la conductividad eléctrica por medio de la absorción de fotones.

Para realizar la medición se utilizaron muestras de 10X10 mm de las películas depositadas.

Los contactos se hicieron con pintura de carbón.

La caracterización por fotorrespuesta sirvió como base para determinar la foto-sensitividad del material.

Los intervalos de medición fueron constantes en las 4 muestras, la corriente (I) fue de 0.5 V, el tiempo se mantuvo por 30 segundos en oscuridad, 60 segundos en iluminación, el tiempo total fue de 180 segundos, con un intervalo de 1 segundos.

Los gráficos de fotorrespuesta para las películas de TiO_2 -m se muestran a continuación:

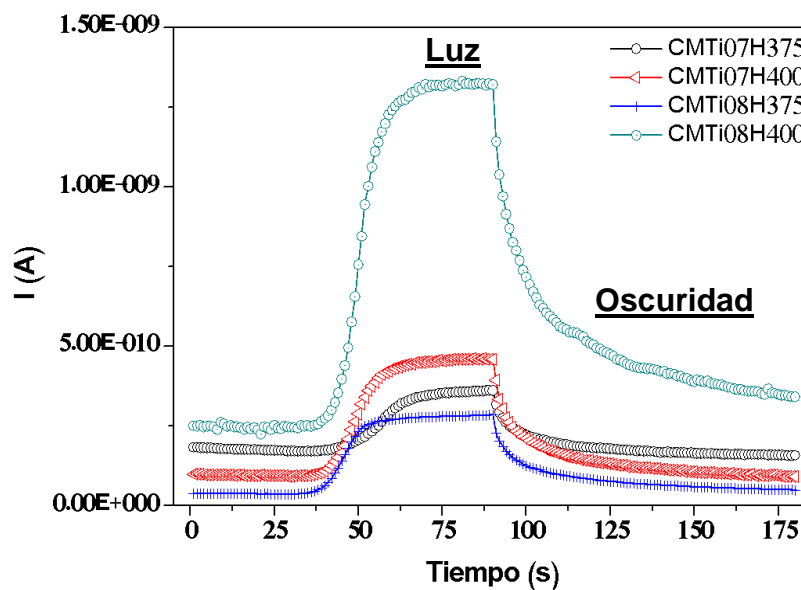


Figura 36. Fotorrespuesta de las películas de TiO_2 mesoporosas CMTi07H375 y CMTi07H400 (F127); CMTi08H375 y Ti08H400 (P123)

De los resultados obtenidos de la figura 36 se observa la tendencia de las películas sintetizadas con los dos surfactantes (F127 y P123), obteniendo un mayor incremento en la densidad de corriente para la muestra CMTi07H400 con surfactante F127; y para la película CMTi08H400 con surfactante P123, la conductividad fue mayor en la muestra CMTi07H375 medida en oscuridad y para CMTi07H400 medida en luz; contrario a la muestra CMTi08H400 donde la conductividad fue mayor tanto en oscuridad como en luz.

Al hacer incidir luz sobre el material se generan pares electrón-hueco, lo cual puede hacer que se incremente la conductividad del material y por lo tanto la corriente; si se tiene mayor cantidad de portadores la fotoconductividad también aumenta.

La fotosensitividad se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\frac{I_l - I_{ob}}{I_{ob}}$$

donde I_{ob} e I_l es la corriente medida en oscuridad y luz [19].

Con la información obtenida de cada medición se determinó la fotosensitividad, resistividad y conductividad los cuales se muestran en la tabla 3.

Nombre de la muestra	I_{osc}	I_{luz}	$\sigma_{osc}(\Omega^{-1}cm^{-1})$	$\sigma_{Luz}(\Omega^{-1}cm^{-1})$	R_{osc}	R_{luz}	Fotosensitividad
CMTi07H375	1.70E-10	3.61E-10	8.80E-06	1.8E-05	2.9E09	1.4E09	9.6
CMTi07H400	9.20E-11	4.60E-10	4.71E-06	2.36E-05	5.4E09	1.1E09	1.88
CMTi08H375	3.77E-11	2.92E-10	2.79E-06	2.11E-05	1.3E10	1.8E09	1.83
CMTi08H400	2.48E-10	1.33E-09	9.18E-06	4.89E-05	2E09	3.8E08	3.97

Tabla 3. Cálculo de parámetros fotoeléctricos de las películas mesoporosas

La película que presentó una mayor resistividad en oscuridad (R_{osc}) es la muestra con surfactante F127 etiquetada como CMTi07H400 esta fue tratada a 400 °C; y la resistividad en luz (R_{luz}) para la muestra con surfactante P123 etiquetada como CMTi08H375 tratada a 375 °C debido a que son películas más resistivas entonces existen menos portadores de carga en la banda de conducción.

La fotosensibilidad de las películas varía respecto del surfactante y de la temperatura de tratamiento térmico, la muestra CMTi07H375 con surfactante F127 tuvo mejor sensibilidad a la luz, seguida de la muestra CMTi08H400 con surfactante P123, la fotosensibilidad disminuye similarmente para las muestras CMTi07H400 y CMTi08H375.

Para trabajos a futuro se plantea un análisis a fondo de las propiedades eléctricas y su variación respecto al uso de los surfactantes utilizados para poder darle una posible aplicación.

CONCLUSIÓN

Se obtuvieron las condiciones óptimas para depositar el TiO_2 mesoporoso sobre vidrio Corning, empleando el método de sol-gel. Se usó como precursor el TiCl_4 y como surfactantes (F127- P123), con temperaturas de $T=375^\circ\text{C}$ y 400°C y tiempos de 15 min en ambiente de aire.

La estructura mesoporosa de las películas depende principalmente de la relación del surfactante, etanol, agua, la humedad relativa, las rampas de temperatura y el tiempo de depósito.

Empleando difracción de rayos x, se obtuvo que las películas puras y mesoporosas correspondían a TiO_2 tetragonal con fase anatasa con orientación preferencial en (101).

Los resultados de transmitancia muestran que el porcentaje de transmisión en el visible aumenta con el surfactante Pluronic P123.

La caracterización óptica muestra que el E_g se ve modificado con el tipo de surfactante, la brecha de energía de las películas de TiO_2 -m aumento de 3.2 eV (en las películas con surfactante F127) hasta un máximo de 3.4 eV (para las películas con surfactante P123). Los valores se encuentran en el intervalo de 3.2 a 3.4 eV, que corresponde a TiO_2 tetragonal con fase anatasa de acuerdo con lo reportado en la literatura.

Las imágenes de SEM muestran la porosidad de las películas y la disposición de los poros. Observando que el surfactante F127 a 400°C forma una malla con poros ordenados. Mientras que una modificación de la temperatura puede resultar en fractura o en la presencia de poros fusionados. El diámetro de poro para las películas con surfactante F127 está entre ~7 y 8 nm, mientras que para el surfactante P123 es de ~12 y 13 nm. Los valores se encuentran dentro de los estudios reportados.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani and P.P. Lottici, "Low Temperature Sol-Gel Preparation of Nanocrystalline TiO₂ Thin Films", *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 24 (3) 255-254 (2002).
- [2] Lionello, D. F.; Steinberg, P. Y.; Zalduendo, M. M.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuentes, M. C., Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121 (40), 22576-22586.
- [3] Sakatani, Y.; Grosso, D.; Nicole, L.; Boissière, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C., Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (1), 77-82.
- [4] Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C., Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry of Materials* **2003**, 15 (24), 4562-4570.
- [5] D. Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024-6036.
- [6] T.W. Kim, R.Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki *J. Phys. Chem. B* 108 2004, 11480-11489.
- [7] Koganti, V. R.; Dunphy, D.; Gowrishankar, V.; McGehee, M. D.; Li, X.; Wang, J.; Rankin, S. E., Generalized Coating Route to Silica and Titania Films with Orthogonally Tilted Cylindrical Nanopore Arrays. *Nano Lett.* 2006, 6 (11), 2567-2570.
- [8] Angelomé, P. C., Films delgados de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. . *Tesis Doctoral, UBA 2008*.
- [9] González Solveyra, E., Efectos de nanoconfinamiento de agua en óxidos mesoporosos: de la simulación molecular al diseño y la síntesis de materiales. *Tesis Doctoral, UBA 2014*.
- [10] Tate, M. P.; Urade, V. N.; Kowalski, J. D.; Wei, T.-c.; Hamilton, B. D.; Eggiman, B. W.; Hillhouse, H. W., Simulation and Interpretation of 2D Diffraction Patterns from Self-Assembled Nanostructured Films at Arbitrary Angles of Incidence: From Grazing Incidence (Above the Critical Angle) to

Transmission Perpendicular to the Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110 (20), 9882-9892.

[11] Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C., Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125 (32), 9770-9786.

[12] Angelomé, P. C., Films delgados de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales. . Tesis Doctoral, UBA 2008.

[13] G.J. De A.A. Soler-Illia, D. Grosso, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sanchez. Controlled Design of Mesostructured titania based materials. *Material Research Society Symposium Proceeding* 2002;726:246.

[14] G. J. De A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez. Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks. *New Journal of Chemistry* 2000;25:156.

[15] E. Lancelle-Beltran, P.Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sánchez. Nanostructured hybrid solar cells based on self-assembled mesoporous titania thin films. *Chemistry Materials* 2006;18:6152.

[16] Ben Karoui, M., Kaddachi, Z., & Gharbi, R. (2015). Optical properties of nanostructured TiO₂ thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 1-6.

[17] Saini, K. K., Sharma, S. D., Chanderkant, Kar, M., Singh, D., & Sharma, C. P. (2007). Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2469-2473.

[18] A.J. Haider, R.M.S. Alhaddad ,K.Z. Yahya , *Iraqi Journal of Applied Physics*.2011.

[19] Morales, E. R., Mathews, N. R., Reyes Coronado, D., Magaña, C. R., Acosta, D. R., Nuñez, G. A., . . . Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT: TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Solar Energy*, 1037-1044.