BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA
"ING. LUIS RIVERA TERRAZAS"

"Nanofibras compositas de óxidos de cobre y titanio: síntesis, modificación superficial y caracterización"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

I.I. MONSERRAT HORTA SALVADOR

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández

Dr. J. Miguel Gracia y Jiménez

No. de CVU: 1205757

Abril de 2026

Agradecimientos

A mis asesores de tesis, el Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández y el Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez, expreso mi más sincero agradecimiento por su guía constante, dedicación y paciencia a lo largo del desarrollo de este trabajo. Sus valiosas observaciones, experiencia y disposición para compartir conocimientos fueron determinantes para la correcta ejecución y culminación de esta tesis.

Al Cuerpo Académico de Materiales Fotoactivos, por brindarme la oportunidad de integrarme como tesista y ofrecer un entorno académico enriquecedor que favoreció mi formación profesional y el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Nicolás Rutilo Silva González, por su tiempo, apoyo y orientación en el uso de los equipos necesarios para la realización de los análisis y caracterizaciones llevadas a cabo en este trabajo.

A la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa y al Ing. Leonel San Román Escudero, por su invaluable apoyo en el laboratorio central y en el laboratorio de química, así como por facilitar el acceso y correcto uso de los equipos requeridos para la caracterización de los materiales desarrollados en esta investigación.

Al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del IF-UNAM por las mediciones de DRX-P, especialmente al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, jefe del laboratorio, y al Dr. Antonio Morales Espino por su asistencia técnica.

Al Laboratorio de Adsorción y Cromatografía de la BUAP y a la Dra. María del Rayo Graciela Guevara por su asistencia técnica en las mediciones de los espectros de infrarrojo.

A los miembros del comité de revisión, Dra. Mou Pal, Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez y Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez, por el tiempo dedicado a la revisión de este manuscrito, así como por sus observaciones, comentarios y sugerencias, las cuales contribuyeron significativamente a mejorar la calidad académica de este trabajo.

Al M. C. M Jairo Enrique Moreno Orea, por el apoyo brindado mediante asesorías y orientación académica durante el desarrollo de esta tesis.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, agradezco profundamente el respaldo institucional otorgado durante mi formación académica, así como a los profesores, investigadores y personal administrativo que lo conforman, por su disposición, orientación y contribución al adecuado desarrollo de mis estudios. Asimismo, reconozco el acceso a sus instalaciones, infraestructura y recursos, los cuales fueron esenciales para la realización de este trabajo.

A SECIHTI, por el otorgamiento de la beca que hizo posible la realización de mis estudios de posgrado.

A VIEP, por el apoyo económico proporcionado a través de proyectos de investigación, el cual contribuyó de manera directa al desarrollo de este trabajo.

Dedicatoria

A mí, por el esfuerzo, la constancia y la determinación demostrados a lo largo de este proceso, así como por la capacidad de perseverar y seguir adelante aun en los momentos de mayor dificultad.

A mi familia —padres, hermanas y hermano— por su apoyo incondicional, que, pese a la distancia, siempre estuvo presente, y por cada palabra de aliento que me acompañó a lo largo de este camino.

A Alfredo, por su acompañamiento constante, comprensión y apoyo incondicional durante esta etapa.

Y a mi pequeña Mack, por su lealtad y compañía incondicional.

La exploración científica es una manifestación del impulso humano por trascender los límites del tiempo y el espacio.
Kip S. Thorne, 2014.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron nanofibras compositas de CuO–TiO_2 mediante la técnica de electrohilado coaxial y calcinación, modificadas por un proceso de reducción aluminotérmica a alto vacío. El estudio se enfocó en analizar cómo el contenido de CuO y el tratamiento reductor modificaron la morfología y las propiedades estructurales, ópticas y superficiales de los materiales obtenidos. El análisis mediante MEB mostró que las esteras obtenidas están formadas por fibras continuas con diámetros promedio que oscilaban entre 80 y 100 nm, y presentan una textura granular. La caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos reveló que todas las muestras calcinadas son ricas en TiO_2 en su fase anatasa, con presencia minoritaria de brookita y rutilo, además de CuO, en fase tenorita. También, sugiere el dopaje de TiO_2, analizado con mayor claridad para el caso de la fase anatasa. Adicionalmente, la forma del patrón de difracción indica la presencia de material amorfo. La espectroscopía Micro-Raman confirmó la presencia de la anatasa en las muestras calcinadas y reducidas; éstas últimas mostraron un ensanchamiento y un desplazamiento de la banda perteneciente al modo principal Eg (~ 144 cm^{-1}) de la anatasa atribuido a la generación de defectos durante la reducción y dopaje del TiO_2 fase anatasa con cobre. Los espectros de reflectancia difusa UV–Vis–NIR evidenciaron que la presencia de CuO mejora la absorción en la región visible, mientras que el tratamiento reductor aumentó la absorción en el visible y la extendió hacia el infrarrojo cercano. Por otro lado, la espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) evidenció la eliminación de precursores orgánicos en las muestras de nanofibras y una disminución significativa de bandas asociadas a grupos –OH y agua fisisorbida después de la reducción. Además, el análisis de la región NIR mostró que el proceso reductor disminuyó la hidrofilicidad superficial de manera consistente con la pérdida de hidróxidos y agua adsorbida. Mediciones de ángulo de contacto confirmaron esta tendencia, mientras que las muestras calcinadas exhibieron comportamiento hidrofílico. Las muestras reducidas mostraron un incremento notable en la hidrofobicidad, alcanzando valores superiores a 150° en las composiciones con mayor contenido de CuO. Los resultados muestran que el contenido de CuO y la reducción aluminotérmica permitieron la modificación de la absorción de radiación electromagnética, en el visible y cercano infrarrojo, y la hidrofilicidad o hidrofobicidad de las nanofibras, lo que las convierte en materiales potenciales para aplicaciones. Este estudio establece, además, una ruta de síntesis reproducible para materiales compositos de CuO–TiO_2 con propiedades ópticas y superficiales modulables, aportando conocimiento relevante para el diseño de heteroestructuras unidimensionales orientadas a aplicaciones fotocatalíticas y funcionales avanzadas.

Abstract

In this work, $CuO–TiO_2$ composite nanofibers were synthesized by coaxial electrospinning followed by calcination and subsequently modified through an aluminothermic reduction process at high vacuum. The study focused on analyzing how the CuO content and the reductive treatment affect the morphology and the structural, optical, and surface properties of the resulting materials. Scanning electron microscopy revealed that the obtained mats consist of continuous fibers with average diameters ranging from 80 to 100 nm and exhibiting a granular texture. The structural characterization by powder X-ray diffraction revealed that all calcined samples are rich in TiO_2 in its anatase phase, with minor amounts of brookite and rutile, as well as CuO in the tenorite phase. It also suggests copper doping of TiO_2, most clearly observed in the anatase phase. Additionally, the shape of the diffraction pattern indicates the presence of amorphous material. Micro-Raman spectroscopy confirmed the presence of anatase in both calcined and reduced samples; the latter exhibited broadening and a shift of the band associated with the main Eg mode of anatase (~144 cm^{-1}), attributed to defect generation during the reduction process and doping of the anatase phase of TiO_2 with copper. UV–Vis–NIR diffuse reflectance spectra evidenced that the presence of CuO enhances absorption in the visible region, while the reductive treatment further increased visible absorption and extended it toward the near-infrared. Additionally, infrared spectroscopy (ATR-FTIR) demonstrated the removal of organic precursors in the calcined nanofiber samples and a significant decrease in bands associated with –OH groups and physisorbed water after reduction. Analysis of the NIR region indicated that the reductive process decreases surface hydrophilicity, consistent with the loss of hydroxyl groups and adsorbed water. Contact angle measurements confirmed this trend: while calcined samples exhibited hydrophilic behavior, reduced samples showed a marked increase in hydrophobicity, reaching contact angle values above 150° for compositions with higher CuO content. The results show that CuO content and aluminothermic reduction enable the modulation of electromagnetic radiation absorption in visible and near-infrared regions, as well as the surface hydrophilicity or hydrophobicity of the nanofibers, making them promising materials for photocatalytic applications, sensors, and functional coatings. Furthermore, this study establishes a reproducible synthesis route for $CuO–TiO_2$ composite materials with tunable optical and surface properties, contributing relevant knowledge for the design of one-dimensional heterostructures aimed at advanced photocatalytic and functional applications.

Participación en eventos

- 3er Congreso estatal de ciencia e ingeniería en materiales: “Análisis morfológico de nanofibras mediante SEM y procesamiento digital con ImageJ”. Lugar y fecha: 2025-05-07, Puebla México. Modalidad póster.
- 33rd International Materials Research Congress: “A coaxial electrospinning approach to obtain copper oxide/titanium oxide composite nanofibers”. Lugar y fecha: 2025-08-17, Cancún, México. Modalidad póster.

Índice

Agradecimientos 3
Dedicatoria 4
Resumen 5
Abstract 6
Participación en eventos 7
Índice de figuras 11
índice de tablas 15
Introducción 16
Hipótesis 17
Objetivo general 17
Objetivos particulares 17
Capítulo 1 18
1. Conceptos generales 18
1.1 Semiconductores 18
1.2 Nanomateriales 23
1.3 Dióxido de titanio 25
1.3.1 Estructura cristalina (TiO_2): anatasa, rutilo y brookita 25
1.3.2Propiedades del dióxido de titanio 27
1.4 Óxido de cobre 28
1.4.1 Estructuras cristalinas del óxido cuproso (Cu_2O) y óxido cúprico (CuO) 28
1.4.2 Propiedades del óxido cúprico 29
1.5 Compositos 30
1.5.1 Compositos CuO—TiO_2 31
1.6 Método de crecimiento: electrohilado 31
1.6.1 Parámetros que afectan al proceso de electrohilado 32
1.6.2 Electrohilado coaxial 34
1.7 Reducción controlada de TiO_2 35
1.8 Hidrofilicidad 36
1.9 Caracterización de Materiales 37
1.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) 37
1.9.2 Difracción de rayos X 38

1.9.2.1 Refinamiento Rietveld 39
1.9.3 Espectroscopía Micro-Raman 42
1.9.4 Espectroscopía por reflectancia difusa en el UV-Vis-NIR 43
1.9.5 Espectroscopia Infrarroja por ATR 44
1.9.6 Ángulo de contacto 45
Capítulo 2 48
2. Metodología y caracterización experimental 48
2.1 Síntesis de nanofibras compositas de óxidos de cobre y titanio 48
2.1.1 Preparación de las disoluciones precursoras 48
2.1.2 Disolución precursora del óxido de titanio 48
2.1.3 Disolución precursora del óxido de cobre 49
2.1.4 Proceso de electrohilado coaxial 49
2.1.5 Tratamiento térmico 51
2.1.6 Reducción aluminotérmica 53
2.2 Caracterización de las muestras 54
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) 55
2.2.2 Difracción de rayos X de polvos 55
2.2.3 Espectroscopía Micro-Raman 56
2.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-Vis-NIR 57
2.2.5 Espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada con transformada de Fourier de reflexión única (SB-ATR/FTIR) 58
2.2.6 Ángulo de contacto: montaje experimental y medición 58
Capítulo 3 61
3. Resultados y discusión 61
3.1 Síntesis de las nanofibras 61
3.2 Modificación de las nanofibras por reducción aluminotérmica en alto vacío 62
3.3 Morfología 63
3.4 Estructura y microestructura: DRX-P y refinamiento Rietveld 66
3.5 Estructura: espectroscopia Micro-Raman 72
3.6 Propiedades ópticas en la región UV-Vis (DRS) 75
3.7 Información Química: SB-ATR/FTIR (región de 4000 a 650 cm^{-1}) 77
3.8 Química superficial: DRS-NIR (región de 1700 a 2200 nm) 81
3.9 Química superficial: ángulo de contacto 83

Conclusiones 87
Bibliografía 89
Anexos 100
Anexo A. Estudio del calentamiento del horno tubular utilizado para el proceso de reducción aluminotérmica en alto vacío 100
Anexo B. Archivos de información cristalográfica (CIF) 101
Fase Anatasa: (COD 9015929) 101
Fase Rutilo: (COD 9015662) 103
Fase Brookita: (AMCSD 0005160) 104
Fase Tenorita: (COD 7212242) 106
Anexo C. Patrones de difracción experimentales y refinados: presencia del halo amorfo. 109
Anexo D. Espectros Raman: CuO y muestras compositas calcinadas y reducidas 110

Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Diagrama esquemático de las bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes [6]. 19
Figura 1.2 Representación esquemática de los tipos de semiconductores: directos e indirectos según la transición electrónica [9]. 20
Figura 1.3 Representación esquemática de la heterounión tipo p-n en estado de equilibrio, donde se ilustra la difusión inicial de electrones desde el semiconductor tipo n hacia el tipo p y el desplazamiento opuesto de huecos. Como resultado de este proceso se forma la zona de agotamiento en la interfase y se establece un campo eléctrico interno dirigido del lado n hacia el lado p, responsable de la separación espacial de los pares electrón-hueco y de la disminución de la recombinación de cargas foto inducidas [5]. 22
Figura 1.4 a) Esquema de transferencia de electrones y huecos en la interfaz de una heterounión tipo p-n y b) Esquema de la alineación de bandas de TiO_2 y CuO. Adaptado de [14] 22
Figura 1.5 Clasificación de los nanomateriales según su dimensionalidad [20]. 23
Figura 1. 6. Fases del TiO_2 (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo y azul representan los iones de oxígeno y titanio, respectivamente [38]. 26
Figura 1.7. Estructura de celda unitaria de a) óxido cúprico (CuO) y b) cuproso (Cu_2O) [53]. Las esferas rojas representan a los iones de oxígeno y las azules los iones de cobre. . 29
Figura 1.8 a) Componentes principales del sistema de electrohilado b) Formación del cono de Taylor durante el proceso de electrohilado [69]. 32
Figura 1.9 Electrohilado coaxial, a) configuración de las boquillas concéntricas y b) morfología de fibras tipo núcleo- corteza [73],[78]. 35
Figura 1.10 Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio MEB [87]. 38
Figura 1.11 Difracción de Bragg por planos cristalinos [93]. 39
Figura 1.12 a) Representación esquemática de los tres tipos de dispersión de luz. b) Procesos de dispersión Rayleigh y Raman [107]. 42
Figura 1.13 Esquema ilustrativo de los tipos de reflectancia (especular y difusa) [111]. 43
Figura 1.14 Esquema de una celda típica de reflectancia total atenuada [115]. 45
Figura 1.15 Ejemplo de análisis del ángulo de contacto mediante el método LB-ADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis). La imagen muestra la gota capturada, el contorno ajustado (línea verde) y los parámetros geométricos optimizados utilizados para calcular. Tomada de [108]. 46

Capítulo 2

Figura 2.1 Disoluciones precursoras del óxido de titanio (solución color amarilla) y del óxido de cobre (solución color azul). 49

Figura 2.2 a) Arreglo de agujas coaxiales, b) Manguera para la disolución de la corteza conectada a las agujas coaxiales, c) Disoluciones precursoras en jeringas con el arreglo de agujas concéntricas y la conexión con la manguera de teflón. 50
Figura 2.3 Componentes del sistema utilizado para la síntesis de nanofibras compositas sintetizadas por la técnica de electrohilado coaxial. 51
Figura 2.4 a) La estera se desprende del colector y se recorta en secciones más pequeñas. b) Se pesa la muestra. c) La muestra se coloca entre dos portaobjetos. d) Montaje del horno para la calcinación de las muestras. 52
Figura 2. 5 a) Tubo de cuarzo con el aluminio colocado en la zona central de manera que al introducirlo en el horno quede ubicado en la zona de alta temperatura; b) Muestra a reducir colocada sobre un portamuestras de vidrio; c) Vista superior del extremo derecho del horno, donde se colocó la muestra durante el proceso de reducción; d) Medidor de presión acoplado al sistema de vacío; y e) Montaje experimental utilizado para el proceso de reducción aluminotérmica. 54
Figura 2. 6 a) Microscopio electrónico de barrido de emisión por campo (JEOL modelo JSM-7800F), b) Portaobjetos con diversas muestras de fibras y c) Obtención de imágenes para analizar la morfología de las muestras sintetizadas. 55
Figura 2. 7 a) Espectrofotómetro Micro-Raman marca Horiba Jobin Yvon modelo Lab Ram HR ubicado en el laboratorio Central del IFUAP, b) Fragmento de estera sobre portamuestras y c) Láser incidiendo sobre muestra. 57
Figura 2. 8 a) Espectrofotómetro Agilent UV–Vis–NIR modelo Cary 5000 ubicado en el Laboratorio Central del IFUAP; b) portamuestras del accesorio de reflectancia difusa empleado para la medición de esteras fibrosas; c) ejemplo del acondicionamiento de la muestra dentro del portamuestras previo a la adquisición de los espectros. 58
Figura 2. 9 a) Nivelación del sistema para la medición del ángulo de contacto; b) Distancia entre la aguja y la muestra, así como la microgota depositada sobre la superficie del material; y c) Componentes principales del sistema utilizado para l la medición del ángulo de contacto. 59

Capítulo 3

Figura 3.1 Evolución temporal del cambio de color durante el proceso de reducción controlada a) 1, b) 2 y c) 3 horas. El oscurecimiento progresivo evidencia un incremento en el grado de reducción y en la concentración de defectos superficiales en las nanofibras. 62
Figura 3.2 Aspecto de las nanofibras a) antes y b) después del tratamiento reductor. Las muestras calcinadas presentan coloración blanquizca, mientras que tras la reducción adquieren coloraciones grises-azuladas asociadas a la formación de especies Ti^{3+}, vacancias de oxígeno y probablemente especies de Cu reducidas. 63
Figura 3.3 Micrografías SEM de las nanofibras sintetizadas: a–c) M0 (0 % CuO), d–f) M5 (5 % CuO), g–i) M10 (5 % CuO) y j–l) M14(0% CuO). Las imágenes obtenidas a 10000x (a, d, g, j) muestran esteras de fibras densamente entrelazadas; las micrografías a 50000x (b, e, h, k) permiten apreciar con claridad los diámetros en el rango nanométrico;

mientras que las imágenes a 100000x (c, f, i, l) revelan una textura superficial granular característica en todas las muestras tras la calcinación. 64
Figura 3.4 Histogramas de distribución de diámetros obtenidos para las muestras M0, M5, M10 y M14. 65
Figura 3.5 Difractogramas en escala semilogarítmica correspondiente a las diferentes muestras de nanofibras obtenidas (M0, M5, M10 y M14). Las fases identificadas se indican con referencias de la COD en la parte de abajo y el recuadro muestra un acercamiento de los patrones de difracción en la región que evidencia la presencia de tenorita y una señal poco intensa correspondiente a la fase brookita (AMCSD 0005160). 66
Figura 3.6 Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de las muestras sintetizadas (calcinadas) mostrados en escala semilogarítmica. En el caso de las muestras que mostraron la presencia de material amorfo (M5, M10 y M14) se indica la curva que describe el fondo, que es resultado de la suma del polinomio de Lagrange y la curva asociada al halo amorfo, para mayor detalle ver el anexo D. 69
Figura 3.7 Espectros Micro-Raman de las nanofibras compositas: a) muestras calcinadas M0, M5, M10 y M14. Además de las bandas correspondientes a la fase mayoritaria, se observan contribuciones asociadas a otras fases del TiO_2, como la banda alrededor de 750 cm^{-1} atribuida a rutilo; sin embargo, por claridad, únicamente se señalan las bandas correspondientes a la fase predominante. b) muestras reducidas M0R, M5R, M10R y M14R. En ambos casos, los espectros fueron desplazados verticalmente para facilitar su comparación. 73
Figura 3.8 a) Posición promedio del modo Raman más intenso de la fase anatasa en función de la concentración nominal de CuO, comparando las muestras calcinadas (línea azul) y reducidas (línea negra). b) Promedio del ancho a mitad de altura máxima (FWHM) para ambas condiciones —calcinadas y reducidas— en relación con la concentración nominal de CuO. 74
Figura 3. 9 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis-NIR de las nanofibras a) calcinadas (M0, M5, M10 Y M14) y b) reducidas (M0R, M5R, M10R Y M14R). Función de Kubelka-Munk en las regiones UV-Vis para muestras calcinadas (c) y reducidas (d). 76
Figura 3. 10 Espectros ATR-FTIR de los precursores orgánicos utilizados en la síntesis y de las muestras estudiadas M0, M5 (5% CuO), M10 (10 % CuO) y M14 (14% CuO), registrados en el intervalo de 4000–650 cm^{-1}. Los espectros permiten identificar la eliminación de los grupos funcionales orgánicos tras la calcinación y reducción aluminotérmica. 77
Figura 3. 11 Espectros de infrarrojo de los materiales estudiados: antes y después del proceso de reducción. 81
Figura 3. 12 Espectro deconvolucionado de las bandas de combinación de moléculas de H_2O adsorbidas sobre superficies de TiO2 [133]. 82
Figura 3. 13 Espectros de infrarrojo cercano normalizados de muestras a) calcinadas y b) reducidas en la región que proporciona información sobre la interacción de la superficie con moléculas de agua fisisorbidas. 82

Figura 3. 14 Imágenes de las mediciones del ángulo de contacto para las muestras M0R, M5R, M10R Y M14R después del proceso de reducción aluminotérmica en alto vacío. 84

índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1 Características estructurales del TiO_2 [30, 33, 36]. 26
Tabla 1.2 Propiedades estructurales del Cu_2O y CuO [51]..... 29
Tabla 1.3 Parámetros que afectan el proceso de electrohilado. 33

Capítulo 2

Tabla 2.1 Condiciones de flujo establecido para cada síntesis. 51
Tabla 2.2 Muestras obtenidas y composición nominal de óxidos. 53
Tabla 2.3 Etiquetas de las muestras reducidas y la cantidad de aluminio y muestra utilizadas en el proceso de reducción aluminotérmica en alto vacío. 54

Capítulo 3

Tabla 3.1 Resultados del Refinamiento Rietveld. La incertidumbre en el último dígito de los valores obtenidos se indica entre paréntesis. Las cantidades que no tienen una incertidumbre indicada se debe a que durante el ajuste llegaron al límite superior o inferior del valor permitido de variabilidad, esto para asegurar la convergencia de valores a cantidades físicamente aceptables. 70
Tabla 3.2 Bandas características identificadas mediante ATR-FTIR en los precursores..... 78
Tabla 3.3 Mediciones del ángulo de contacto. 85

Introducción

La obtención de materiales avanzados basados en óxidos metálicos (individuales o compositos) ha impulsado estrategias efectivas que permiten su diseño. Por ejemplo, materiales con propiedades funcionales superiores, especialmente en sistemas donde la transferencia de carga, la absorción óptica y las interacciones superficiales desempeñan un papel determinante son de gran interés. En este contexto, el dióxido de titanio (TiO_2) se ha consolidado como uno de los materiales semiconductores más estudiados debido a su estabilidad química, no toxicidad, propiedades ópticas, superficiales y su desempeño fotocatalítico. Sin embargo, su limitada absorción en la región visible motiva la búsqueda de estrategias que potencien su desempeño.

En este sentido, una de las aproximaciones más efectivas para contrarrestar estas limitaciones consiste en combinar el TiO_2 con otros óxidos, por ejemplo, el óxido de cobre, principalmente CuO y Cu_2O, cuya banda prohibida permite la absorción de luz visible y favorece la separación de cargas en la interfase. La creación de heteroestructuras CuO–TiO_2 genera un alineamiento de bandas favorable y una interfaz activa donde ocurren procesos de transporte electrónico que favorecen la respuesta fotocatalítica. Asimismo, la introducción de especies reducidas (Ti^{3+}), vacancias de oxígeno, generando estados sub-bandgap mediante tratamientos reductores puede ampliar la absorción óptica [1] e incluso modificar la interacción superficial del material con especies que se adsorban.

Por otro lado, morfologías unidimensionales, como las nanofibras obtenidas por electrohilado, aportan ventajas adicionales como una alta área superficial, difusión facilitada de reactivos, caminos continuos para transporte electrónico y una mayor densidad de sitios activos expuestos[2]. En particular, el electrohilado coaxial permite crear estructuras núcleo-corteza con distribución controlada de composiciones e incluso fases, lo que abre posibilidades de ingeniería avanzada en sistemas compositos.

Además, a pesar del creciente interés en materiales CuO–TiO_2, aún existen brechas significativas relacionadas con la reproducibilidad de la síntesis, la influencia real de la composición sobre la estructura cristalina, la manera en que el CuO participa en la evolución de fases del TiO_2 durante la calcinación y, especialmente, el efecto de tratamientos reductores en la química superficial y el comportamiento óptico del material [3]. La falta de estudios sistemáticos que estudien estos aspectos limita la comprensión del potencial real de este tipo de materiales, pero justifica la existencia de este trabajo.

En este estudio se abordará la síntesis de nanofibras compositas CuO–TiO_2 mediante electrohilado coaxial, junto con su posterior modificación superficial mediante reducción aluminotérmica controlada en alto vacío. El estudio de los materiales obtenidos se realizará a través de un conjunto de técnicas de caracterización para describir las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y superficiales. Para entender la relación entre la síntesis y las características de los materiales, generando conocimiento fundamental y aportando

lineamientos experimentales para el diseño de materiales basadas en óxidos metálicos con propiedades específicas.

Hipótesis

Utilizando la técnica de electrohilado coaxial es posible obtener nanofibras tipo núcleo-corteza compuestas por óxidos de cobre (núcleo) y titanio (corteza), favoreciendo la interacción entre ambos óxidos. Además, un proceso de reducción controlado modificará las propiedades de las nanofibras, por ejemplo, su hidrofilicidad.

Objetivo general

Sintetizar nanofibras compositas de óxidos de cobre y titanio, utilizando la técnica de electrohilado coaxial, que serán modificadas mediante un proceso de reducción controlado para ser estudiadas con diferentes técnicas de caracterización.

Objetivos particulares

- Determinar las condiciones experimentales para la síntesis de nanofibras a base de óxidos de cobre y titanio utilizando la técnica de electrohilado coaxial. Se pretende obtención de nanofibras tipo núcleo-corteza; sin embargo, dependerá de la naturaleza de las disoluciones precursoras de los óxidos durante el proceso de electrohilado.
- Realizar una modificación superficial de las nanofibras obtenidas a través de un proceso de reducción controlado.
- Caracterizar las nanofibras obtenidas mediante diferentes técnicas: difracción de rayos-X de polvos (DRX-P), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopías por reflectancia difusa en el infrarrojo medio (DRIFT) y en el UV-Vis-NIR (DRS UV-Vis-NIR) y por espectroscopía Micro-Raman.
- Realizar un montaje experimental para medir el ángulo de contacto de los materiales obtenidos.

Capítulo 1

1. Conceptos generales

En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales que sustentan el desarrollo de este trabajo de investigación. Se introducen las bases teóricas relacionadas con los semiconductores, nanomateriales, los óxidos metálicos y las nanofibras, así como sus principales propiedades y aplicaciones. Asimismo, se establecen los criterios conceptuales necesarios para comprender los métodos de síntesis y caracterización empleados en los capítulos posteriores.

1.1 Semiconductores

Una de las propiedades fundamentales de los materiales sólidos es su conductividad eléctrica, la cual permite clasificarlos en tres grandes grupos: conductores, aislantes y semiconductores. Los conductores, como los metales, presentan una alta movilidad de electrones libres, lo que permite el flujo de corriente con baja resistencia. En contraste, los aislantes, poseen una resistencia casi infinita al paso de la corriente eléctrica debido a la ausencia de portadores libres. Por su parte, los semiconductores se encuentran en un punto intermedio, mostrando una conductividad que puede modularse mediante estímulos externos como temperatura, radiación electromagnética y/o incorporación de impurezas, lo que los convierte en materiales con un amplio intervalo de aplicaciones tecnológicas [4].

De manera particular, el comportamiento eléctrico de los semiconductores puede comprenderse a través de la teoría de bandas. En estos materiales, la banda de valencia (BV) se encuentra completamente ocupada por electrones, mientras que la banda de conducción (BC) está vacía a temperatura de 0 K. Ambas están separadas por una energía denominada banda prohibida o band gap (E_g) definida como la diferencia energética entre el punto más bajo de la BC y el más alto de la BV [5] la cual se expresa de la siguiente manera (Ec. 1.1):

$$E_g = E_C - E_V \tag{1. 1}$$

donde E_C es la energía mínima de la banda de conducción y E_V la energía máxima de la banda de valencia. Este concepto se ilustra en la Figura 1.1, donde se muestra las diferencias entre conductores, semiconductores y aislantes en función de su banda prohibida.

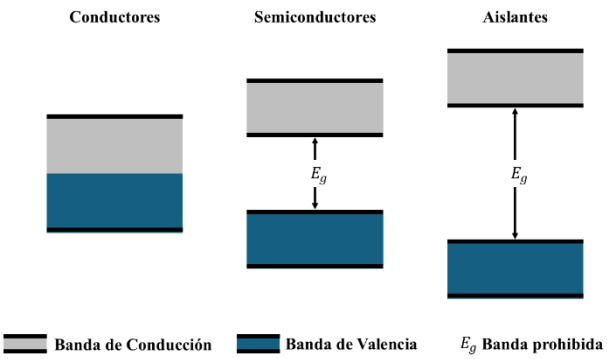


Figura 1.1 Diagrama esquemático de las bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes [6].

En los semiconductores, la magnitud de E_g suele encontrarse entre 0.5 y 3.5 eV más angosta que en los aislantes ($E_g > 5\ eV$) [7]. Esta característica permite que, a temperatura ambiente, algunos electrones sean excitados térmicamente desde la BV a la BC, generando pares electrón-hueco. En este proceso el electrón promovido actúa como portador de carga negativa en la BC, mientras que le hueco, considerado una cuasipartícula con carga positiva, queda en la BV. Al aplicar una diferencia de potencial, ambos contribuyen al transporte de carga eléctrica, donde los electrones se desplazan en un sentido y los huecos en el opuesto [8].

Además, la densidad de portadores (n) en un semiconductor depende de la energía de banda prohibida y de la temperatura, siguiendo una relación exponencial (Ec. 1.2):

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \tag{1. 2}$$

donde $k_B$es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta [9]. Esta relación muestra que, en ausencia de impurezas, la generación de portadores ocurre exclusivamente por excitación térmica, característica de los semiconductores intrínsecos, en los cuales la concentración de electrones y huecos es idéntica y únicamente depende de parámetros termodinámicos. En contraste, en lo semiconductores extrínsecos, la conductividad eléctrica se modifica mediante la incorporación de impurezas donadoras y aceptoras, dando lugar a semiconductores tipo n y tipo p, respectivamente, lo que permite un control preciso de la concentración y naturaleza de los portadores de carga [10]. Adicionalmente, el comportamiento electrónico y óptico de los semiconductores no solo está gobernado por la densidad de portadores, sino también por la relación entre el momento del electrón y del hueco durante las transiciones electrónicas entre la BV y la BC. Con base en este criterio, los semiconductores se clasifican también en:

- Banda directa: donde la transición entre BV y BC ocurre sin cambio de momento favoreciendo la emisión y absorción eficiente de fotones (ej. GaAs donde la recombinación electrón-hueco puede permitir la emisión de fotones de manera eficiente).
- Banda indirecta: requieren de un cambio adicional de momento (mediado por un fonón) reduciendo la probabilidad de emisión óptica (ej. Si, TiO_2) [9].

Estos conceptos se ilustran de manera esquemática en la Figura 1.2, donde se comparan las diferencias entre semiconductores directos e indirectos.

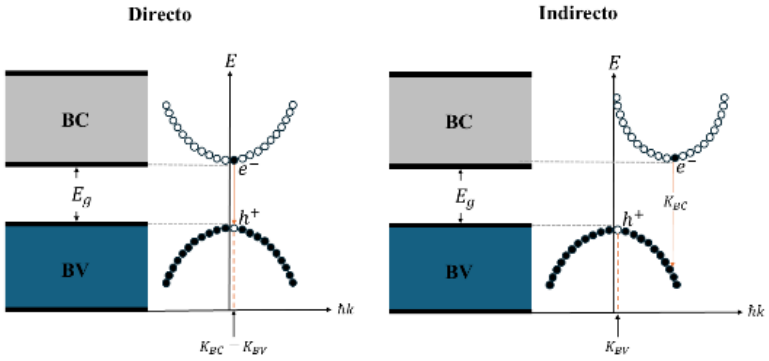


Figura 1.2 Representación esquemática de los tipos de semiconductores: directos e indirectos según la transición electrónica [9].

Por otra parte, cuando un semiconductor es irradiado con luz cuya energía del fotón (E_f) es igual o superior a la energía de la banda prohibida, E_g, se produce excitación de electrones desde la BV hacia la BC, generando pares electrón-hueco [11]. La energía del fotón se expresa como la (Ec. 1.3):

$$E_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{1. 3}$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda.

Si tomamos como ejemplo un semiconductor como el dióxido de titanio (TiO_2), con $E_g = 3.2\ eV$ (fase anatasa), la longitud de onda necesaria para inducir la transición electrónica es $\lambda \approx 387\ nm$, lo que corresponde a la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético [11]. Por lo tanto, el TiO_2 solo puede aprovechar la fracción de radiación UV solar ($\sim 5\%$). Este fenómeno constituye la base de múltiples procesos fotoinducidos, como la fotoconductividad, la fotocatálisis heterogénea y la conversión de energía.

En este contexto, y considerando las limitaciones a la respuesta espectral de materiales como el TiO_2, el estudio y desarrollo de semiconductores adquiere un papel relevante ya que los semiconductores constituyen la base de disciplinas como la microelectrónica, la optoelectrónica, la fotocatálisis y la conversión de energía solar. Dentro de este grupo, los óxidos metálicos semiconductores como TiO_2 y oxido de cobre (CuO) han recibido gran atención por su estabilidad química, bajo costo y capacidad para absorber radiación en distintas regiones del espectro solar [12]. Bajo esta perspectiva, una estrategia de gran relevancia consiste en combinar semiconductores con diferente naturaleza electrónica que permite formar heterouniones tipo p-n, las cuales exhiben un comportamiento sinérgico que mejora la separación de cargas fotoinducidas [13].

Cuando un semiconductor tipo n (ej. TiO_2) se acopla con un semiconductor tipo p (ej. CuO), se forma una heterounión tipo p-n en la región de interfaz que favorece la separación de portadores de carga y, en consecuencia, incrementa la eficiencia de procesos fotoactivos[5]. La formación de la unión p-n está asociada a la diferencia inicial de los niveles de Fermi de ambos semiconductores, en el TiO_2, posee un nivel de Fermi más alto que se encuentra más cercano a la BC, mientras que el CuO lo tiene más cercano a la BV, dada su naturaleza n y p, respectivamente.

Al establecerse el contacto entre ambos materiales, los electrones libres del TiO_2 tienden a difundirse hacia el CuO, mientras que los huecos del CuO migran en sentido opuesto, hacia el TiO_2, hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico de los niveles de Fermi. Esto genera una redistribución de carga espacial en la región de interfase o zona de agotamiento en la interfase, caracterizada por un déficit de electrones en el lado n y un déficit de huecos en el lado p. Como consecuencia, se establece un campo eléctrico interno dirigido del semiconductor tipo n hacia el tipo p, el cual desempeña un papel fundamental en el comportamiento electrónico del sistema [5].

Bajo condiciones de irradiación, este campo eléctrico interno favorece la separación espacial de los pares electrón–huecos generados. En el sistema CuO–TiO_2, los electrones fotoexcitados tienden a permanecer o desplazarse hacia el TiO_2, mientras que los huecos son dirigidos preferentemente hacia el CuO. Este mecanismo reduce la probabilidad de recombinación de portadores en el volumen del material, prolonga su vida media y mejora la eficiencia global del sistema. Dichos efectos resultan especialmente relevantes en aplicaciones como la fotocatálisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos, la fotoelectrólisis del agua para la producción de hidrógeno y el desarrollo de sensores basados en separación de cargas[12].

En la Figura 1.3 se muestra un esquema de la heterounión tipo p–n en estado de equilibrio, donde se ilustra la formación de la zona de agotamiento y la dirección del campo eléctrico interno. Por su parte, la Figura 1.4 presenta un diagrama de bandas que describe el alineamiento energético del sistema CuO–TiO_2 y el papel del campo interno en la separación y migración de portadores bajo irradiación [11].

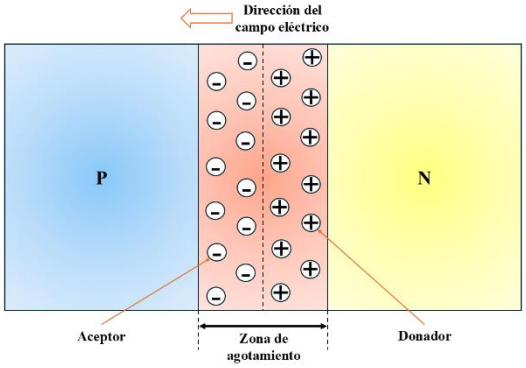


Figura 1.3 Representación esquemática de la heterounión tipo p-n en estado de equilibrio, donde se ilustra la difusión inicial de electrones desde el semiconductor tipo n hacia el tipo p y el desplazamiento opuesto de huecos. Como resultado de este proceso se forma la zona de agotamiento en la interfase y se establece un campo eléctrico interno dirigido del lado n hacia el lado p, responsable de la separación espacial de los pares electrón-hueco y de la disminución de la recombinación de cargas fotoinducidas [5].

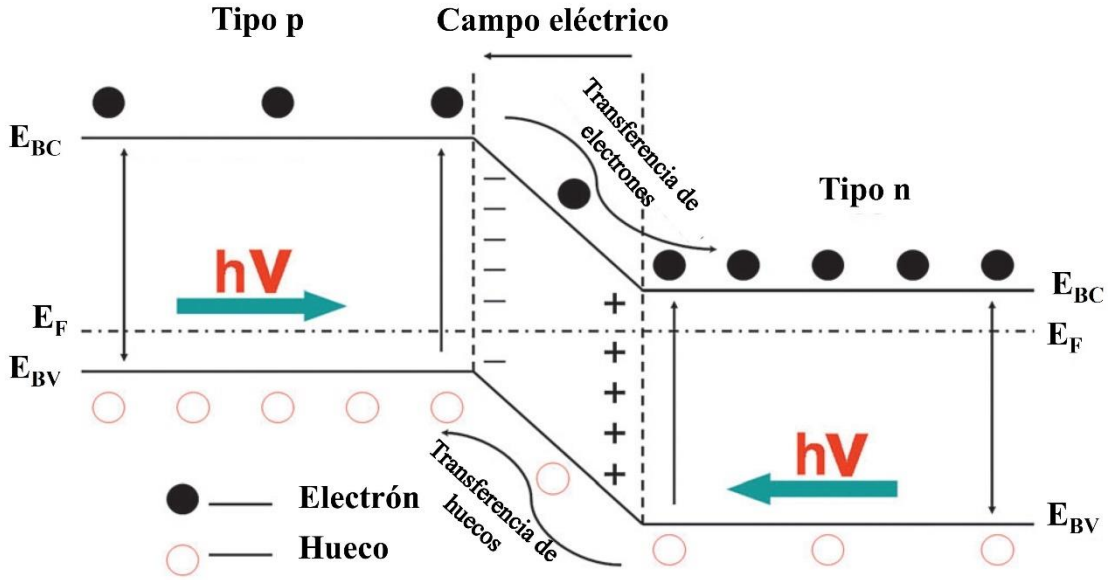


Figura 1.4 Esquema de la separación de cargas fotoinducidas en la interfaz de una heterounión tipo p-n, adaptado de [14].

En este sentido, se han mencionado algunas de las características principales de los semiconductores las cuales los hacen atractivos para aplicaciones en diferentes áreas como la nanotecnología.

1.2 Nanomateriales

Los nanomateriales (NM) se definen como materiales que presentan al menos una de sus dimensiones de tamaño en el intervalo nanométrico, típicamente menor a 100 nm [15]. En esta escala, las propiedades físicas, químicas y electrónicas difieren significativamente de las observadas en los materiales masivos, debido principalmente a dos factores: la alta relación superficie/volumen y la aparición de efectos cuánticos de confinamiento [16].

El concepto de manipulación de la materia a nivel atómico fue introducido por Richard Feynman en su célebre conferencia "*There´s Plenty of Room at the Bottom*" en 1953 [17], con el desarrollo de técnicas como el microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM) en los años 80, se consolida el campo de la nanociencia y la nanotecnología [18]. En este ámbito, la nanotecnología permite diseñar materiales con propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas y mecánicas ajustables mediante el control de su tamaño, forma y estructura cristalina. A medida que el tamaño disminuye hasta la escala nanométrica, aumenta drásticamente la fracción de átomos en la superficie, modificando la energía superficial y la reactividad química. Además, el confinamiento cuántico provoca un aumento del band gap en semiconductores y un desplazamiento de los niveles electrónicos, alterando las propiedades ópticas y electrónicas [19].

En este contexto, los nanomateriales se clasifican principalmente por su dimensionalidad, como se representa en la Figura 1.5.

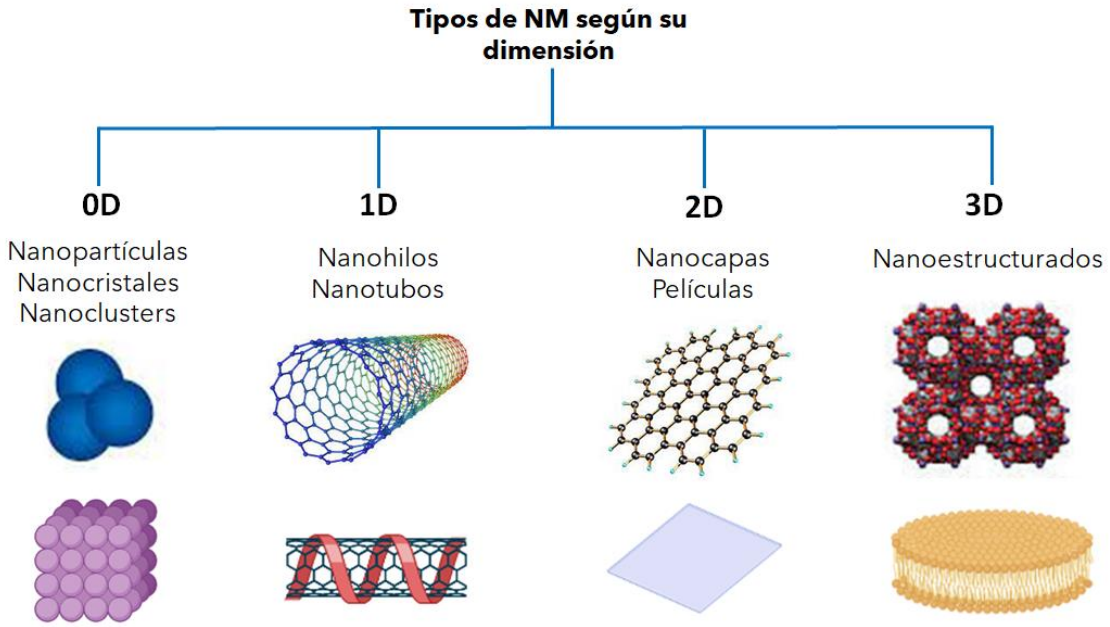


Figura 1.5 Clasificación de los nanomateriales según su dimensionalidad [20].

1. Dimensión cero (0D): son aquellos en los cuales sus tres dimensiones x, y, z se encuentran dentro de la escala nanométrica donde le diámetro es menor que 100 nm. Por ejemplo: nanopartículas, puntos cuánticos, nanoclústeres.
2. Unidimensionales (1D): son aquellos en los cuales dos de sus dimensiones x, y, z se encuentran dentro de la escala nanométrica (1-100 nm); aquí podemos encontrar las estructuras cristalinas alargadas conocidas como nanofibras, nanohilos o nanocables.
3. Bidimensionales (2D): Son aquellos NM donde solo una de sus dimensiones se encuentra en nanoescala y su estructura está compuesta por capas delgadas (películas delgadas) de 1-100 nm de espesor. Por ejemplo, el grafeno.
4. Tridimensionales (3D): son materiales cuya estructura interna está formada por nanoestructuras pequeñas (moléculas) o que su tamaño es cercano a ∼100 nm [20].

Sin embargo, existe otra clasificación importante en función de su composición, esto permite agruparlos en NM metálicos, cerámicos, poliméricos, semiconductores y compositos [21]. Además, como se mencionó antes, las propiedades de los nanomateriales difieren de las de sus contrapartes masivas debido a lo siguiente:

- Influencia del tamaño y la forma: en el área superficial específica, porosidad controlada y posibilidad de control morfológico, lo que favorece la adsorción y la reactividad [22].
- Propiedades electrónicas y ópticas: el confinamiento cuántico modifica el E_g, provocando variaciones en la absorción de luz y en las transiciones electrónicas [16].
- Propiedades catalíticas y de transporte de carga: mayor densidad de sitios activos y trayectorias cortas para la migración de carga lo que podría reducir la recombinación electrón-hueco durante reacciones químicas heterogéneas [23].

Por otra parte, el control morfológico es crucial, ya que determina el tamaño, la cristalinidad y la rugosidad superficial, factores directamente relacionados con sus propiedades funcionales. Debido a ello los NM pueden obtenerse mediante distintas estrategias, como el método sol-gel, precipitación química, depósito químico en fase vapor, síntesis hidrotérmica y electrohilado [24]. Entre estas técnicas, el electrohilado (electrospinning) destaca por su capacidad de generar nanofibras unidimensionales con diámetros controlados con alta porosidad y excelente interconectividad [25].

Gracias a esto, los nanomateriales poseen una amplia gama de aplicaciones, entre las cuales destacan:

- Ambiental, en la degradación de contaminantes orgánicos [26];
- Sensado óptico o electroquímico, debido a su alta sensibilidad superficial [27];
- Conversión y almacenamiento de energía, en celdas solares y baterías [28];
- Biomédicas, por su capacidad de interacción molecular controlada [29].

Por lo tanto, el desarrollo de nanomateriales semiconductores es esencial para crear materiales funcionales avanzados con diversas aplicaciones.

1.3 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un material semiconductor ampliamente estudiado debido a sus notables propiedades físicas, químicas y electrónicas, así como por su estabilidad, bajo costo, abundancia y biocompatibilidad [12]. Se aplica en diversos campos científicos y tecnológicos, particularmente en fotocatálisis heterogénea, conversión de energía, sensores, aplicaciones biomédicas, entre otros.

1.3.1 Estructura cristalina (TiO_2): anatasa, rutilo y brookita

A nivel estructural, el TiO_2 es un polimorfo que puede cristalizar principalmente en tres fases: anatasa, anatasa y brookita (véase Figura 1.6). Cada una de ellas presenta características estructurales y energéticas particulares que determinan su estabilidad térmica, respuesta óptica y actividad catalítica [3]. Estas fases pueden obtenerse mediante diversos métodos de síntesis como sol-gel, depósito químico en fase vapor, síntesis hidrotérmica o electrohilado, donde las condiciones experimentales controlan el desarrollo de la morfología, el tamaño de cristalito y la fase resultante [3, 12].

Desde un punto de vista estructural, el TiO_2 está constituido por unidades octaédricas TiO_6, en las que cada catión Ti^{4+} se coordina con seis aniones O^{2-}. Estas unidades se enlazan entre sí de distintas maneras según la fase cristalina: por vértices en la anatasa, por aristas en el rutilo y mediante una combinación de ambos en la brookita. La diferente conectividad de los octaedros determina las variaciones en la simetría cristalina, la densidad atómica y la estabilidad termodinámica de cada polimorfo [30].

En función de esto, la anatasa posee simetría tetragonal, pertenece al grupo espacial $I4_1/amd$. En esta estructura, los octaedros TiO_6 se enlazan principalmente por vértices, lo que genera una red más abierta y menos densa que la del rutilo [30]. Las distancias Ti–O varían entre 1.94 y 1.98 Å, mostrando una mayor distorsión que en el rutilo debido a diferencias angulares más marcadas entre los enlaces Ti–O–Ti [31]. Su menor densidad (3.89 $g \cdot cm^{-3}$) y su mayor energía superficial la hacen metaestable a temperatura ambiente, aunque presenta mayor estabilidad en tamaños nanométricos, donde los efectos de superficie predominan. Esta fase suele formarse preferentemente durante la síntesis por sol–gel o por métodos de baja temperatura como el electrohilado y la precipitación controlada [32].

De forma similar, el rutilo es la fase termodinámicamente más estable del TiO_2 a temperatura ambiente. Posee una estructura tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$, donde cada octaedro TiO_6 comparte aristas en direcciones alternas, generando una disposición compacta y densa [33]. Los átomos de oxígeno presentan distancias Ti–O ligeramente desiguales (aproximadamente 1.95 Å y 1.99 Å), lo que induce una ligera distorsión octaédrica. Esta fase se caracteriza por su alta densidad (4.25 $g \cdot cm^{-3}$) y por ser la forma más estable a temperaturas superiores a 600–700 °C, a la cual tienden a transformarse las otras fases [34].

Por su parte, la brookita es la fase menos común del TiO_2 y presenta una estructura ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial *Pbca*. En este arreglo, los octaedros TiO_6 se

enlazan tanto por aristas como por vértices en una disposición más compleja, generando una celda unitaria con ocho unidades TiO_2 [35]. Su densidad (4.12 $g \cdot cm^{-3}$) y su estabilidad son intermedias entre las de anatasa y rutilo [36]. Aunque históricamente considerada una fase transitoria, la brookita ha cobrado interés en los últimos años debido a su capacidad para formar heteroestructuras mixtas (anatasa–brookita o brookita–rutilo) con mejor separación de cargas fotoinducidas [37]. Algunas características estructurales de las fases del TiO_2 se resumen en la Tabla 1.1.

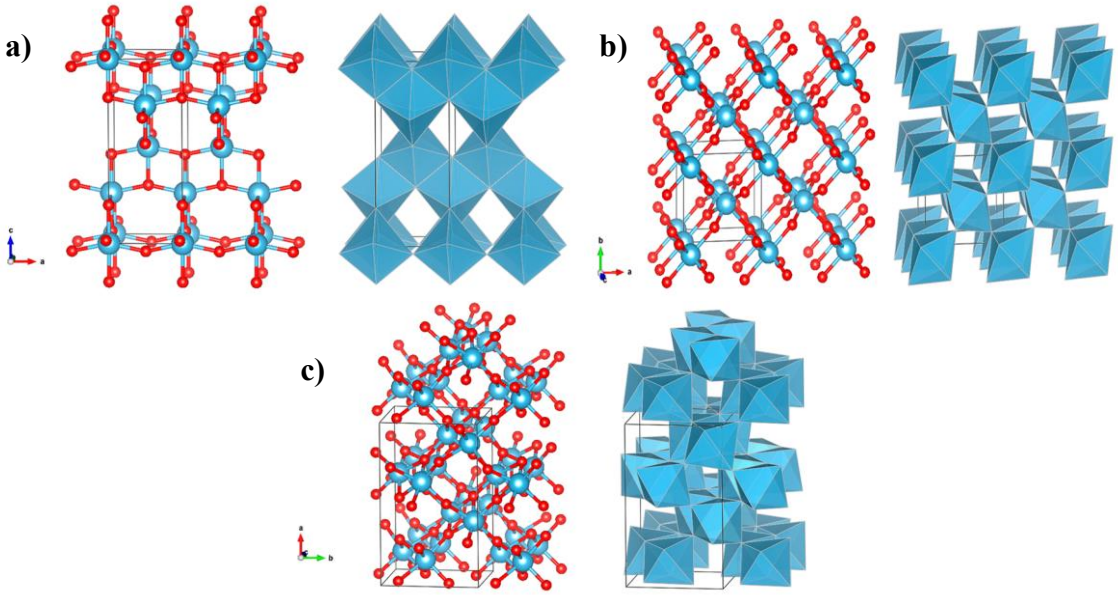


Figura 1. 6. Celdas unitarias del TiO_2: (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo y azul representan los iones de oxígeno y titanio, respectivamente [38].

Tabla 1.1 Características estructurales del TiO_2 [30, 33, 36].

Fase	Estructura Cristalina	Parámetros de red (Å)	Temperatura de estabilidad (°C)	Planos principales	Plano de mayor estabilidad
Rutilo	Tetragonal primitiva	a = 4.5930, c = 2.9610	500-1200	(101), (100), (001)	(101)
Anatasa	Tetragonal centrada en el cuerpo	a = 3.7770, c = 9.5010	300-500	(100), (110), (001)	(110)
Brookita	Ortorrómbica primitiva	a = 5.4558, b = 9.1819, c = 5.1429	< 400	(010), (110), (100)	(010)

En términos de transiciones de fase, anatasa y brookita pueden transformarse en rutilo mediante un proceso reconstructivo dependiente del tamaño de partícula, impurezas y condiciones térmicas. En materiales nanométricos, la anatasa puede mantenerse estable hasta temperaturas de 600 °C, mientras que en partículas mayores de 30–40 nm la conversión hacia rutilo se acelera. Este comportamiento demuestra que la estabilidad relativa de las fases de TiO_2 depende fuertemente de los efectos de tamaño y energía superficial, lo que explica su versatilidad estructural en función del método de síntesis y del tratamiento térmico aplicado [39]. Por lo tanto, las tres fases del TiO_2 presentan diferencias notables en su estructura cristalina, en la conectividad de los octaedros TiO_6, la cual condiciona sus propiedades físicas, químicas y fotocatalíticas.

1.3.2Propiedades del dióxido de titanio

El TiO_2 es un semiconductor tipo n, cuya estructura electrónica está conformada por una BC formada principalmente por orbitales 3d del titanio (Ti^{4+}) y una BV dominada por los orbitales 2p del oxígeno (O^{2-}) [40] lo que da lugar a una E_g relativamente amplia, que varía aproximadamente entre 3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo, mientras que la fase brookita presenta un valor entre 3.2 y 3.5 eV [41].

Bajo irradiación con energía suficiente, el TiO_2 genera pares electrón-hueco que pueden participar en reacciones redox en la superficie [42]. El comportamiento electrónico está fuertemente influenciado por defectos estructurales, en particular vacancias de oxígeno (V_o) y estados Ti^{3+} que actúan como centros donadores, introducen niveles energéticos dentro de la banda prohibida y pueden extender parcialmente la absorción hacia la región visible.

Desde el punto de vista fisicoquímico TiO_2 se caracteriza por su estabilidad térmica y resistencia a la degradación fotoquímica, manteniendo su estructura cristalina incluso bajo condiciones de irradiación prolongada [43]. Además, su superficie exhibe sitios ácidos–base de Lewis, que favorecen la interacción con moléculas polares y los procesos de catálisis heterogénea [44]. Adicionalmente, estas propiedades pueden potenciarse mediante la generación controlada de defectos, como en las fases conocidas como titania negra (black TiO_2 o TiO_{2-x}), las cuales muestran una absorción óptica extendida y una mayor actividad fotocatalítica [45].

Gracias a este conjunto de propiedades, el TiO_2 se emplea en aplicaciones ambientales y energéticas, como la degradación de contaminantes, la conversión de energía solar y la producción de hidrógeno, así como en recubrimientos autolimpiantes y antimicrobianos y aplicaciones biomédicas, donde destaca por su biocompatibilidad y baja toxicidad [46]. No obstante, su amplia brecha de banda la recombinación de cargas y ciertas limitaciones asociadas a uso en escala nanométrica restringen su eficiencia práctica. Entre estas limitaciones destaca la aglomeración y agregación de nanopartículas, fenómenos que reducen el área superficial efectiva, disminuyen el número de sitios activos accesibles y afectan negativamente la separación y el transporte de cargas fotoinducidas, lo que conduce a una menor actividad fotocatalítica. [47]. Por ello, se han desarrollado diversas estrategias de

mejora, incluyendo dopaje, control de defectos y la formación de heterouniones con otros semiconductores, como CuO-TiO_2, con el fin de ampliar la absorción espectral y favorece la separación de cargas fotoinducidas [48].

Estas características, junto con su estabilidad química, versatilidad morfológica y capacidad de modificación superficial, han consolidado al TiO_2 como un material de referencia en el desarrollo de tecnologías emergentes orientadas a la sostenibilidad energética, la remediación ambiental y las aplicaciones biomédicas avanzadas.

1.4 Óxido de cobre

El óxido de cobre es un óxido metálico, semiconductor tipo-p, que destaca por su abundancia, bajo costo y conjunto de propiedades electrónicas, ópticas y químicas que lo hacen atractivo para aplicaciones en fotocatálisis heterogénea, fotovoltaica, sensores, dispositivos electroquímicos y aplicaciones biomédicas. Sus propiedades dependen fuertemente de la estructura cristalina, la presencia de defectos (exceso de oxígeno, estados de valencia mixtos), la morfología (nanopartículas, nanofibras, películas delgadas) y los tratamientos térmicos o químicos empleados durante su síntesis y postratamiento [49, 50].

1.4.1 Estructuras cristalinas del óxido cuproso (Cu_2O) y óxido cúprico (CuO)

El cobre forma principalmente dos óxidos estables: el óxido cuproso (óxido de cobre (I), Cu_2O) y el óxido cúprico (óxido de cobre (II), CuO). El Cu_2O presenta una celda unitaria que contiene seis átomos, dos de oxígeno y cuatro de cobre, de grupo espacial $Pn\bar{3}m$. Los átomos de oxígeno conforman una subred cúbica centrada en el cuerpo, mientras que los cuatro átomos de cobre tienen un arreglo tetraédrico alrededor del átomo de oxígeno central, además presenta una E_g directa de $\sim 2.0\, eV$ [51]. En contraste, el CuO cristaliza en la fase monoclínica denominada tenorita (grupo espacial $C2/c$,). La celda unitaria contiene cuatro unidades fórmulas de CuO (Z = 4) y parámetros de red: a = 4.6837 Å, b = 3.4226 Å, c = 5.1288 Å, β ≈ 99.54°; la coordinación del Cu^{2+} es aproximadamente cuadrado-plana (Cu–O ≈ 1.95–1.98 Å) [49]. Esta geometría produce anisotropía cristalográfica y óptica (biaxialidad) [52]. Las variaciones pequeñas en parámetros de red y distancias de enlace (debidas a tensiones, dopado, o vacancias) tienen efecto directo sobre la densidad de estados y la posición de los bordes de banda, por lo que la caracterización cristalográfica (XRD, Rietveld, TEM) es indispensable para relacionar la estructura y sus–propiedades en nanomateriales de CuO [49]. Las estructuras cristalinas del Cu_2O y CuO se presentan en la Figura 1.7, mientras que la información cristalográfica correspondiente a cada fase se resume en la Tabla 1.2 [51].

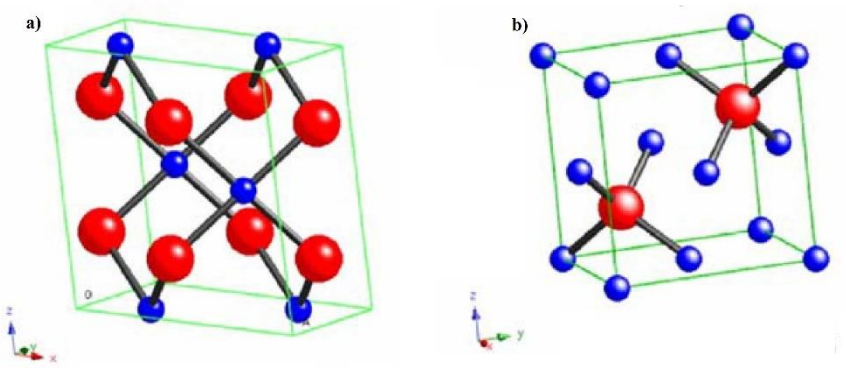


Figura 1.7. Celda unitaria del a) óxido cúprico (CuO) y b) óxido cuproso (Cu_2O) [53]. Las esferas rojas representan a los iones de oxígeno y las azules los iones de cobre.

Tabla 1.2 Propiedades estructurales del Cu_2O y CuO [51].

Parámetros	CuO	Cu_2O
Constante de red	a = 4.6837, b = 3.4226, c = 5.1288, α = γ =90°, β = 99.54	4.2696 ±0.0010 Å
Grupo espacial	$C2/c$	$Pn\bar{3}m$ (224)
Longitud de enlace Cu-O	1.96 Å	1.849 Å
Separación O-O	2.62 Å	3.68 Å
Separación Cu-Cu	2.90 Å	3.012 Å
Volumen de celda	81.08 Å	(77.833±0.055) Å
Peso fórmula	79.57	143.14
Densidad	6.515 gcm^{-3}	5.749−6.140 $g \cdot cm^{-3}$
Punto de fusión	1201 °C	1235 °C

1.4.2 Propiedades del óxido cúprico

El CuO es un semiconductor tipo p cuya conductividad se atribuye mayoritariamente a huecos originados por vacancias de cobre y/o exceso de oxígeno, que actúan como centros aceptores [51]. Desde el punto de vista electrónico, presenta un acoplamiento fuerte entre los portadores de carga y la red cristalina, lo que limita la movilidad, especialmente en nanoestructuras, donde los defectos, las fronteras de grano y la dispersión superficial controlan el transporte eléctrico. El ancho de banda prohibida del CuO depende fuertemente de la morfología, el tamaño de partícula y la densidad de defectos, esta presenta valores típicos cercanos a ~1.2 eV en el material masivo y rangos más amplios en nanopartículas y películas delgadas. [54].

Ópticamente, el CuO presenta una fuerte absorción en la región visible y en el infrarrojo cercano, lo que lo convierte en un material atractivo para aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. La presencia de defectos estructurales puede inducir desplazamientos y

ensanchamientos del borde óptico modificando la respuesta óptica efectiva. En sistemas híbridos con otros semiconductores, como TiO_2, esta absorción en la región del visible contribuye de manera decisiva a ampliar el aprovechamiento del espectro solar [55].

Desde el punto de vista químico, la superficie de CuO exhibe sitios activos Cu^{2+} y oxígenos disponibles para procesos redox y adsorción. En nanomateriales, la elevada relación superficie/volumen incrementa la reactividad química. Bajo atmósferas reductoras o en procesos térmicos, el CuO puede reducirse a Cu_2O y eventualmente a cobre metálico (Cu^0), y a temperaturas elevadas puede sufrir sinterización, afectando su desempeño funcional. [56]. La combinación de su naturaleza tipo p, su fuerte absorción en el visible y su superficie químicamente activa confieren al CuO un carácter multifuncional. Estas propiedades explican su amplio uso en fotocatálisis heterogénea, fotoelectroquímica [55], sensores, almacenamiento de energía y aplicaciones antimicrobianas [57] así como su papel clave en heterouniones semiconductores y materiales compositos.

1.5 Compositos

Haciendo énfasis, los compositos son sistemas formados por la combinación de dos o más diferentes materiales, cuyo objetivo es obtener un material con propiedades sinérgicas respecto a sus componentes individuales. Los compositos suelen consistir en una matriz continua (cerámica, polimérica o metálica) y un material disperso (refuerzo) y ambos pueden adoptar formas diversas como partículas, fibras o capas. La interacción entre los materiales que constituyen al composito generan características únicas en términos de sus propiedades físicas y químicas, entre las que se encuentran: resistencia mecánica, estabilidad térmica, conductividad eléctrica o actividad catalítica [58]. En el contexto de los óxidos metálicos semiconductores (OMS), el diseño de compositos se orienta estratégicamente a optimizar tres aspectos fundamentales: la absorción de luz, la separación eficiente de portadores de carga y la reactividad superficial, factores determinantes en el desempeño de materiales aplicados en fotocatálisis heterogénea, sensores y dispositivos. La absorción de luz depende directamente de la estructura de bandas del semiconductor, por lo que la ingeniería de banda y el dopaje permiten ampliar la respuesta hacia el espectro visible, incrementando la eficiencia en procesos fotoinducidos [59]. Asimismo, la formación de heterouniones entre diferentes OMS o con materiales conductores facilita la separación espacial de los pares electrón-hueco, reduciendo su recombinación y mejorando la transferencia de carga hacia los sitios activos [60]. Finalmente, la reactividad superficial, relacionada con la cantidad y accesibilidad de los sitios catalíticos, se potencia mediante el control de la morfología y el aumento del área específica del material, lo cual favorece las reacciones superficiales fotoasistidas [61]. En conjunto, estas estrategias permiten que los compositos basados en OMS presenten una mayor eficiencia fotocatalítica y estabilidad en aplicaciones ambientales y energéticas [62].

1.5.1 Compositos CuO—TiO_2

La obtención de compositos CuO—TiO_2 ha demostrado ser una estrategia efectiva para superar las limitaciones de ambos materiales cuando actúan de forma individual. El TiO_2, aunque químicamente estable y no tóxico, presenta una E_g ancha que restringe su absorción principalmente a la región ultravioleta del espectro solar. Por su parte, el CuO, con una brecha de banda más estrecha que puede absorber luz visible, pero tiene recombinación rápida de portadores y limitada estabilidad fotoquímica [63]. La formación de un compositos CuO–TiO_2 permite combinar la elevada estabilidad estructural y química del TiO_2 con la capacidad de absorción visible del CuO, generando un sistema fotoactivo más eficiente. Diversos estudios han demostrado que los compositos CuO–TiO_2 presentan una ampliación significativa del rango de absorción óptica hacia la región visible, una mayor separación de cargas fotogeneradas y una reducción en la recombinación electrón-hueco. Esta sinergia se atribuye principalmente a la transferencia direccional de electrones entre ambos semiconductores al establecerse una heterounión tipo p-n. Además, la presencia de Cu^{2+}/Cu^{+} en la superficie actúa como un centro catalítico redox, facilitando la participación de los portadores en reacciones fotoinducidas. En consecuencia, estos compositos son altamente prometedores en fotocatálisis ambiental, generación de hidrógeno, sensores y dispositivos fotovoltaicos [64, 65].

1.6 Método de crecimiento: electrohilado

Los NM pueden obtenerse mediante diversas estrategias de síntesis, sin embargo, la fabricación de nanofibras con aplicaciones funcionales requiere técnicas de crecimiento que permitan controlar la morfología, composición, estructura y funcionalidad. En este contexto, el electrohilado, se ha consolidado como una de las metodologías más versátiles y accesibles para producir fibras de diámetro que van desde la escala nanométrica a micrométrica; además, permite la obtención de materiales individuales y compositos orgánicos e inorgánicos [2]. Gracias a estas características las nanofibras obtenidas por electrohilado han demostrado un alto potencial de aplicaciones como catálisis, filtración, ingeniería de tejidos, sensores y almacenamiento de energía [2, 66].

En este sentido, el sistema típico de electrohilado está conformado por tres componentes principales: (1) una fuente de alto voltaje, (2) un sistema de inyección controlado (bomba y jeringa), y (3) un colector, que puede ser una placa metálica o un tambor rotatorio (ver Figura 1.8a) [2].

El proceso consiste en aplicar una diferencia de potencial entre una aguja metálica y el colector (conectados ambos a la fuente de alto voltaje). A medida que la solución es impulsada a través de la aguja, se forma una gota en la punta que, en ausencia de campo eléctrico, mantiene su forma debido al equilibrio entre la tensión superficial y la gravedad [67]. Sin embargo, bajo la influencia del campo eléctrico, las fuerzas electrostáticas inducidas sobre las cargas superficiales de la gota superan la tensión superficial, deformándola en una estructura cónica conocida como cono de Taylor [68], ver Figura 1.8b. Cuando se alcanza un

voltaje crítico, se emite un chorro fino desde la punta del cono, el cual viaja hacia el colector bajo la acción del campo eléctrico. Durante su trayecto, el chorro experimenta una serie de estiramientos uniaxiales y oscilaciones laterales (inestabilidades de tipo latigueo, whipping), provocadas por la repulsión entre cargas del mismo signo [69]. A medida que el solvente se evapora, el hilo se solidifica y se deposita sobre el colector, formando una estera de fibras continuas con diámetros controlables que pueden variar desde unos pocos nanómetros hasta varias micras, dependiendo de los parámetros del proceso y de las propiedades de la solución [2, 66].

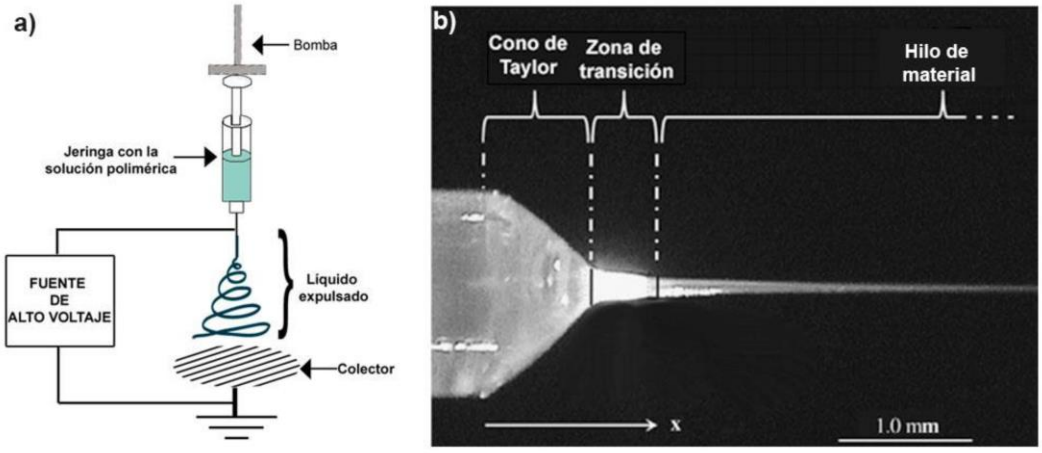


Figura 1.8 a) Componentes principales del sistema de electrohilado b) Formación del cono de Taylor durante el proceso de electrohilado [69].

1.6.1 Parámetros que afectan al proceso de electrohilado

Las variables que controlan la morfología de las fibras se pueden clasificar en parámetros de la disolución, del proceso y condiciones medio ambientales [70]. La variación de cualquiera de estos factores puede alterar la morfología, el diámetro, la continuidad y la uniformidad de las fibras obtenidas [71]. Entre los parámetros más importantes se encuentran: el voltaje aplicado, la distancia entre la punta y el colector, el flujo de alimentación de la solución, la viscosidad y conductividad del fluido, la naturaleza del disolvente y las condiciones ambientales (humedad y temperatura). Estos factores determinan el equilibrio entre la fuerza electrostática, la tensión superficial y la velocidad de evaporación del solvente, influyendo directamente en el estiramiento del chorro y en la formación de las fibras [72]. La Tabla 1.3 resume los parámetros principales y sus efectos más comunes reportados en la literatura.

Tabla 1.3 Parámetros que afectan el proceso de electrohilado.

Categoría	Parámetro	Influencia morfológica
Solución	Concentración del polímero	Concentración alta: Dificulta el paso de la solución a través del capilar. Concentración baja: Formación de gotas y salpicaduras [73].
	Viscosidad de la solución	Viscosidades bajas: fibras más finas y cortas. Viscosidades altas: fibras más gruesas y continuas y bloqueo de la aguja [74].
	Conductividad de la solución	Una alta conductividad conduce a nanofibras más delgadas y con menor probabilidad de formación de perlas [75].
	Volatilidad del Disolvente	Una alta volatilidad del disolvente se asocia con una mayor probabilidad de porosidad y un aumento del área superficial [75].
	Tensión superficial	Alta tensión superficial: Aparición de defectos "beads" (perlas) en las fibras [73]. Baja tensión superficial: Promueve la formación de un cono de Taylor estable [74]
Proceso	Voltaje aplicado	Voltajes bajos genera fibras gruesas. Voltajes altos disminuyen en el diámetro. Rango típico entre 10 kV y 20 kV [74].
	Distancia aguja Colector	Distancias largas: Fibras más delgadas. Distancias cortas: Fibras pegajosas (formación de una película). El diámetro aumenta al disminuir la distancia [75, 73]. El rango típico es entre 5 y 20 cm [74].
	Flujo de solución	Flujos altos: Fibras más gruesas y perlas con mayores tamaños. Flujos bajos: Mayor tiempo para evaporación del solvente, fibras sin defectos [73].
	Diámetro de la aguja	Si es grande, pueden formarse fibras con perlas [75].
	Tipo de colector	Las fibras alineadas pueden obtenerse mediante un marco conductor, un tambor rotatorio o un colector tipo carrete [75].
Ambiental	Humedad	Si la humedad es alta, pueden formarse perlas y poros en las nanofibras [75].
	Temperatura	Tanto la temperatura ambiental como la del fluido de trabajo afectan la formación de las fibras. En general, los diámetros de las nanofibras son más uniformes a temperaturas más altas [75]

1.6.2 Electrohilado coaxial

En 2002, Loscertales, Barrero y colaboradores introdujeron la técnica de inyección electrohidrodinámica coaxial, que permitió la fabricación controlada de cápsulas tipo núcleo-corteza a partir de un chorro coaxial de líquidos inmiscibles cargados eléctricamente [76]. Esta innovadora tecnología despertó de inmediato un gran interés entre los investigadores del electrohilado, y en poco tiempo fue aplicada para la generación de fibras continuas con estructuras núcleo-corteza o huecas, proceso que se denominó electrohilado coaxial o, más simplemente, co-electrohilado [77].

El electrohilado coaxial representa un avance del método convencional, ya que utiliza boquillas concéntricas (coaxiales) que permiten generar chorros compuestos de dos soluciones distintas: una interna (núcleo) y otra externa (corteza). Este enfoque permite fabricar fibras con arquitectura tipo "núcleo-corteza", donde cada capa puede tener propiedades o funciones específicas [73], ver Figura 1. 9.

Durante el proceso, las dos soluciones son alimentadas de manera independiente a través de una boquilla doble mientras se aplica el campo eléctrico. Ambas soluciones se combinan en la punta del cono de Taylor, dando lugar a un chorro híbrido que se estira y solidifica, manteniendo la separación de sus componentes [78].

Esta técnica ofrece numerosas ventajas frente al electrohilado convencional:

- Permite el encapsulamiento de compuestos activos, como fármacos o nanopartículas, dentro del núcleo protegido por la corteza [79].
- Facilita la combinación de materiales no electrohilables, siempre que estén recubiertos por una fase polimérica electrohilable [75].
- Posibilita el control del espesor del recubrimiento, ajustando las velocidades de flujo de ambas soluciones [80].
- Mejora la estabilidad y funcionalidad de las fibras mediante la protección física del núcleo [81].

El electrohilado coaxial se ha empleado exitosamente en aplicaciones biomédicas (liberación controlada de medicamentos, ingeniería de tejidos), en catálisis heterogénea, almacenamiento energético y sensores avanzados [78].

No obstante, la técnica presenta desafíos técnicos, como la compatibilidad entre las soluciones, la diferencia de viscosidad entre ellas, la precisión en el control de los caudales y la estabilidad del chorro coaxial. Una adecuada selección de materiales y una sincronización entre los flujos interno y externo son esenciales para evitar deformaciones o rupturas en la estructura núcleo-corteza [82].

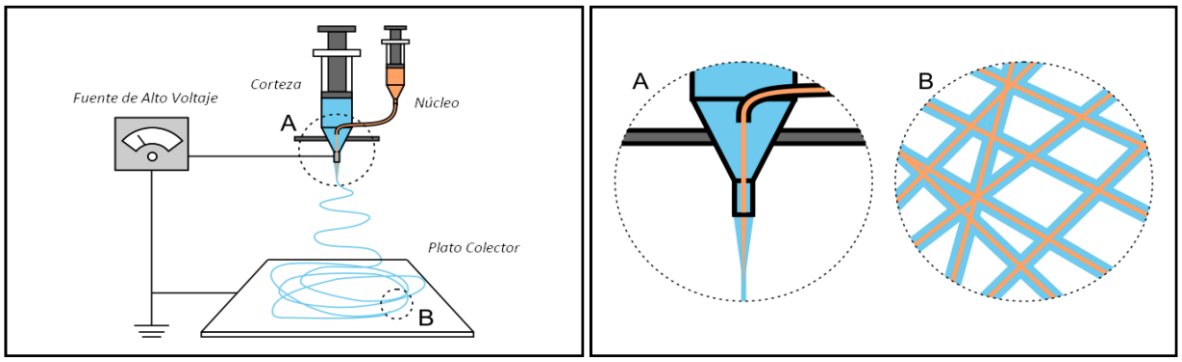


Figura 1.9 Electrohilado coaxial, a) configuración de las boquillas concéntricas y b) morfología de fibras tipo núcleo- corteza [73, 78].

1.7 Reducción controlada de TiO_2

El término TiO_2 reducido hace referencia a una modificación del dióxido de titanio al ser sometido a un tratamiento de reducción. Dicho proceso no implica la reducción total del material, sino una reducción parcial que, generalmente, afecta principalmente a la superficie. Este proceso induce defectos estructurales que alteran las propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 sin comprometer la totalidad de su integridad cristalina [1]. Los principales defectos generados son las vacancias de oxígeno (V_o) y los centros Ti^{3+}, los cuales son responsables de la coloración oscura del material y de la absorción óptica hacia el visible e infrarrojo cercano [12]. La reducción superficial del TiO_2 produce un ensanchamiento de los niveles de energía asociado a los defectos generados por esta dentro de la banda prohibida, lo que disminuye la E_g y mejora la respuesta del material bajo iluminación solar, estos cambios motivaron el surgimiento de la titania negra (black titania) [1].

Entre las diversas metodologías propuestas para reducir el TiO_2 se encuentran los tratamientos térmicos en atmósferas reductoras de hidrógeno, la reducción química mediante agentes como $NaBH_4$ [83] y, más recientemente, la mediada por aluminio metálico (Al) [84]. En dicho procedimiento, el TiO_2 y el Al se colocan en zonas separadas de un horno tubular de doble cámara, que se evacúa hasta alcanzar una presión base de 0.5 Pa. El Al se calienta a 800 °C, mientras que las muestras de TiO_2 se mantienen entre 300 °C y 600 °C durante 6 a 20 h, dependiendo del grado de reducción deseado. En estas condiciones, el Al actúa como agente reductor, promoviendo una transferencia controlada de oxígeno desde la superficie del TiO_2 hacia el Al, que se oxida a Al_2O_3. La reacción base de la reducción es la siguiente (Ec. 1.4):

$$3TiO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Ti \qquad (1.4)$$

la cual durante el proceso no se realiza de forma completa, sino que se limita para la obtención de especies TiO_{2-x}. Posteriormente, las muestras pueden someterse a tratamientos de recocido

(post-annealing) en atmósfera de argón a 800–900 °C durante 12 h, con el fin de estabilizar las fases reducidas y ajustar la concentración de defectos superficiales. El resultado es un material de color negro con una superficie altamente defectuosa, enriquecida en especies Ti^{3+} y vacancias de oxígeno, sin pérdida significativa de cristalinidad [84].

En síntesis, la reducción del TiO_2 utilizando aluminio metálico es un método efectivo para optimizar su comportamiento fotoactivo, ya que al inducir de manera controlada defectos estructurales que amplían su respuesta espectral. En el contexto de los materiales compositos CuO–TiO_2, la incorporación de un TiO_2 reducido puede favorecer la transferencia interfacial de carga y la absorción de luz visible, contribuyendo así a mejorar el desempeño fotocatalítico y fotoelectroquímico del material.

1.8 Hidrofilicidad

La hidrofilicidad es una propiedad superficial fundamental que describe la afinidad de un material hacia el agua y otras moléculas polares. En el caso de los óxidos metálicos, como el TiO_2 y sus compositos con CuO, esta característica está estrechamente relacionada a la densidad y naturaleza de los grupos hidroxilo (–OH) presentes en la superficie, así como la rugosidad morfológica, entendida como la textura superficial a escala micro y nanométrica [11]. Adicionalmente, el estado electrónico de la superficie influye en la energía libre de la superficie, afectando la interacción sólido-líquido. En conjunto, estos factores determinan el comportamiento interfacial del material en aplicaciones fotocatalíticas, autolimpiables y en procesos de adsorción de contaminantes.

El grado de hidrofilicidad de una superficie se evalúa comúnmente mediante la medición del ángulo de contacto, definido como el ángulo formado entre la superficie sólida y la línea tangente al perfil de la gota en el punto de contacto. Este parámetro proporciona una medida cuantitativa de la humectabilidad: valores de ángulo de contacto menores a 90° indican superficies hidrofílicas, mientras que valores superiores a 90° se asocian con características hidrofóbicas [85]. En materiales altamente hidrofílicos, como el TiO_2 en fase anatasa, el ángulo de contacto puede disminuir significativamente tras someterlo a radiación UV, debido a la fotogeneración de pares electrón-hueco que favorecen la formación de grupos –OH adicionales en la superficie [86].

En el caso del TiO_2 reducido, la hidrofilicidad se ve afectada por la creación de defectos superficiales y vacancias de oxígeno, los cuales disminuyen la densidad de grupos hidroxilo. Estos cambios pueden influir en la densidad y estabilidad de los grupos hidroxilo adsorbidos, afectando directamente la humectabilidad [83].

Por lo tanto, la medición del ángulo de contacto no solo permite evaluar la hidrofilicidad intrínseca de los materiales, sino que también constituye una herramienta útil para analizar efectos de reducción controlada.

1.9 Caracterización de Materiales

La caracterización de materiales permite analizar las propiedades estructurales, morfológicas y espectroscópicas de los nanomateriales. En esta sección se describen los fundamentos y el principio de funcionamiento de las principales técnicas empleadas para el estudio de las nanofibras sintetizadas, incluyendo difracción de rayos X de polvos (DRX-P), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de reflectancia difusa en el infrarrojo medio (DRIFT), espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR), espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV–Vis–NIR (DRS UV–Vis–NIR) y espectroscopía Micro-Raman. Estas técnicas permiten obtener información sobre la estructura cristalina, la morfología y las propiedades vibracionales y ópticas de los materiales.

1.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica fundamental para el análisis morfológico y topográfico de materiales a escala micro y nanométrica. Su principio de operación se basa en la interacción de un haz colimado de electrones de alta energía con los átomos de la superficie de una muestra, generando diversas señales cuya detección permite obtener imágenes [87].

En un instrumento típico, los electrones son emitidos desde una fuente termoiónica (filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano) o de un cátodo de emisión de campo (FEG), ofreciendo este último una mayor estabilidad del haz, con consecuente mejora en la resolución espacial [87]. El haz es acelerado mediante un voltaje controlado y enfocado por un conjunto de lentes electromagnéticas hasta alcanzar un diámetro del orden de nanómetros (Figura 1.10). Durante la operación, la muestra debe colocarse en condiciones de alto vacío para evitar la dispersión del haz por moléculas residuales; no obstante, existen variantes como la MEB ambiental que permiten analizar materiales no conductores sin recubrimientos metálicos [88].

La interacción del haz con la muestra produce electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), rayos X característicos y otras señales (corrientes absorbidas, electrones Auger), cada una asociada a un mecanismo físico particular. Los electrones secundarios, generados por dispersión inelástica con los de capas externas, poseen baja energía (< 50 eV) y se emiten principalmente desde la superficie, lo que permite obtener imágenes con alta resolución topográfica y contraste sensible a la geometría local [89]. Por otro lado, los electrones retrodispersados, resultantes de la dispersión elástica entre los incidentes y los núcleos atómicos, exhiben una intensidad proporcional al número atómico (Z); esto hace posible distinguir regiones con diferente composición en materiales heterogéneos [90]. Además de la obtención de imágenes, el MEB puede acoplarse a detectores de rayos X por energía dispersiva (EDS), los cuales registran los fotones emitidos tras la ionización de capas internas de los átomos. Esto permite realizar análisis semicuantitativos de composición, mapeos elementales y estudios de distribución química en superficies y secciones transversales [91]. En el caso de nanofibras metálicas y cerámicas, el

MEB es especialmente útil para determinar el diámetro, uniformidad, presencia de defectos, alineamiento y características de la superficie, parámetros críticos para correlacionar las condiciones de síntesis con la morfología final.

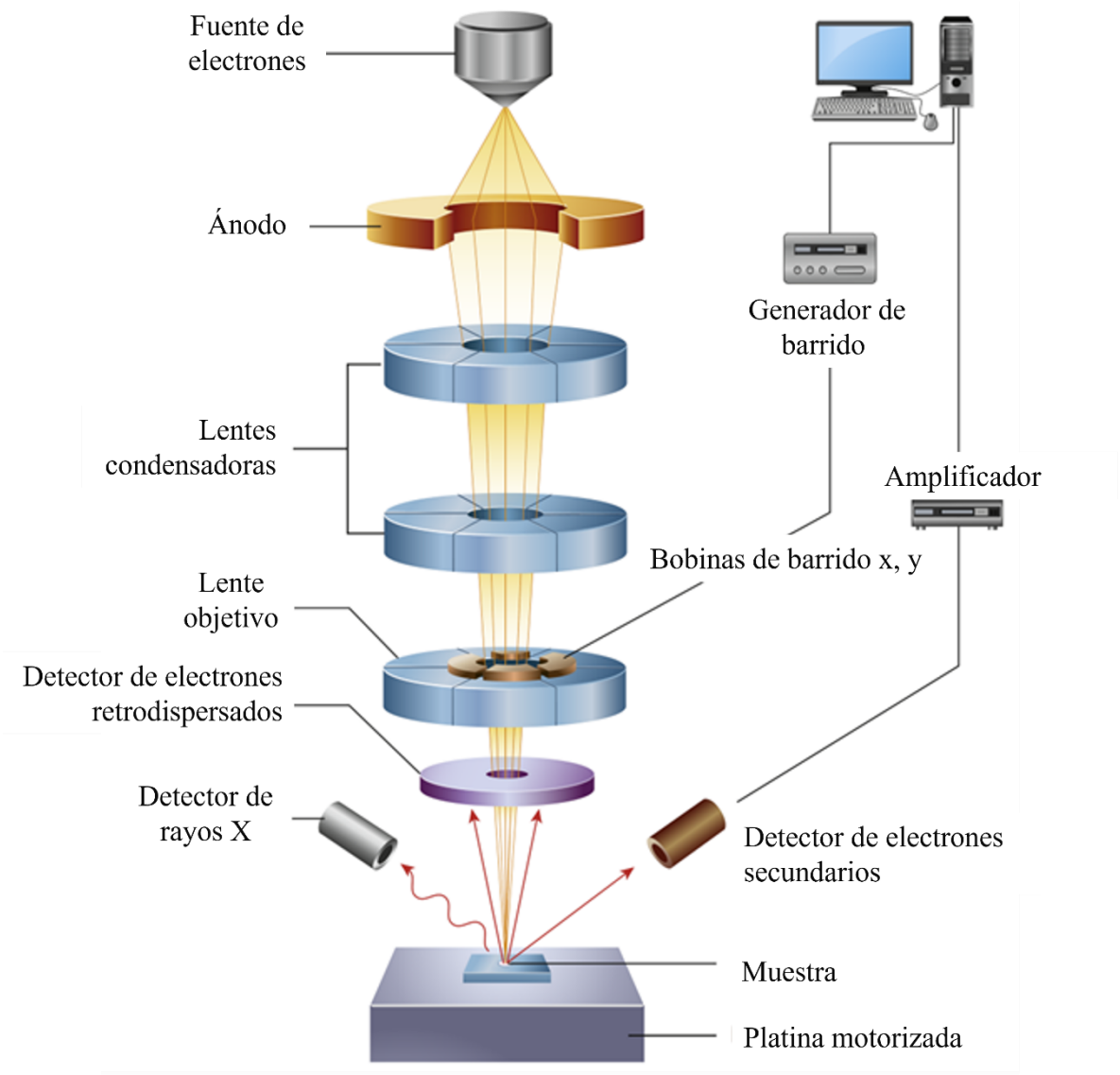


Figura 1.10 Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio MEB. Modificado de [87].

1.9.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) constituye una de las técnicas fundamentales para el análisis estructural de materiales cristalinos. Su relevancia radica en la capacidad de determinar, a partir de un patrón de difracción, las fases presentes, los parámetros de red y ciertos aspectos de la microestructura, tales como el tamaño de cristalito, micro deformaciones y densidad de

defectos. Los rayos X empleados en los difractómetros convencionales son ondas electromagnéticas con longitudes de onda típicamente en el orden de 0.154 nm (línea Kα del Cu). Estas radiaciones se generan mediante la desaceleración de electrones en un tubo de rayos X y posteriormente se dirigen hacia la muestra (Figura 1.11). Al interactuar con los planos cristalinos, parte de la radiación es dispersada de manera coherente, produciendo interferencia constructiva cuando la diferencia de camino óptico satisface la ley de Bragg, Ec.1.5:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{1. 5}$$

donde n es un entero, λ la longitud de onda, d la distancia interplanar y θ el ángulo de Bragg [92]. El conjunto de reflexiones obtenidas a distintos valores de 2θ constituye un "patrón de huella digital" que permite identificar las fases cristalinas presentes mediante comparación con bases de datos cristalográficos.

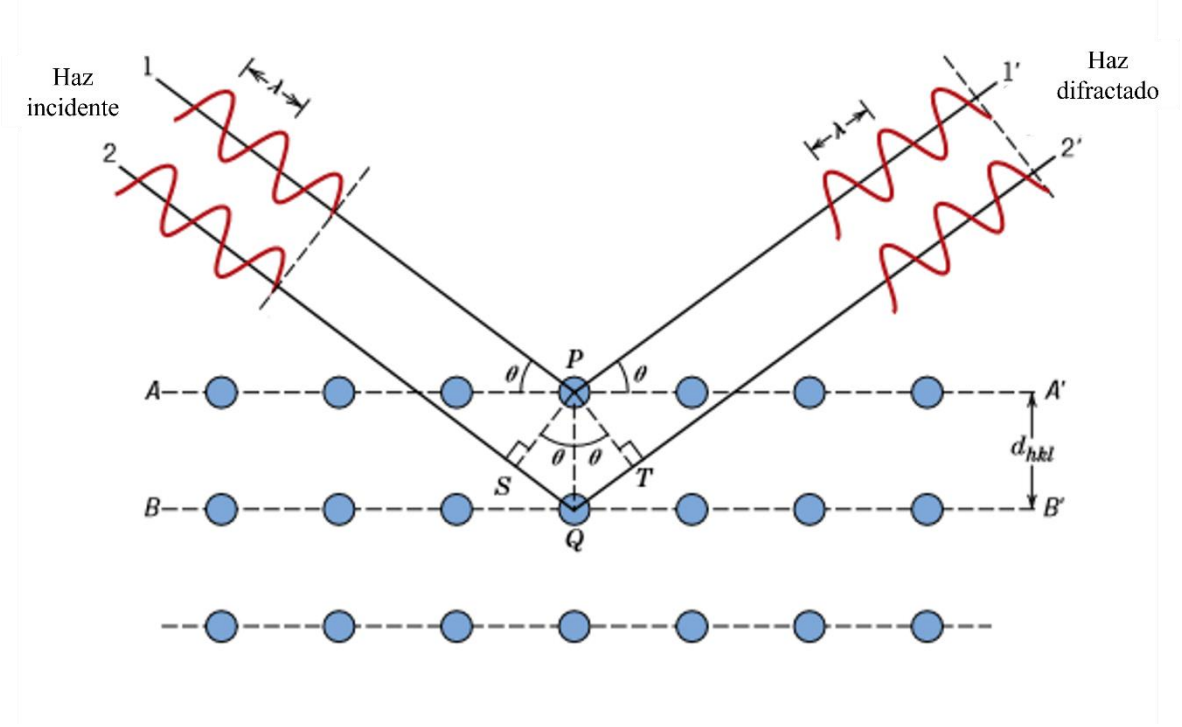


Figura 1.11 Difracción de Bragg por planos cristalinos [93].

1.9.2.1 Refinamiento Rietveld

Para un análisis estructural más completo y preciso, especialmente en materiales multifásicos, se utiliza el método de refinamiento de Rietveld. El refinamiento Rietveld es

una metodología ampliamente empleada para la obtención de información estructural y microestructural a partir de patrones de difracción de polvos. Fue propuesto originalmente por H. M. Rietveld en 1969 para el análisis de datos de difracción de neutrones y posteriormente extendido a la difracción de rayos X, debido a su capacidad para modelar el patrón completo de difracción, en contraste con los métodos convencionales basados únicamente en la integración individual de picos [94]. Este enfoque resulta particularmente adecuado cuando la superposición de reflexiones dificulta el análisis mediante métodos tradicionales.

Desde el punto de vista formal, el refinamiento Rietveld consiste en ajustar un patrón teórico calculado a partir de un modelo cristalográfico inicial de un patrón de difracción experimental, considerando de manera explícita los efectos instrumentales, estructurales y microestructurales. El ajuste se lleva a cabo mediante un procedimiento de mínimos cuadrados, en el cual se minimiza la función de residuo S, definida como la suma ponderada de las diferencias al cuadrado entre las intensidades observadas y calculadas en cada punto del difractograma, Ec. 1.6:

$$S = \sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{cal,i})^2 \qquad (1.6)$$

donde $y_{obs,i}$ y $y_{cal,i}$ representa las intensidades observada y calculada en el punto i, respectivamente, w_i es un peso estadístico asociado a la incertidumbre experimental de cada punto [95].

De acuerdo con el formalismo empleado en programas como BGMN, la intensidad calculada en cada punto del patrón no se expresa como una suma de picos aislados, sino como la superposición continua de todas las reflexiones contribuyentes, junto con el fondo y los efectos instrumentales. De manera general, la intensidad calculada puede expresarse para cada punto i del difractograma como la Ec. 1.7:

$$y_{cal,i} = b_i + \sum_k s_k m_k \left(L_p\right)_k |F_k|^2 P_k(\triangle xi) \qquad (1.7)$$

donde b_i corresponde al fondo, s_k el factor de escala de la fase k, m_k la multiplicidad de la reflexión, $(L_\mathrm{p})_\mathrm{k}$ el factor de polarización de Lorentz, F_k el factor de estructura, y P_k la función de perfil, la cual incorpora tanto los efectos instrumentales como las contribuciones microestructurales del material [96].

Los parámetros para el refinamiento se clasifican en dos grandes grupos:

1. Parámetros estructurales: parámetros de red (*a, b, c, α, β, γ*), grupo espacial, coordenadas atómicas, factores de ocupación y parámetros de desplazamiento térmico. Estos determinan directamente las posiciones e intensidades relativas de las reflexiones y describen la geometría cristalina de cada fase presente.

2. Parámetros globales e instrumentales: factores de escala para cada fase, descripción del fondo, parámetros de forma de picos (Gaussianos, Lorentzianos o pseudo-Voigt), correcciones por desplazamiento del cero, correcciones por orientación preferencial y Parámetros de microestructura (tamaño de cristalito, microdeformación). El uso de la aproximación de parámetros fundamentales (*Fundamental Parameters Approach*, FPA) ha permitido obtener un modelado más preciso del difractograma, ya que considera explícitamente las contribuciones instrumentales, el sistema óptico, la divergencia del haz, y los efectos geométricos del difractómetro [97].

Durante el proceso de refinamiento se emplean varios indicadores estadísticos para evaluar la calidad del ajuste. Esta se evalúa mediante distintos índices de desacuerdo, los cuales cuantifican la concordancia entre los datos experimentales y el patrón calculado. Entre los más relevantes se encuentran el factor ponderado R_{wp} y el factor esperado R_{exp} definidos como la Ec. 1.8 y 1.9 respectivamente:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i(y_{obs,i} - y_{cal,i})^2}{\sum_i w_i(y_{obs,i})^2}\right]^{1/2} \quad (1.8)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i(y_{obs,i})^2}\right]^{1/2} \quad (1.9)$$

donde N es el número de datos experimentales y P el número de parámetros refinados. A partir de estos índices se define el parámetro estadístico global $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$, el cual permite evaluar si el ajuste se encuentra dentro de las expectativas estadísticas del modelo; valores cercanos a la unidad indican un refinamiento satisfactorio y estadísticamente consistente [104].

Una de las ventajas más relevantes del refinamiento Rietveld es la posibilidad de determinar de manera cuantitativa las fracciones en peso de las fases presentes en un sistema multifásico. Estas se calculan a partir de los factores de escala refinados mediante la relación, Ec. 1.10:

$$W_i = \frac{s_i(ZMV)_i}{\sum_j s_j(ZMV)_j} \quad (1.10)$$

donde Z es el número de unidades fórmula por celda unitaria, M la masa molar y V el volumen de celda. En sistemas compositos como CuO–TiO_2, este procedimiento resulta indispensable para cuantificar las proporciones relativas de las fases presentes [96] en los materiales sintetizados en este trabajo [96].

1.9.3 Espectroscopía Micro-Raman

La espectroscopía Micro-Raman es una técnica óptica no destructiva que permite identificar modos vibracionales asociados a la estructura cristalina y molecular de los materiales. Su principio se basa en la dispersión inelástica de la radiación monocromática emitida por un láser en el rango ultravioleta, visible o cercano infrarrojo. Cuando el haz incide sobre la muestra, la mayor parte de la luz dispersada mantiene la misma frecuencia que la radiación incidente, fenómeno conocido como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una fracción menor experimenta un cambio en su frecuencia, generando el llamado efecto Raman, cuyo desplazamiento energético se relaciona directamente con los modos vibracionales característicos del material [98].

Durante la interacción luz-materia, las moléculas son excitadas hacia un estado virtual, desde el cual relajan emitiendo fotones con una energía ligeramente diferente a la del láser. Si el fotón dispersado presenta una frecuencia menor, el proceso se denomina dispersión Stokes; si la frecuencia aumenta, se obtiene dispersión anti-Stokes. La intensidad relativa entre ambas contribuciones depende de la población vibracional de los niveles energéticos y de la temperatura del sistema [99], ver Figura 1.12.

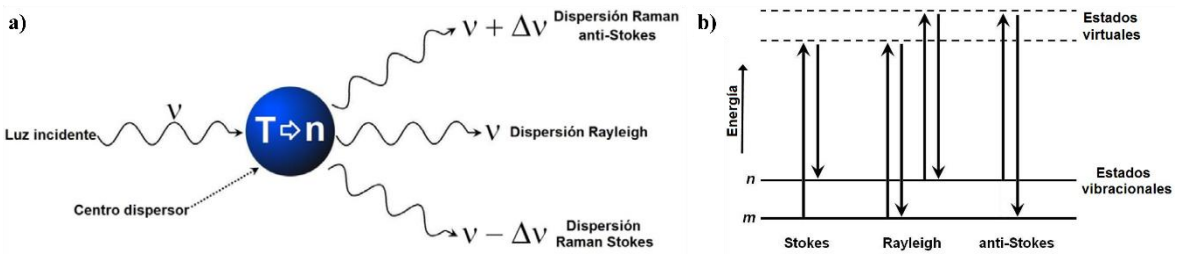


Figura 1.12 a) Representación esquemática de los tres tipos de dispersión de luz. b) Procesos de dispersión Rayleigh y Raman [107].

La técnica cuenta con un microscopio óptico, permitiendo obtener espectros localizados con resoluciones espaciales del orden del micrómetro. Esto la convierte en una herramienta eficiente para estudiar fases cristalinas, identificar defectos estructurales, monitorear transiciones de fase y analizar uniformidad química en materiales nanoestructurados, cerámicos y semiconductores [100].

En el caso de materiales como TiO_2 y CuO, la técnica permite detectar modos vibracionales específicos asociados a sus polimorfos (anatasa, rutilo, brookita) o a sus distintas fases del

cobre (CuO, Cu_2O), siendo particularmente útil para confirmar la formación de compositos y monitorear efectos de tensión, desorden o reducción parcial en nanomateriales.

1.9.4 Espectroscopía por reflectancia difusa en el UV-Vis-NIR

La espectroscopía por reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) es una técnica óptica ampliamente utilizada para caracterizar materiales en forma de polvos, películas opacas y sólidos micro/nanoporosos. Su principio se basa en analizar la fracción del haz electromagnético incidente que es reemitida por la muestra tras sufrir procesos de absorción, dispersión interna y múltiples eventos de reflexión (Figura 1.13). A diferencia de la reflexión especular, en la cual el haz reflejado emerge con el mismo ángulo que el incidente, la reflectancia difusa se caracteriza por la redistribución angular de la radiación debido a la morfología irregular, rugosidad superficial y tamaño de partícula comparable con la longitud de onda [101].

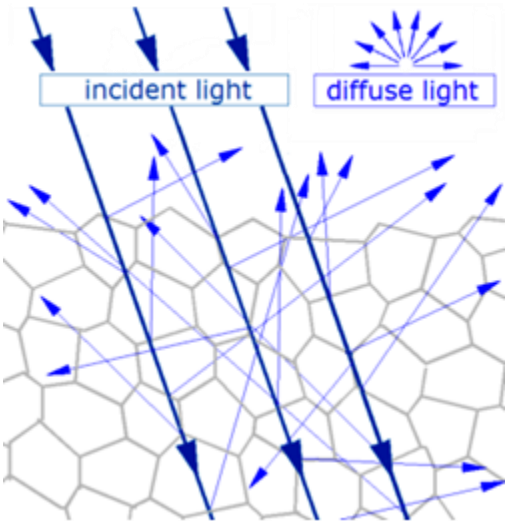


Figura 1.13 Esquema ilustrativo de los tipos de reflectancia (especular y difusa) [111].

En un espectrofotómetro equipado con una esfera integradora, la luz dispersada en todas las direcciones es recolectada y dirigida hacia un detector, lo que permite obtener un espectro de reflectancia característico del material. Para la interpretación de estos espectros de reflectancia en términos de la absorción, la aproximación más empleada es el modelo de Kubelka–Munk. Este modelo considera una capa ópticamente gruesa en la que ocurren múltiples eventos de dispersión, y establece una relación entre la reflectancia absoluta (R_∞) y la absorbancia equivalente a través de la función de reemisión, descrita por la ecuación (Ec. 1.11):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1.\ 11)$$

donde $F(R_\infty) = K/S$, siendo K el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión [102]. Bajo estas consideraciones, $F(R_\infty)$ es proporcional al coeficiente de absorción óptica y permite estimar la energía de banda prohibida (E_g) mediante el análisis de Tauc, utilizando la relación, Ec. 1.12:

$$[F(R_\infty)hv]^{\frac{1}{n}} = C\ (hv - E_g) \quad (1.\ 12)$$

donde el parámetro n depende del tipo de transición electrónica del semiconductor [103]. Por lo tanto, los espectros DRS permiten identificar bordes de absorción, bandas asociadas a transiciones electrónicas y la influencia de defectos.

1.9.5 Espectroscopia Infrarroja por ATR

La espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) es una técnica de análisis vibracional que permite obtener información sobre los enlaces químicos y los grupos funcionales presentes en una muestra mediante la absorción de radiación infrarroja. A diferencia del modo de transmisión, el método ATR no requiere preparar pastillas, películas delgadas o diluciones con materiales transparentes al IR, lo que facilita el estudio directo de sólidos, polvos compactos y superficies con geometría irregular [104].

El principio de funcionamiento se basa en la generación de una onda evanescente cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre un cristal de alto índice de refracción (como diamante, ZnSe o germanio) a un ángulo mayor que el ángulo crítico (Figura 1.14). Bajo estas condiciones ocurre la reflexión interna total, y la onda evanescente penetra una distancia limitada en la muestra (generalmente entre 0.5 y 3 μm), permitiendo que la absorción infrarroja sea sensible principalmente en las capas cercanas a la superficie del material [105]. Esta característica convierte a la técnica ATR en una herramienta adecuada para estudiar fenómenos superficiales, adsorción de moléculas y modificaciones químicas inducidas por procesos térmicos o ambientales.

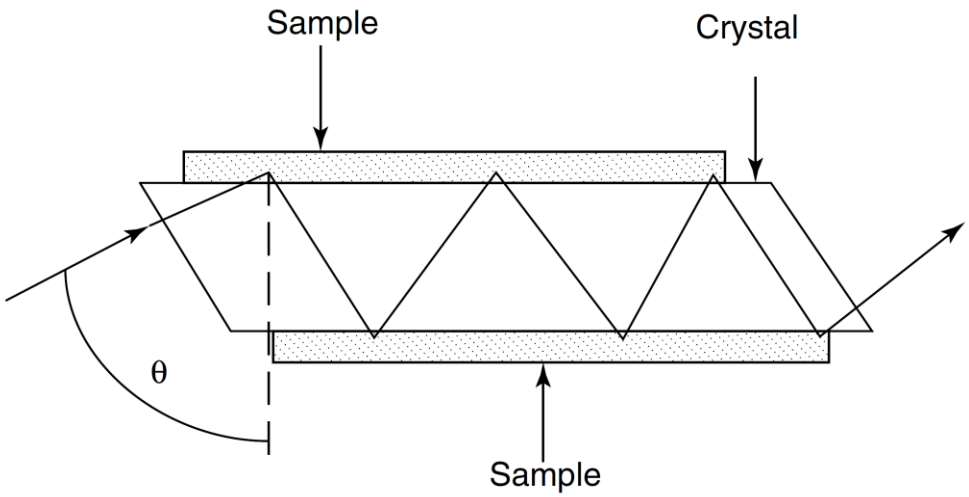


Figura 1.14 Esquema de una celda típica de reflectancia total atenuada [115].

El espectro obtenido corresponde a la intensidad absorbida en función del número de onda, y cada banda está asociada a modos vibracionales específicos, tales como estiramientos, flexiones y deformaciones de enlaces químicos. La posición y la intensidad de estas bandas permiten identificar grupos funcionales, evaluar la presencia de residuos orgánicos y detectar cambios estructurales. Debido a su elevada sensibilidad superficial, ATR-FTIR es una técnica complementaria a otras metodologías vibracionales y facilita el análisis cualitativo de materiales sin requerir una preparación destructiva [106].

1.9.6 Ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto mediante imágenes digitales ha evolucionado hacia métodos más objetivos y reproducibles. Entre ellos, el método LB-ADSA representa una estrategia avanzada para cuantificar no solo el ángulo de contacto, sino también tensiones superficiales, a partir de gotas sésiles axisimétricas (Figura 1.15) [107].

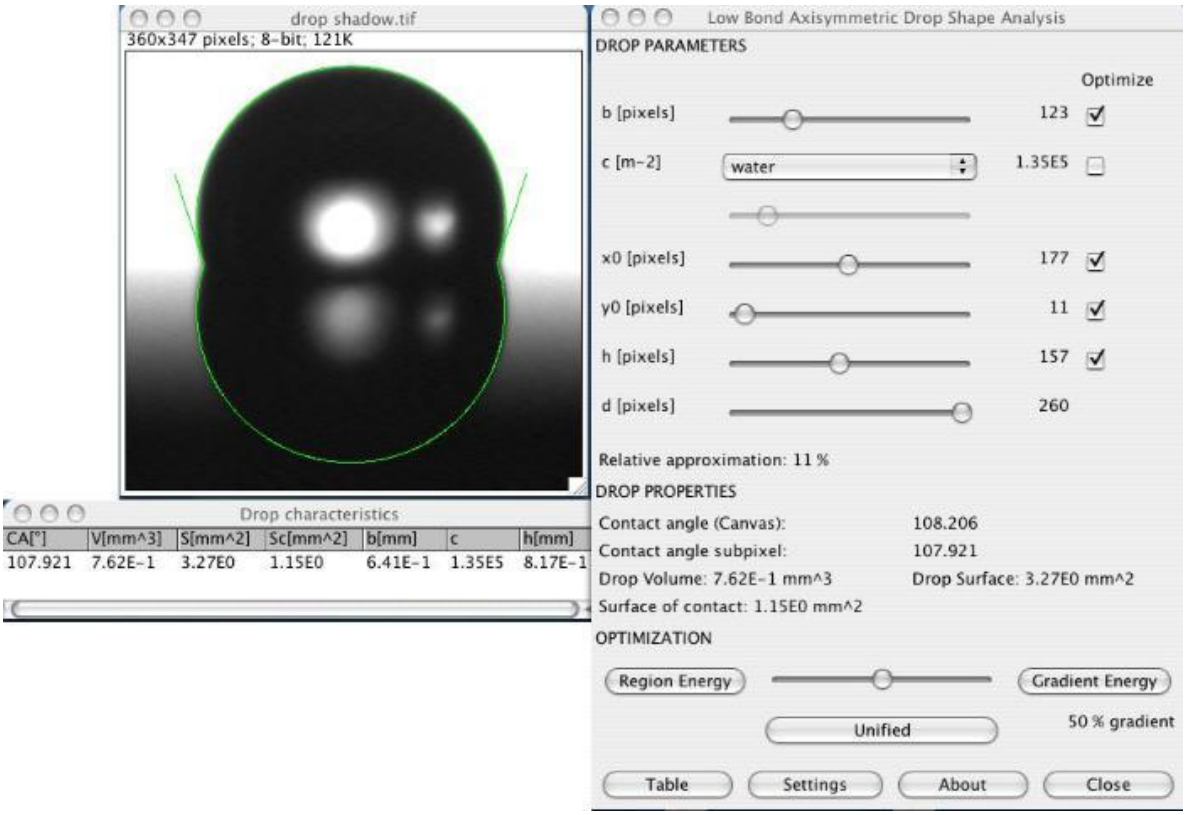


Figura 1.15 Ejemplo de análisis del ángulo de contacto mediante el método LB-ADSA (Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis). La imagen muestra la gota capturada, el contorno ajustado (línea verde) y los parámetros geométricos optimizados utilizados para calcular. Tomada de [108].

El enfoque LB-ADSA se basa en la ecuación de capilaridad de Thomas Young–Pierre-Simon Laplace (Young–Laplace), la cual relaciona la diferencia de presión entre el interior y exterior de una gota con la curvatura de su superficie, Ec. 1.13:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1. 13}$$

donde σ es la tensión superficial y R_1, R_2 son los radios principales de curvatura. En una gota sessile axisimétrica, la forma de la gota en equilibrio resulta de la competencia entre fuerzas de tensión superficial y gravedad. LB-ADSA utiliza una solución de primer orden (perturbación pequeña) de la ecuación de Young–Laplace para modelar el perfil de la gota; este modelo es suficiente para gotas de pequeño volumen o con constantes capilares moderadas [107], lo que incluye la mayoría de las gotas estáticas usadas en estudios de hidrofobicidad.

El procedimiento para la medición del ángulo de contacto comienza con la adquisición de una imagen de la gota sésil sobre la superficie del sustrato; es importante que la gota sea

axisimétrica (es decir, simetría de revolución alrededor de un eje vertical). El complemento de ImageJ llamado LB-ADSA (en el paquete *Drop Analysis* del grupo BIG-EPFL) realiza un ajuste entre la imagen real y el perfil teórico derivado del modelo [107]. Este ajuste se basa en una función de "energía de imagen", que combina información de gradiente y de región para definir la frontera gota-aire/sustrato. Así, no se realiza una segmentación discreta rígida, sino un ajuste global del contorno usando interpolación cúbica tipo B-spline, logrando resolución sub-píxel y reduciendo el impacto de discretización de pixeles. Mediante un algoritmo de optimización (descenso por gradiente) se minimiza la discrepancia entre la imagen observada y el perfil calculado, ajustando parámetros como la tensión superficial, el radio de curvatura en la base y la posición de contacto. Una vez ajustado el perfil, el ángulo de contacto se determina como el ángulo formado por la tangente al perfil de la gota en el punto de contacto con la superficie y la línea base (sustrato).

Capítulo 2

2. Metodología y caracterización experimental

En este capítulo se describe de manera detallada la metodología experimental empleada para la síntesis, modificación y caracterización de las nanofibras compositas de óxidos de cobre y titanio estudiadas en este trabajo. En primer lugar, se presentan los procedimientos seguidos para la preparación de las disoluciones precursoras y la obtención de las nanofibras mediante electrohilado coaxial, así como el tratamiento térmico aplicado con el fin de inducir la formación de las fases cristalinas de los óxidos. Posteriormente, se describe el proceso de reducción aluminotérmica aplicado a las muestras obtenidas, el cual permitió la modificación de la química superficial. Finalmente, se incluye un resumen de las muestras sintetizadas, indicando sus composiciones y condiciones de síntesis, con el propósito de establecer una base clara para la interpretación de los resultados presentados en los capítulos posteriores. Así mismo, la caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante un conjunto de técnicas complementarias, seleccionadas con el objetivo de obtener una descripción integral de las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y superficiales de las nanofibras compositas sintetizadas.

2.1 Síntesis de nanofibras compositas de óxidos de cobre y titanio

La síntesis de las nanofibras compositas de óxidos de cobre y titanio se realizó mediante la técnica de electrohilado coaxial, siendo el primer paso la preparación de las soluciones poliméricas precursoras.

2.1.1 Preparación de las disoluciones precursoras

Para la obtención de las soluciones poliméricas precursoras se prepararon soluciones independientes para cada óxido metálico. En ambos casos se utilizó como base una mezcla constituida por 2.5 mL de etanol absoluto (CH_3CH_2OH, J.T. Baker, 99.5%) y 1 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH, Sigma-Aldrich, ≥99.9%). A esta mezcla se añadió 0.15 g de polivinilpirrolidona (PVP) ($[C_6H_9NO]_n$, Sigma-Aldrich, P.M. ≈ 1,300,000) que actúa como matriz polimérica y estabilizador de la solución.

2.1.2 Disolución precursora del óxido de titanio

Para la solución correspondiente al TiO_2 (Figura 2.1), se tomaron 1.75 mL de la mezcla base, a los cuales se añadieron 0.75 mL de butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$, Sigma-Aldrich, 97%) como precursor metálico. Una vez incorporado el butóxido, la mezcla se sometió a agitación ultrasónica durante 10 minutos para homogenizar.

2.1.3 Disolución precursora del óxido de cobre

En el caso de la solución correspondiente al óxido de cobre (Figura 2.1), inicialmente se mezclaron el etanol y el ácido acético bajo agitación magnética hasta obtener una disolución uniforme. Posteriormente, se adicionaron 0.1 g de acetato de cobre monohidratado ($Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥98%) y la mezcla se sometió a radiación ultrasónica en baño por 15 minutos para asegurar la completa disolución del precursor de cobre. Finalmente, se incorporó el PVP y la solución se mantuvo bajo agitación magnética durante 20 minutos adicionales para garantizar su homogeneidad.



Figura 2.1 Disoluciones precursoras del óxido de titanio (solución color amarilla) y del óxido de cobre (solución color azul).

2.1.4 Proceso de electrohilado coaxial

Para el electrohilado coaxial se utilizaron dos agujas metálicas, una tomada como referencia al centro y otra concéntrica, para la infusión de las disoluciones. Las jeringas usadas fueron de una marca comercial (BD Plastipak) de un volumen de 3 mL. Cada jeringa fue cargada con una disolución precursora de óxido, evitando la formación de burbujas. Entonces, la administración de la disolución usada para el núcleo fue realizada por la aguja en el centro (interna) y para la disolución de la corteza por la aguja concéntrica (externa) durante el proceso de electrohilado coaxial. Las agujas concéntricas utilizadas fueron armadas a partir de dos agujas con diámetros internos y externos diferentes, (Figura 2.2). La aguja externa (concéntrica) tiene una forma cónica, pero con la punta tipo roma de un diámetro interno de 1150 micrómetros, en el cuerpo o base de esta aguja se le hizo una perforación y se le soldó un pequeño tubo que fue conectado a una manguera de teflón para permitir la administración de la disolución para la corteza, Figura 2.2a-b. La aguja al centro (interna) utilizada tiene una punta roma con un diámetro externo de 800 micrómetros. La punta de la aguja interna se posicionó ~1 mm por dentro del extremo de la externa, con el propósito de favorecer la estabilidad del chorro coaxial. Esta configuración ha demostrado reducir las inestabilidades

asociadas a la formación del chorro, tal como se ha reportado en la literatura especializada [109].

Una vez ensambladas las agujas concéntricas, la disolución para el núcleo fue conectada directamente al arreglo de agujas y para la corteza fue a través de una manguera de teflón (Figura 2.2 b-c). Cada jeringa fue montada en una bomba de infusión modelo KDS-100 para controlar la velocidad de las disoluciones precursoras de los óxidos.

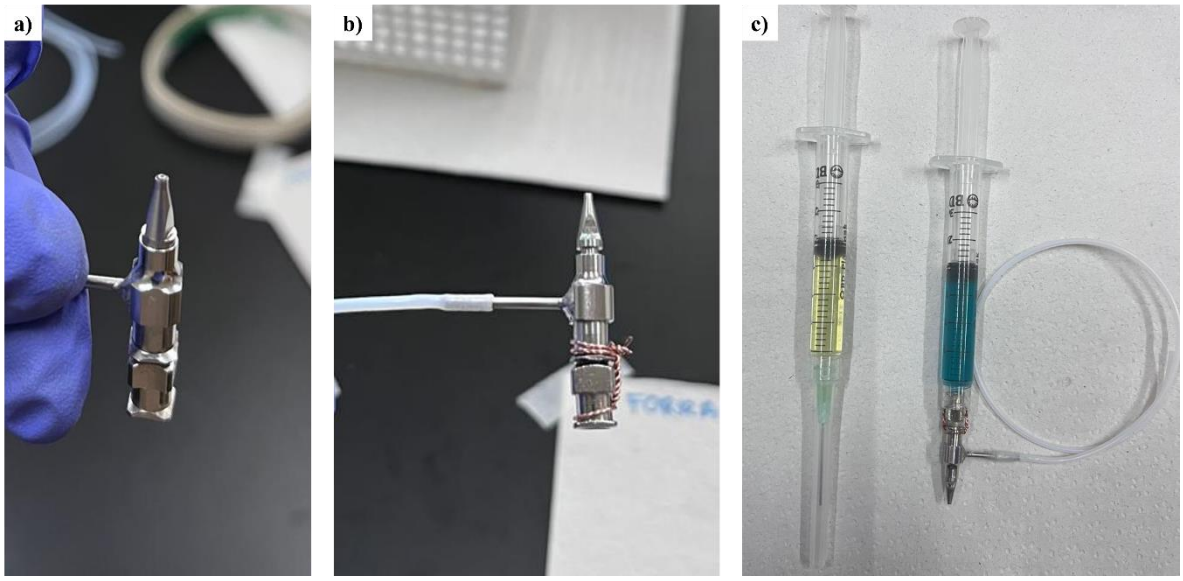


Figura 2.2 a) Arreglo de agujas coaxiales, b) Manguera para la disolución de la corteza conectada a las agujas coaxiales, c) Disoluciones precursoras en jeringas con el arreglo de agujas concéntricas y la conexión con la manguera de teflón.

Antes de iniciar el proceso, se verificó que no existieran fugas ni obstrucciones en el flujo de ambas soluciones a través del arreglo coaxial. Una vez confirmado lo anterior, se conectaron a la fuente de alto voltaje el conjunto de agujas concéntricas que funcionan como ánodo y el colector que funciona como cátodo. El colector es un disco metálico circular de 15 cm de diámetro recubierto con papel aluminio colocado a 15 cm de distancia del extremo del conjunto de agujas concéntricas. Finalmente, inició la infusión de las disoluciones a una velocidad determinada y se aplicó una diferencia de potencial de 15 kV, estableciendo las condiciones necesarias para la formación del chorro y el depósito controlado de las nanofibras compositas sobre el colector que dan paso a la formación de una estera (Figura 2.3).

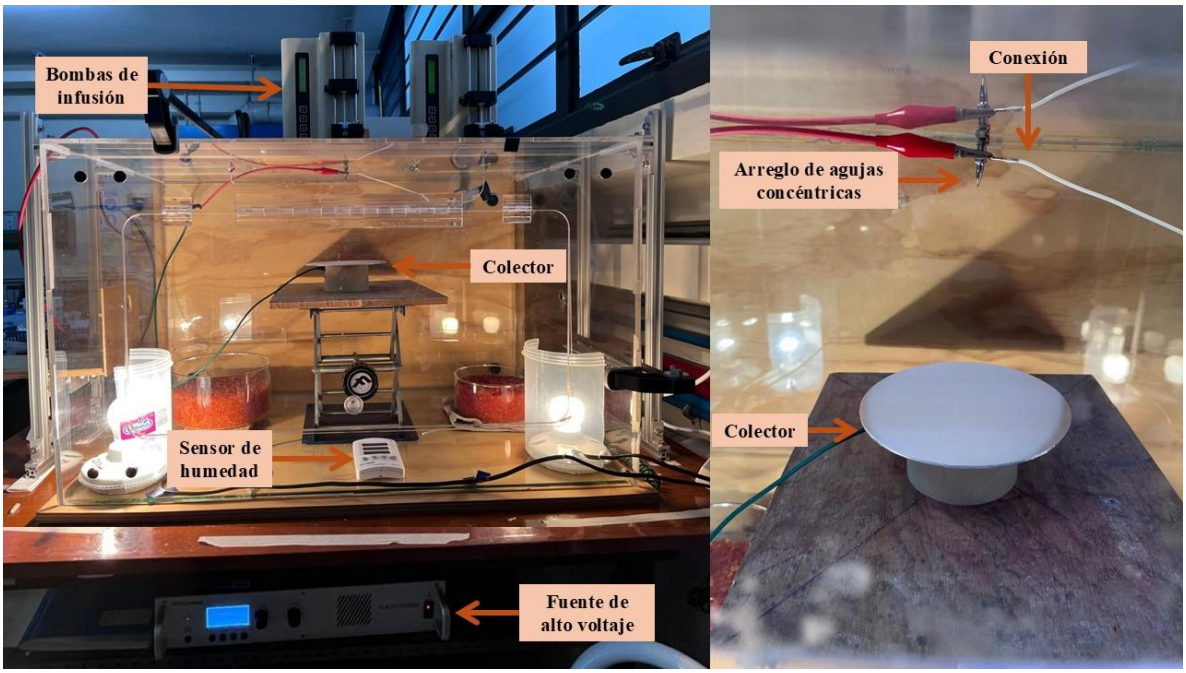


Figura 2.3 Componentes del sistema utilizado para la síntesis de nanofibras compositas sintetizadas por la técnica de electrohilado coaxial.

Se obtuvieron distintas muestras cuya variable de estudio fue la velocidad relativa de infusión de las disoluciones precursoras (Tabla 2.1). Por lo tanto, el flujo total fue diferente para todas las muestras. La velocidad de infusión de la disolución precursora del óxido de titanio se mantuvo constante a 0.3 mL/h y la velocidad de flujo de la disolución precursora del núcleo fue diferente para cada muestra. Lo anterior con el objetivo de modificar la concentración de los óxidos en el composito final y, por lo tanto, la composición de las nanofibras compositas obtenidas.

Tabla 2.1 Condiciones de flujo establecido para cada síntesis.

Identificación de muestra	Flujo de la disolución interna (mL/h)	Flujo de la disolución externa (mL/h)
Composito 1	0.1	0.3
Composito 2	0.2	0.3
Composito 3	0.3	0.3

2.1.5 Tratamiento térmico

Las esteras de nanofibras amorfas recolectadas se sometieron a un tratamiento térmico de calcinación de 450 °C durante 3 horas en un horno tubular con flujo de aire atmosférico constante (100 mL/min). Este proceso tuvo como finalidad eliminar el PVP y otros residuos

orgánicos, así como favorecer la formación de las fases cristalinas correspondientes de los óxidos de cobre y titanio, (Figura 2.4).

El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera: primero, la estera se retiró cuidadosamente del colector (Figura 2.4a) y posteriormente se recortó en secciones más pequeñas. La muestra en su conjunto fue pesada en una balanza analítica para registrar su masa inicial (Figura 2.4b). Una vez pesada la muestra, esta se colocó entre dos portaobjetos de vidrio (Figura 2.4c) y se introdujo en un tubo de vidrio, el cual se posicionó centrado dentro del horno tubular. Posteriormente, el tubo se selló y se conectó a un sistema de suministro y salida de oxígeno mediante mangueras (ver Figura 2.4d): del lado izquierdo se conectó a un medidor de flujo, mientras que del lado derecho se conectaron la línea de entrada de aire y la línea de salida.

.

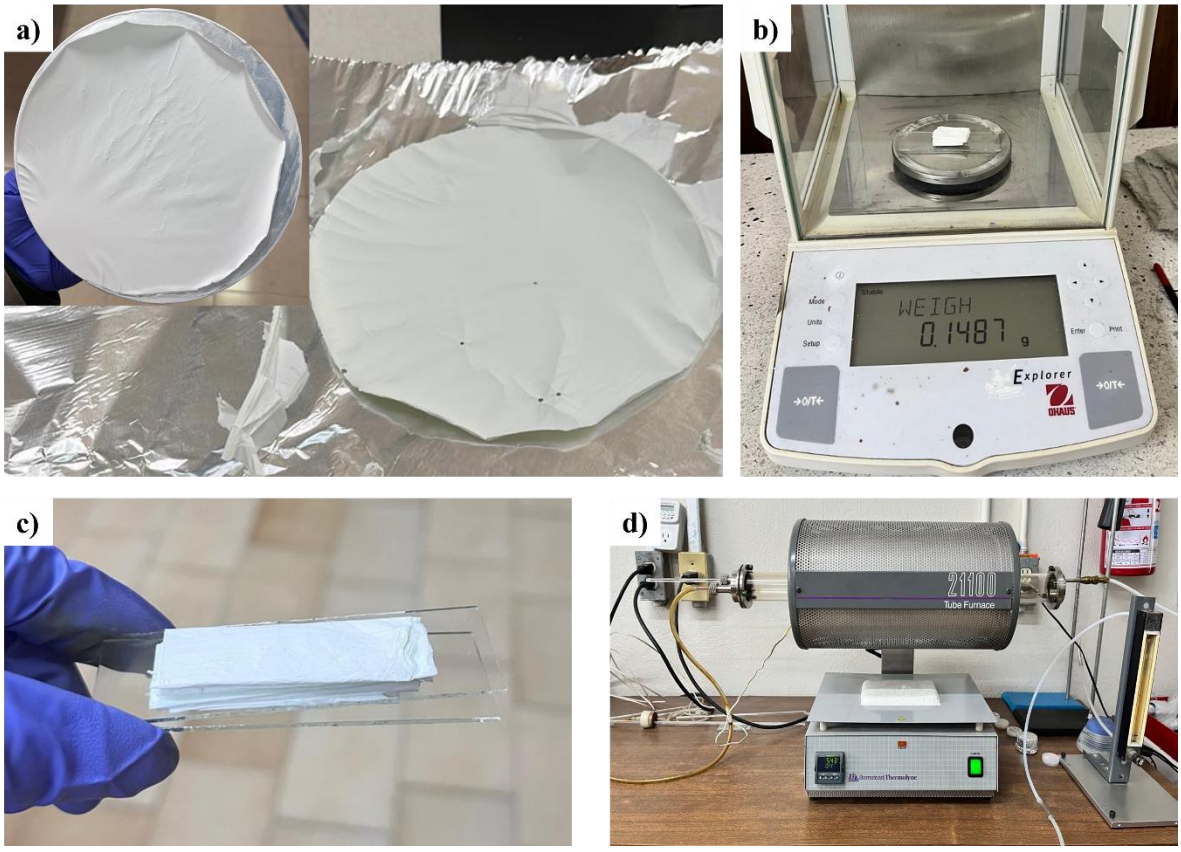


Figura 2.4 a) La estera se desprende del colector y se recorta en secciones más pequeñas. b) Se pesa la muestra. c) La muestra se coloca entre dos portaobjetos. d) Montaje del horno para la calcinación de las muestras.

Se realizó el cálculo nominal del contenido en porcentaje en peso de óxido de cobre y óxido de titanio para cada muestra obtenida, asumiendo la formación de CuO y TiO_2, respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 2.2. Así se clasificaron las muestras de acuerdo con su proporción teórica de óxido de cobre. Adicionalmente, con fines

comparativos se sintetizó una muestra de referencia correspondiente al 100% de óxido de titanio (TiO_2). Esta muestra se obtuvo mediante electrohilado convencional utilizando una aguja con un diámetro interno de 800 micrómetros, bajo las mismas condiciones experimentales de voltaje, distancia y flujo (0.3 mL/h) que las empleadas en las fibras compositas.

Tabla 2.2 Muestras obtenidas y composición nominal de óxidos.

Etiqueta	Identificación de muestra	% de CuO	% de TiO_2
M14	Composito 3	14	86
M10	Composito 2	10	90
M5	Composito 1	5	95
M0	TiO_2	-	100

2.1.6 Reducción aluminotérmica

La reducción de las muestras se realizó mediante una variante de la reducción aluminotérmica, que, para este caso, implica un tratamiento térmico con dos zonas de calentamiento y con bajo vacío, (Figura A.1 a-b). En la zona caliente (800 °C) se coloca aluminio metálico y en la zona fría (400 °C) se coloca la muestra de óxido, la presión utilizada es de 0.5 Pa; siguiendo los lineamientos generales planteados previamente [96].

Previo al tratamiento de reducción, se estudió funcionamiento del horno tubular y se obtuvo el perfil de calentamiento del horno. Para ello se midió la temperatura desde el centro del horno tubular hacia el extremo con el fin de identificar las zonas de alta y baja temperatura necesarias para el proceso. La descripción de este procedimiento se presenta en el **Anexo A**.

En un tubo de cuarzo que se insertó una pequeña placa de cuarzo, a modo de barquilla, sobre la que se colocó el aluminio (ver Figura 2.5a) que posteriormente se ubicó en el centro del horno (zona de alta temperatura). La muestra por reducir se colocó en un portamuestras de vidrio colocado en la zona de baja temperatura a 20 cm del aluminio, ver Figura 2.5b-c.

Colocadas el aluminio y la muestra el tubo se selló y se evacuó el sistema utilizando dos bombas de vacío. Inicialmente se activó la bomba mecánica para realizar el vacío bajo y verificar la ausencia de fugas en el sistema. Posteriormente, se encendió la bomba turbo molecular, reduciendo la presión hasta 0.5 Pa ($5 \times 10^{-3}\ mbar$), alto vacío, Figura 2.6d. Obtenida esa presión, se inició el calentamiento del horno con una rampa de 10 °C/min hasta los 800 °C. Una vez alcanzada la temperatura, el proceso de reducción se mantuvo durante 3 horas (Figura 2.5e). Finalizado el tratamiento, el horno se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente para posteriormente presurizar el sistema a presión atmosférica y así obtener la muestra reducida. La masa de aluminio usada fue la misma que la masa de la

muestra de nanofibras con el fin de garantizar la reducción, los pesos se indican en la Tabla 2.3.

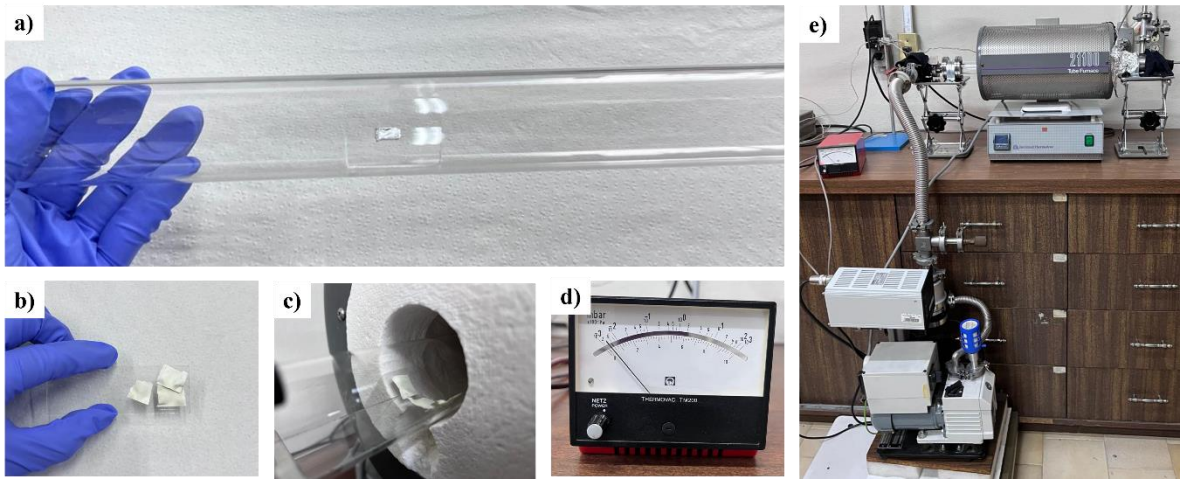


Figura 2. 5 a) Tubo de cuarzo con el aluminio colocado en la zona central de manera que al introducirlo en el horno quede ubicado en la zona de alta temperatura; b) Muestra a reducir colocada sobre un portamuestras de vidrio; c) Vista superior del extremo derecho del horno, donde se colocó la muestra durante el proceso de reducción; d) Medidor de presión acoplado al sistema de vacío; y e) Montaje experimental utilizado para el proceso de reducción aluminotérmica.

Tabla 2.3 Etiquetas de las muestras reducidas y la cantidad de aluminio y muestra utilizadas en el proceso de reducción aluminotérmica en alto vacío.

Muestra	Masa (g)
M14R	0.0204
M10R	0.0236
M5R	0.0206
M0R	0.0258

2.2 Caracterización de las muestras

La combinación de los estudios realizados por las técnicas de caracterización permite correlacionar las condiciones de síntesis y los tratamientos aplicados con la morfología, la composición de fases y la química superficial de los materiales. En las siguientes subsecciones se describen los principios básicos y las condiciones experimentales de cada técnica empleada, así como los criterios utilizados para la preparación de las muestras y la adquisición de los datos, garantizando la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados obtenidos.

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido, una pequeña cantidad de cada muestra se colocó sobre cinta de carbono adherida al portamuestras. Las imágenes se obtuvieron mediante electrones secundarios, con una amplificación de 10, 000, 50,000 y 100,000X y un voltaje de aceleración de 15 kV, con el objetivo de estudiar la morfología. El instrumento utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-7800F como el que se muestra en la Figura 2.6.

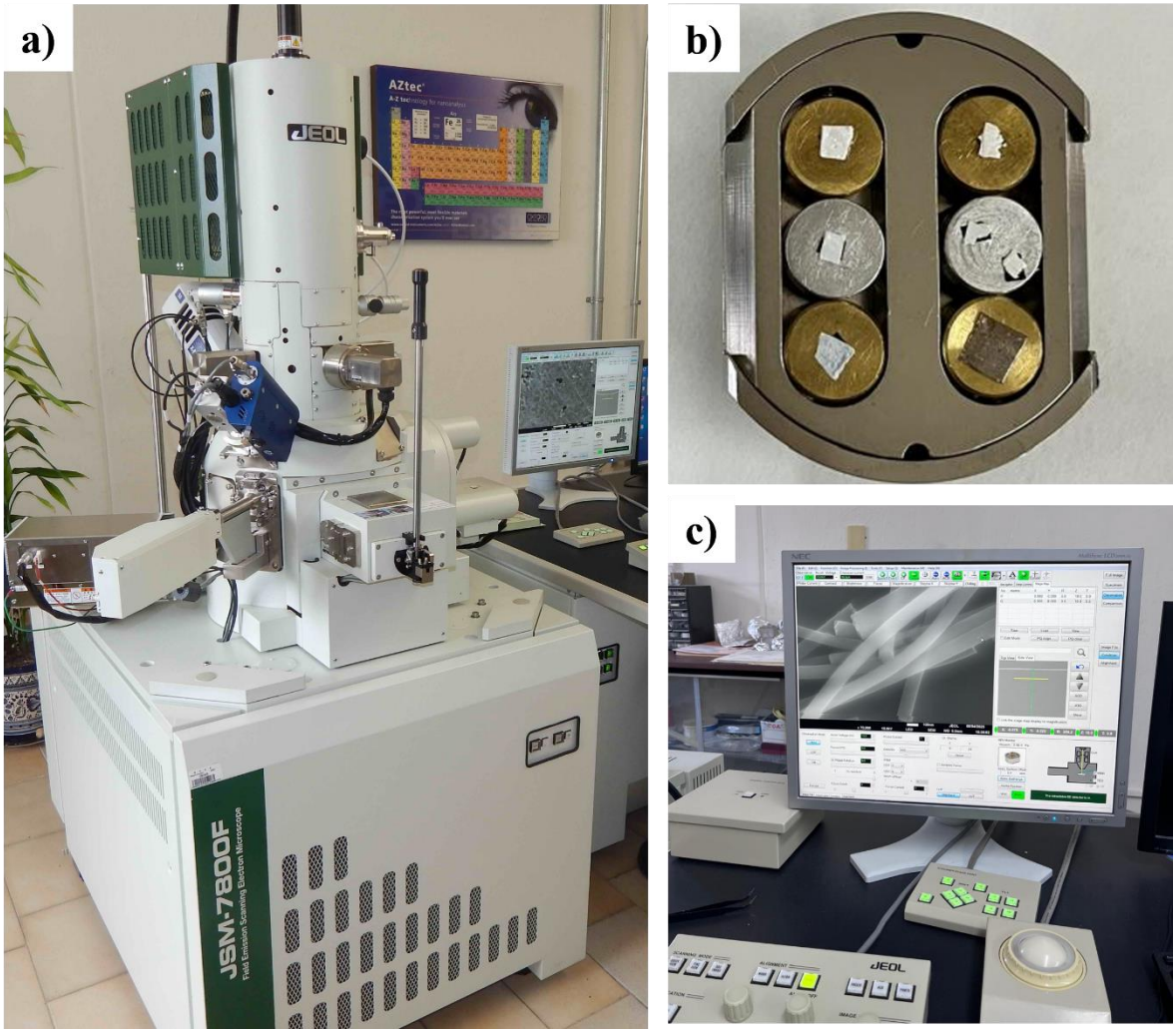


Figura 2. 6 a) Microscopio electrónico de barrido de emisión por campo (JEOL modelo JSM-7800F), b) Portaobjetos con diversas muestras de fibras y c) Obtención de imágenes para analizar la morfología de las muestras sintetizadas.

2.2.2 Difracción de rayos X de polvos

El estudio de las propiedades estructurales y microestructurales de las fibras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de polvos (DRX-P). Una fracción de las muestras fueron previamente trituradas en un mortero de ágata durante aproximadamente 15 minutos, con el

propósito de obtener un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, cada muestra fue pesada, 20 mg, con el fin de asegurar que la misma cantidad de material fuera analizada en todos los difractogramas.

Las mediciones se realizaron en el difractómetro Bruker D8 Discover del Instituto de Física de la UNAM (IF-UNAM). El equipo emplea radiación de Cu, con una longitud de onda correspondiente a λ=1.5406 Å, característica de la línea Kα. La adquisición se realizó utilizando un paso angular de 0.02° en un intervalo 2θ de 20 a 110°.

La identificación de las fases presentes en los patrones de difracción de polvos se realizó con el programa Qualex [110, 111]. Las reflexiones observadas en los patrones de difracción fueron comparadas con la base de datos Crystallography Open Database (COD) [111]. El análisis de los patrones de difracción fue llevado a cabo mediante Refinamiento Rietveld. Todos los refinamientos se implementaron a través del software BGMN/Autoquan versión 4.2.22 [112] con la interfaz gráfica de usuario Profex versión 5.6.1 [113].

2.2.3 Espectroscopía Micro-Raman

Caracterización estructural adicional de las nanofibras se realizó mediante espectroscopía Micro-Raman empleando un espectrofotómetro Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, equipado con un microscopio óptico que permite trabajar con objetivos de 10, 50 y 100x (Figura 2.7). Para las mediciones de este trabajo se utilizó específicamente el objetivo de 50X. El sistema opera con un láser de excitación He–Ne de 632.8 nm y una red de difracción de 1800 líneas·mm^{-1}, adecuada para obtener alta resolución en la región de interés.

Previo a la adquisición de los espectros, un fragmento de una oblea de silicio cristalina fue medida, la banda característica de este material aparece a 520.7 cm^{-1} y fue utilizada para verificar la correcta posición del número de onda en los espectros de Raman. Para la medición de los espectros un fragmento de la estera de las muestras de nanofibras fue colocada y aplanada sobre un portaobjetos con el propósito de disminuir las irregularidades de las superficies y realizar la medición de una mejor manera. Se realizaron ocho mediciones aleatorias por muestra con el fin de tener una mejor representatividad del material. Los espectros fueron medidos con un tiempo de adquisición de 3 segundos y 8 ciclos de acumulación por espectro, condiciones seleccionadas para evitar daño térmico inducido por el láser y, al mismo tiempo, maximizar la relación señal-ruido. El intervalo espectral fue de 80 a 1000 cm^{-1}, región que contiene las bandas características asociadas a las vibraciones fundamentales de los óxidos de cobre y titanio.

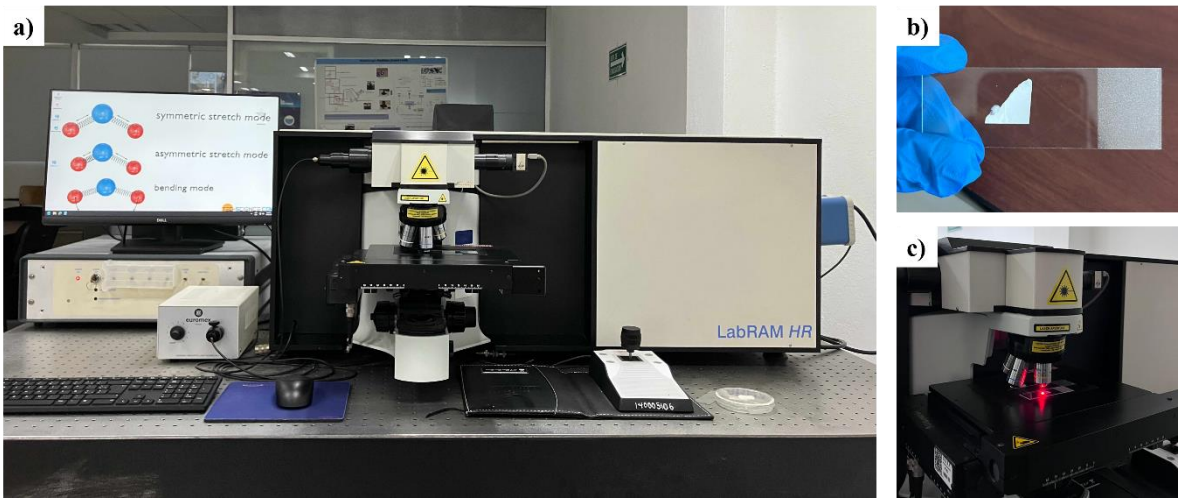


Figura 2. 7 a) Espectrofotómetro Micro-Raman marca Horiba Jobin Yvon modelo Lab Ram HR ubicado en el laboratorio Central del IFUAP, b) Fragmento de estera sobre portamuestras y c) Láser incidiendo sobre muestra.

2.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-Vis-NIR

La caracterización óptica de las muestras en las regiones del ultravioleta, visible y cercano infrarrojo (UV–Vis–NIR) se llevó a cabo mediante espectroscopía de reflectancia difusa, utilizando un espectrofotómetro Agilent UV–Vis–NIR modelo Cary 5000 (Figura 2.8a), equipado con un accesorio interno de reflectancia difusa.

Para la adquisición de los espectros se emplearon dos portamuestras (Figura 2.8b). En uno, se colocó una placa de teflón y se realizó la medición correspondiente para establecer la línea base. Posteriormente, en la segunda celda se colocaron las esteras, asegurando una cobertura homogénea del área analizada previo a la adquisición de los espectros (Figura 2.8c). Las mediciones se realizaron en el intervalo espectral de 200 a 2500 nm, con un tamaño de paso de 0.5 nm y un tiempo de integración de 0.1 s.



Figura 2. 8 a) Espectrofotómetro Agilent UV–Vis–NIR modelo Cary 5000 ubicado en el Laboratorio Central del IFUAP; b) portamuestras del accesorio de reflectancia difusa empleado para la medición de esteras fibrosas; c) ejemplo del acondicionamiento de la muestra dentro del portamuestras previo a la adquisición de los espectros.

2.2.5 Espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada con transformada de Fourier de reflexión única (SB-ATR/FTIR)

La caracterización química de las muestras se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR) de reflexión única. Equipo ubicado en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía de la BUAP. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet 6700 equipado con un módulo ATR con cristal de diamante. El instrumento empleó un detector DTGS, un divisor de haz de KBr. El intervalo espectral de trabajo fue de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}.

Previo al análisis, se realizó la recolección del espectro de referencia. Posteriormente, cada muestra fue colocada directamente sobre el cristal de diamante del accesorio ATR, aplicando la presión necesaria para asegurar un buen contacto. Los espectros obtenidos permitieron identificar los grupos funcionales característicos de las muestras mediante la identificación/asignación de bandas características.

2.2.6 Ángulo de contacto: montaje experimental y medición

La medición del ángulo de contacto se realizó mediante un sistema montado sobre una mesa óptica basado en el arreglo experimental propuesto por Lamour et al. [114]. Para el montaje se utilizaron diferentes componentes y dispositivos. Se utilizó una cámara digital con lente de 130X, un sistema de iluminación difusa, una bomba de infusión para el depósito controlado de microvolúmenes del líquido de interés, un conjunto de soportes y rieles ópticos para posicionamiento, y un portamuestras alineado a la altura del eje óptico de la cámara. La Figura 2.9 muestra el esquema general del sistema.

Primero se fijó el riel óptico a la mesa utilizando tornillos para asegurar estabilidad. Sobre este riel se montó un carrito óptico XY que permite desplazamientos laterales y horizontales con precisión; en él se instaló la cámara microscópica. A la distancia de enfoque de la cámara se colocó un soporte destinado al portamuestras. El difusor de luz se colocó a una distancia de ~21 cm del soporte. Ambos soportes fueron fijados mecánicamente al riel para evitar que se muevan. La bomba de infusión (modelo KDS-100) se montó sobre un soporte adicional acoplado a una plataforma XY, lo que permite ajustar su posición en los ejes X y Y (elevar o descender la jeringa), ésta se encuentra por encima del portamuestras. Posteriormente, se nivelaron todos los componentes utilizando un nivel, tomando como referencia la mitad del diámetro de la lente de la cámara (Figura 2.9 a). La aguja metálica se posicionó pocos milímetros por encima de la superficie del portamuestras, lo que permite depósito de la microgota (Figura 2.9 b). Finalmente, la cámara se conectó a una computadora equipada con el software ImageJ, empleando el complemento IJ Webcam Plugin [115], que permite visualizar en tiempo real la imagen y realizar ajustes de enfoque (Figura 2.9 c).

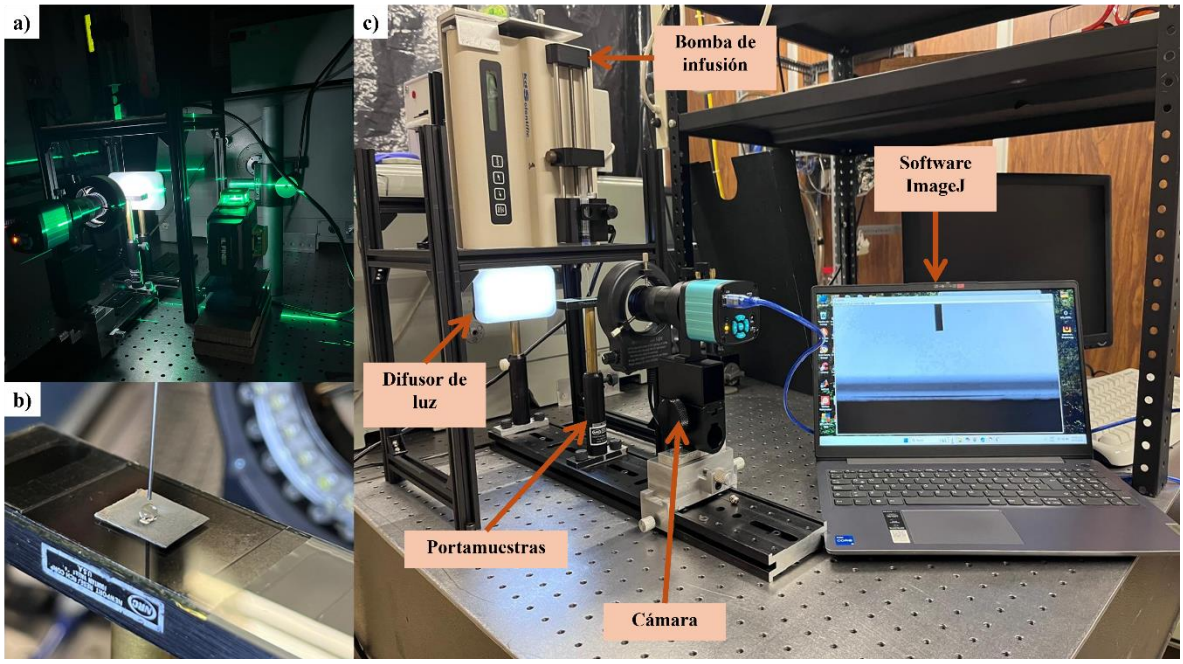


Figura 2. 9 a) Nivelación del sistema para la medición del ángulo de contacto; b) Distancia entre la aguja y la muestra, así como la microgota depositada sobre la superficie del material; y c) Componentes principales del sistema utilizado para l la medición del ángulo de contacto.

Las esteras de nanofibras fueron previamente aplanadas colocando un fragmento entre dos portaobjetos de vidrio y aplicando una ligera presión, con el propósito de obtener una superficie lo más plana posible luego se colocaron sobre el portamuestras del sistema. La bomba de infusión se programó para suministrar 0.01 mL de agua desionizada a un flujo constante de 0.3 mL/min, permitiendo la formación controlada de la gota sobre la superficie de la muestra. La plataforma XY facilitó el posicionamiento exacto de la aguja para asegurar

que la gota se depositara sobre la muestra. Una vez depositada la gota sobre la muestra, se esperó unos minutos y se capturó la imagen usando ImageJ. Una vez capturada la imagen se realizará el análisis utilizando otros complementos del software. Las mediciones se realizaron en un laboratorio con entrada de luz restringida, reduciendo la presencia de iluminación parásita y favoreciendo el contraste entre la gota y el fondo, condición necesaria para una delimitación precisa del contorno de la gota y, por ende, del ángulo de contacto.

Este diseño garantizó estabilidad mecánica, alineación precisa de los componentes y control fiable sobre el depósito de la microgota de agua en la muestra, asegurando condiciones de repetitividad de medición y del análisis de imágenes.

Capítulo 3

3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas de caracterización aplicadas a las nanofibras sintetizadas. Se abordan de manera ordenada los hallazgos morfológicos, estructurales, ópticos y superficiales, con el propósito de establecer la relación entre las condiciones de síntesis, la composición de los compositos CuO–TiO_2 y las propiedades resultantes del material.

3.1 Síntesis de las nanofibras

Las reacciones químicas involucradas durante la preparación de la solución precursora para el electrohilado de nanofibras de TiO_2 pueden describirse de manera esquemática en tres etapas principales. En una primera etapa ocurre una reacción de esterificación entre el ácido acético y el etanol, que conduce a la formación de un éster y a la liberación controlada de moléculas de agua (Ec. 2.1):

$$CH_3COOH + C_2H_6O \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O \quad (2.1)$$

El agua generada reacciona de manera controlada con el butóxido de titanio, dando lugar a la hidrólisis del precursor y formando hidroxióxidos e hidróxidos de titanio junto con la liberación de butanol, una de las posibles reacciones es (Ec. 2.2):

$$Ti(OBu)_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + BuOH \quad (2.2)$$

Posteriormente, el hidróxido se condensa originando una red amorfa de óxidos/hidróxidos de titanio (Ec. 2.3), como ejemplo:

$$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + H_2O \quad (2.3)$$

El control de las diferentes etapas implicadas en el proceso como la esterificación, hidrólisis, condensación y electrohilado favorece la formación de fibras continuas y con una distribución uniforme de Titania en la matriz polimérica, previa a la calcinación para la obtención de un material cristalino [69].

3.2 Modificación de las nanofibras por reducción aluminotérmica en alto vacío

La reducción controlada se implementó con el objetivo de modificar la superficie de las nanofibras obtenidas por electrohilado. Este proceso permite inducir la formación de vacancias de oxígeno, defectos superficiales y especies reducidas como Ti^{3+}, las cuales son de interés debido a que incrementan la absorción de radiación visible. Para ello se empleó un tratamiento de reducción aluminotérmica dando las condiciones de temperatura y presión, la reacción se basa en la fuerte afinidad del aluminio por el oxígeno, lo que genera una transferencia de oxígeno desde el óxido hacia el aluminio [83].

En las imágenes de la Figura 3.1 (a–c) se muestra la evolución temporal del proceso de reducción de la muestra M0 sometida al proceso de reducción durante 1 h, 2 h y 3 h, respectivamente. Esta secuencia permite visualizar la progresión del proceso, inicialmente la muestra presenta una coloración blanquizca, pero al transcurrir el tiempo:

- 1 hora: Se observa un leve oscurecimiento de las esteras. En esta etapa inicial, la reducción comienza a manifestarse, pero permanece limitada a las capas más externas del material.
- 2 horas: El cambio de color es más uniforme y marcado. Se espera que la reducción haya avanzado, favoreciendo la formación de Ti^{3+} y vacancias de oxígeno.
- 3 horas: El color grisáceo-azulado oscuro indica una mayor reducción. Esta apariencia coincide con el comportamiento típico de “titania azul” o “blue titania”, donde la densidad de defectos y vacancias de oxígeno se incrementa [83].

La progresión temporal observada es consistente con la reacción de reducción esperada, al menos visualmente.

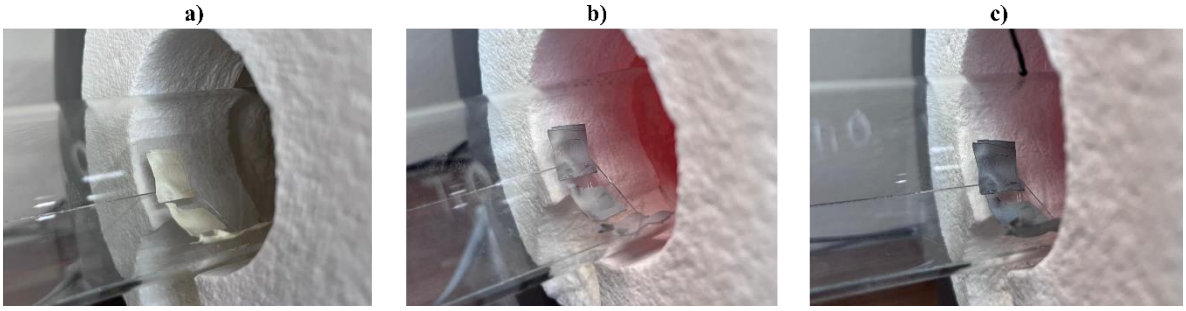


Figura 3.1 Evolución temporal del cambio de color durante el proceso de reducción controlada a) 1, b) 2 y c) 3 horas. El oscurecimiento progresivo evidencia un incremento en el grado de reducción y en la concentración de defectos superficiales en las nanofibras.

La Figura 3.2a muestra el aspecto inicial de las nanofibras antes del tratamiento reductor. Tal como se observa, tanto las muestras de TiO_2 como las compositas $CuO–TiO_2$ presentan una coloración blanquizca.

Tras el tratamiento reductor, la Figura 3.2b evidencia un cambio notable en la coloración superficial, donde las nanofibras adquieren tonalidades grises a azuladas, cuya intensidad aumenta con el tiempo de exposición al agente reductor. Este cambio cromático es un indicador ampliamente reportado del proceso de reducción parcial en materiales basados en TiO_2, asociado a la formación de especies de Ti^{3+} y/o vacancias de oxígeno [83].

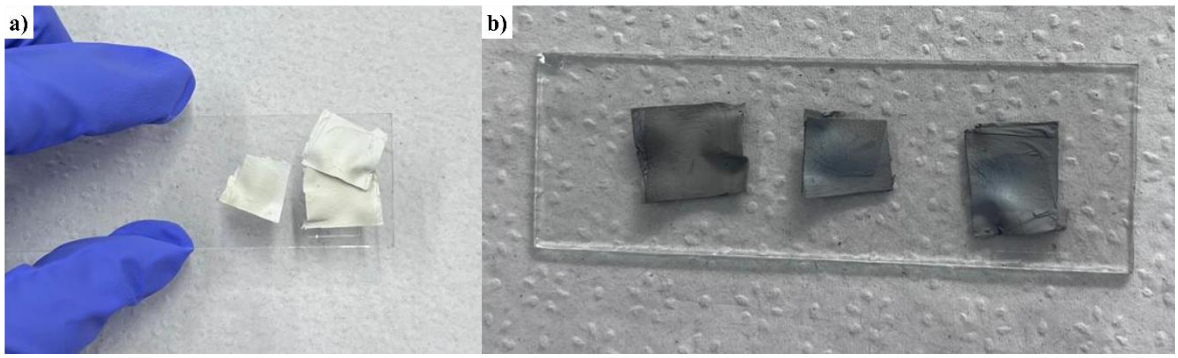


Figura 3.2 Aspecto de las nanofibras a) antes y b) después del tratamiento reductor. Las muestras calcinadas presentan coloración blanquizca, mientras que tras la reducción adquieren coloraciones grises-azuladas asociadas a la formación de especies Ti^{3+}, vacancias de oxígeno y probablemente especies de Cu reducidas.

Es muy importante mencionar que la exploración y uso de este método de reducción fue también utilizado para mantener la morfología de fibras de las muestras sintetizadas, es decir, la estera y aparentemente ha sido un éxito en ese sentido.

3.3 Morfología

La morfología de las nanofibras se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando imágenes obtenidas con electrones secundarios. Se caracterizaron cuatro muestras: una de TiO_2, M0, y tres compositas $CuO–TiO_2$, etiquetadas como M5, M10 y M14, correspondientes a contenidos nominales de CuO del 5%, 10% y 14%, respectivamente.

En la Figura 3.3, se presentan micrografías representativas de las muestras calcinadas, adquiridas a magnificaciones de 10,000, 50,000 y 100,000x. A baja magnificación (10,000x), en las Figuras 3.3a, 3.3d, 3.3g y 3.3j se aprecia que todas las muestras forman esteras de fibras densamente entrelazadas, típicas del proceso de electrohilado. En las micrografías de 50,000x (Figuras 3.3b, 3.3e, 3.3h y 3.3k) se observa con mayor claridad que las fibras presentan diámetros nanométricos, cercanos a 100 nm. Finalmente, las imágenes obtenidas a 100,000x (Figuras 3.3c, 3.3f, 3.3i y 3.3l) permiten identificar que tanto las fibras compositas como las de TiO_2 presentan textura granular. En general, las cuatro muestras mantienen una morfología similar.

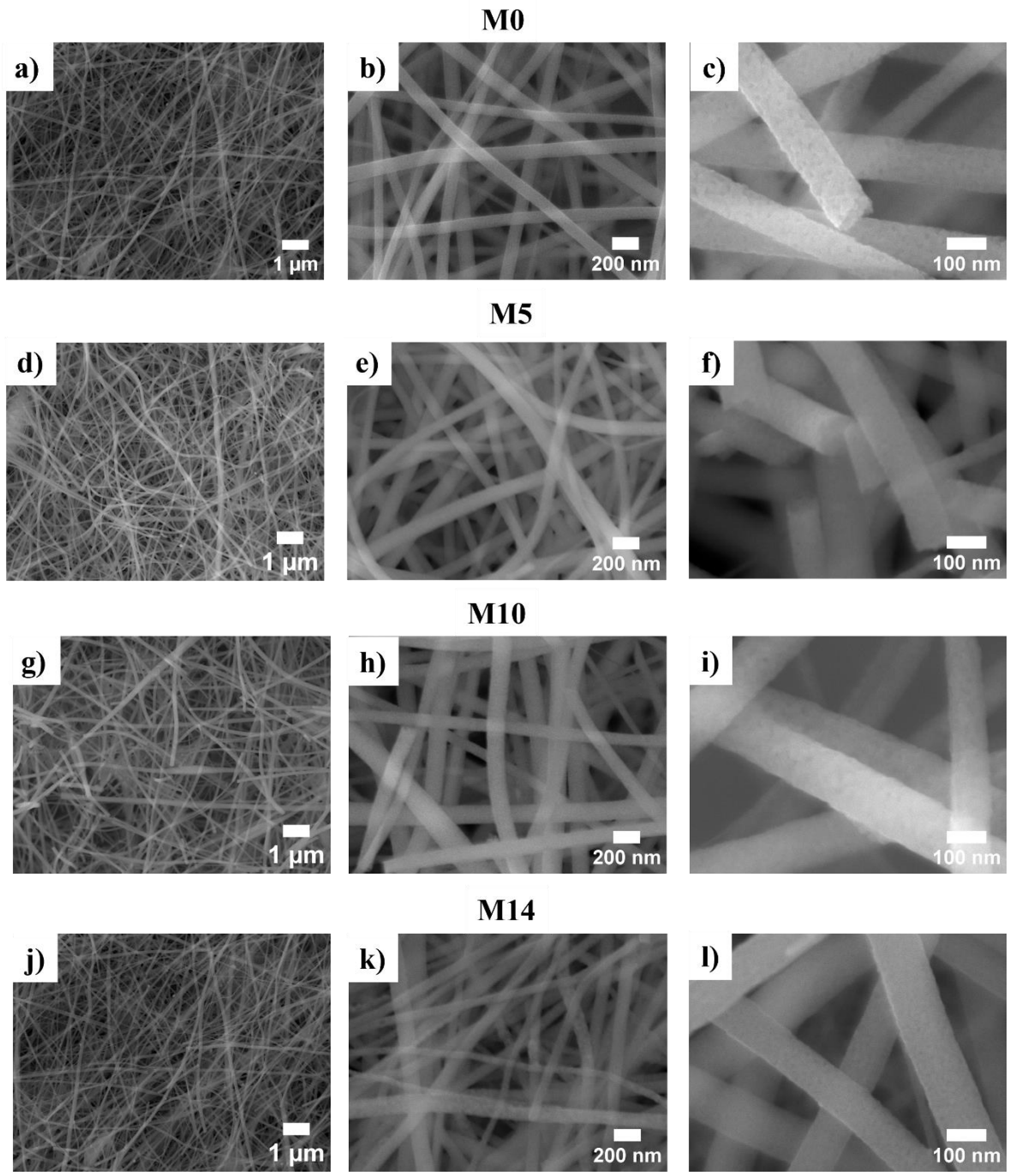


Figura 3.3 Micrografías SEM de las nanofibras sintetizadas: a–c) M0 (0 % CuO), d–f) M5 (5 % CuO), g–i) M10 (5 % CuO) y j–l) M14(0% CuO). Las imágenes obtenidas a 10000x (a, d, g, j) muestran esteras de fibras densamente entrelazadas; las micrografías a 50000x (b, e, h, k) permiten apreciar con claridad los diámetros en el rango nanométrico; mientras que las imágenes a 100000x (c, f, i, l) revelan una textura superficial granular característica en todas las muestras tras la calcinación.

Se realizó un análisis de las imágenes de las nanofibras con el fin de determinar la distribución de tamaño del diámetro de las fibras. El análisis se llevó a cabo con una imagen

adquirida a una magnificación de 50,000x. Para obtener la distribución se efectuaron mediciones de manera manual utilizando el software ImageJ. Se realizaron 135 mediciones aleatorias y representativas del diámetro de las fibras de manera aleatoria. Con las mediciones se construyeron los histogramas del diámetro de las fibras para cada muestra, posteriormente, las marcas de clase se ajustaron utilizando una curva gaussiana.

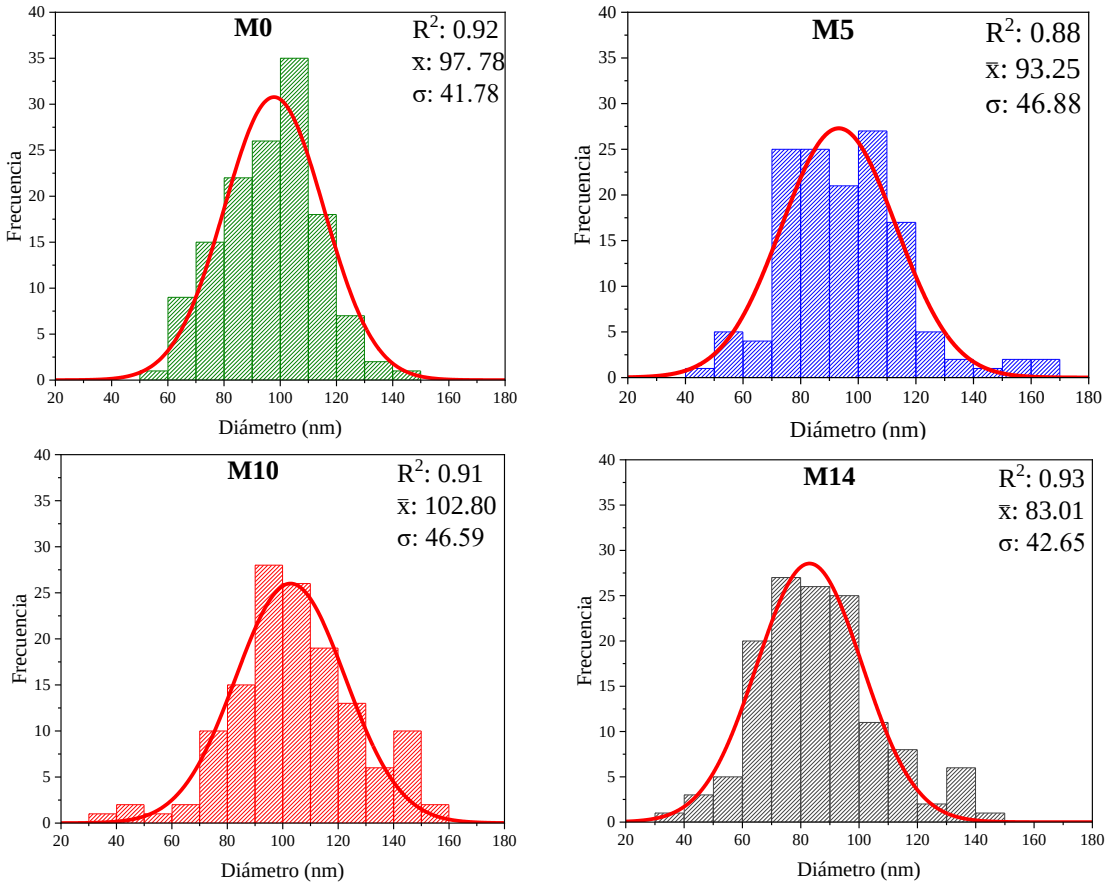


Figura 3.4 Histogramas de distribución de diámetros obtenidos para las muestras M0, M5, M10 y M14.

En la Figura 3.4 muestra los histogramas del tamaño del diámetro obtenidos para las cuatro muestras analizadas. En todos los casos, las distribuciones presentan un ajuste aceptable a un modelo gaussiano, con valores de R^2 entre 0.88 y 0.93. Al comparar las muestras compositas, se observa que M14 presenta el menor diámetro promedio 83 nm, mientras que M10 muestra un valor de 102 nm. La muestra M5 presenta un valor intermedio de 93 nm, situándose entre los dos compositos anteriores. En cuanto a la muestra M0, el diámetro promedio obtenido fue de 98 nm se ubica dentro del intervalo observado para las fibras compositas. La dispersión de tamaño es indicada por la desviación estándar, los valores van de 39 a 46 nm, que conducen a coeficientes variación altos entre 38 y 49%, pero consistente para todas las muestras. En general, las variaciones observas en el diámetro y en la desviación estándar de

las fibras suelen explicarse con base en las características de las disoluciones utilizadas para el electrohilado, como la viscosidad, y a las fluctuaciones dinámicas como el chorro eyectado durante el proceso de electrohilado. Lo anterior sugiere que, dentro del intervalo de concentraciones empleado y las condiciones utilizadas para el electrohilado, la incorporación del precursor del óxido de cobre en la disolución precursora utilizada no modifica de manera apreciable el mecanismo de estiramiento y solidificación de las fibras durante el proceso, preservándose así la morfología fibrosa característica del método después de la calcinación.

3.4 Estructura y microestructura: DRX-P y refinamiento Rietveld

Los difractogramas obtenidos de las muestras calcinadas (M0, M5, 10 y M14) indican la presencia de las fases cristalinas características de los óxidos involucrados (Figura 3.5). En todos los casos se identificaron las reflexiones asociadas a las fases anatasa, rutilo y brookita del TiO_2, además de una señal asociada a la reflexión principal (111), correspondiente a la tenorita (CuO) en las muestras en las cuales se utilizó el acetato de cobre. La identificación de las fases correspondientes se realizó al comparar las posiciones de las reflexiones de los patrones de difracción experimentales de polvos con las entradas de la Crystallography Open Database (COD).

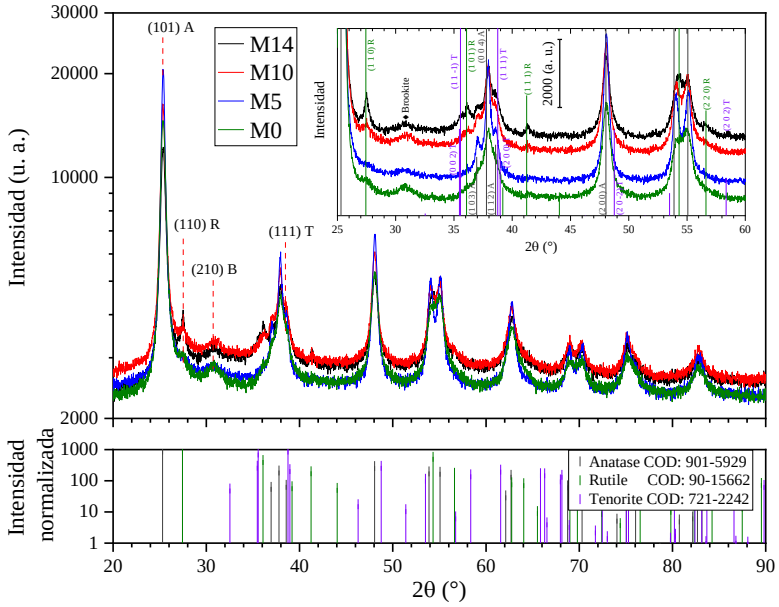


Figura 3.5 Difractogramas en escala semilogarítmica correspondiente a las diferentes muestras de nanofibras obtenidas (M0, M5, M10 y M14). Las fases identificadas se indican con referencias de la COD en la parte de abajo y el recuadro muestra un acercamiento de los patrones de difracción en la región que evidencia la presencia de tenorita y una señal poco intensa correspondiente a la fase brookita (AMCSD 0005160).

El análisis cualitativo inicial evidenció que la intensidad relativa del pico principal de la anatasa, correspondiente al plano (101) es el más intenso en todas las muestras. Esta reflexión

aparece muy solapada o superpuesta con la reflexión (112) de la fase anatasa. La intensidad de las reflexiones (103) y (122) de la anatasa son muy similares y se encuentran alrededor de la reflexión (004) de la misma fase. La presencia del CuO provoca una mayor asimetría en las intensidades de las reflexiones alrededor de la (004) de la fase anatasa.

El análisis estructural de las muestras se realizó mediante refinamiento Rietveld basado en la aproximación de parámetros fundamentales, los ajustes se muestran en la Figura 3.6. Los modelos estructurales utilizados para las distintas fases se tomaron de la Crystallography Open Database (COD) y de la American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Para las fases de TiO_2 se emplearon los modelos correspondientes a anatasa (COD 9015929), rutilo (COD 9015662) y brookita (AMCSD 0005160), mientras que para la tenorita (CuO) se utilizó la entrada COD 7212242. Para más información ver **Anexo B**.

El fondo de los difractogramas fue modelado mediante un polinomio de Lagrange, utilizando el mismo número de coeficientes para todas las muestras, con el fin de mantener la consistencia en el procedimiento de refinamiento. Las muestras sintetizadas con acetato de cobre presentaron una señal asociada con la presencia de material amorfo. En aquellas muestras donde se observó el halo amorfo, además del polinomio de Lagrange, se usó una curva adicional para la correcta descripción del fondo, ver el **Anexo C**. Para la estimación del tamaño de cristalito, se consideró un modelo anisotrópico para la fase mayoritaria, mientras que para las fases minoritarias se asumió un tamaño isotrópico. El ensanchamiento de los picos asociado a microdeformaciones no fue considerado, debido a que los tamaños de cristalito estimados se encuentran en el régimen nanométrico, con valores inferiores a 20 nm, por lo tanto, asumimos que el ensanchamiento de las reflexiones está dominado principalmente por efectos de tamaño. Esta aproximación permite mejorar la precisión en la determinación del tamaño de cristalito.

Para describir la intensidad de las reflexiones, la orientación preferencial sólo fue considerada para la fase anatasa, se utilizaron las funciones de armónicos esféricos de orden cuatro. Para las fases minoritarias no se consideró orientación preferencial. Estos parámetros son considerados dentro del factor de escala para todas las fases y permite la cuantificación de las fases. Es importante mencionar que para la cuantificación de las fases la presencia de material amorfo no fue considerada.

Respecto a las coordenadas cristalográficas de los átomos en las celdas unitarias de las distintas fases, la única posición refinada en todas las muestras fue con respecto a la coordenada z del átomo de oxígeno en el sitio de Wyckoff e, debido a que es la fase mayoritaria en todos los casos y la que más contribuyó al patrón de difracción. Adicionalmente, el parámetro de desplazamiento atómico relacionado con amplitud de la vibración de los átomos en sus posiciones de equilibrio fue considerado isotrópico para todos los casos, parámetro indicado como TDS (Thermal Diffuse Scattering) en BGMN, ver el manual de BGMN [116].

Durante el refinamiento se impusieron límites razonables a algunos parámetros para asegurar la convergencia de los valores de los parámetros a cantidades físicamente aceptables (con sentido físico). Los parámetros de celda pudieron variar hasta un $\pm$1.0% y hasta un $\pm$1.25%

en el caso de la brookita y la tenorita, las coordenadas cristalográficas de los átomos $\pm$0.05, al parámetro TDS se permitió que pudiese variar entre 0.0 y 0.1, los parámetros relacionados con el desplazamiento del cero y con el desplazamiento de la muestra (EPS1 y EPS2, respectivamente) pudieron variar entre -0.01 y 0.01. El parámetro relacionado con la distribución de tamaño, k1, fue fijado en un valor de 0.0 asumiendo una distribución de tamaño ancha. Estas restricciones son impuestas debido a la complejidad de los patrones de difracción, los patrones sugieren la presencia de 3 o 4 fases, además de que las reflexiones son anchas y respecto a las reflexiones asociadas a la tenorita se pueden observar completamente superpuestas con las reflexiones de las fases del TiO_2. Por estas características de los patrones difracción de las muestras no se consideró el factor de ocupación durante el refinamiento, por ejemplo, pata tener en cuenta la posible sustitución de átomos de cobre por titanio en la red del TiO_2 y/o la presencia de vacancias. Lo mencionado anteriormente es muy relevante porque se relaciona estrechamente con la interpretación de los resultados del refinamiento Rietveld. Los principales resultados del ajuste se presentan en la Tabla 3.1. El número parámetros refinados para la muestra M0 fueron 46 y para las muestras M5, M10 y M14 fueron 57, respectivamente.

Los valores de R_{wp}, R_{exp} y χ^2 indican que todos los refinamientos presentan una convergencia adecuada. Los valores de χ^2 se sitúan entre 1.9 y 1.4, lo que sugiere buena confiabilidad de los ajustes y la ausencia de sobreajuste, ver la Tabla 3.1, la incertidumbre en el último dígito de los valores obtenidos se indica entre paréntesis. Aquellos parámetros que llegaron a los límites impuestos no presentan una incertidumbre asociada. Por ejemplo, para la interpretación del volumen de la celda para las distintas fases y su incertidumbre debe de considerarse que dependen del valor los parámetros de celda, de su incertidumbre y de si alcanzaron o no los límites impuestos durante el ajuste.

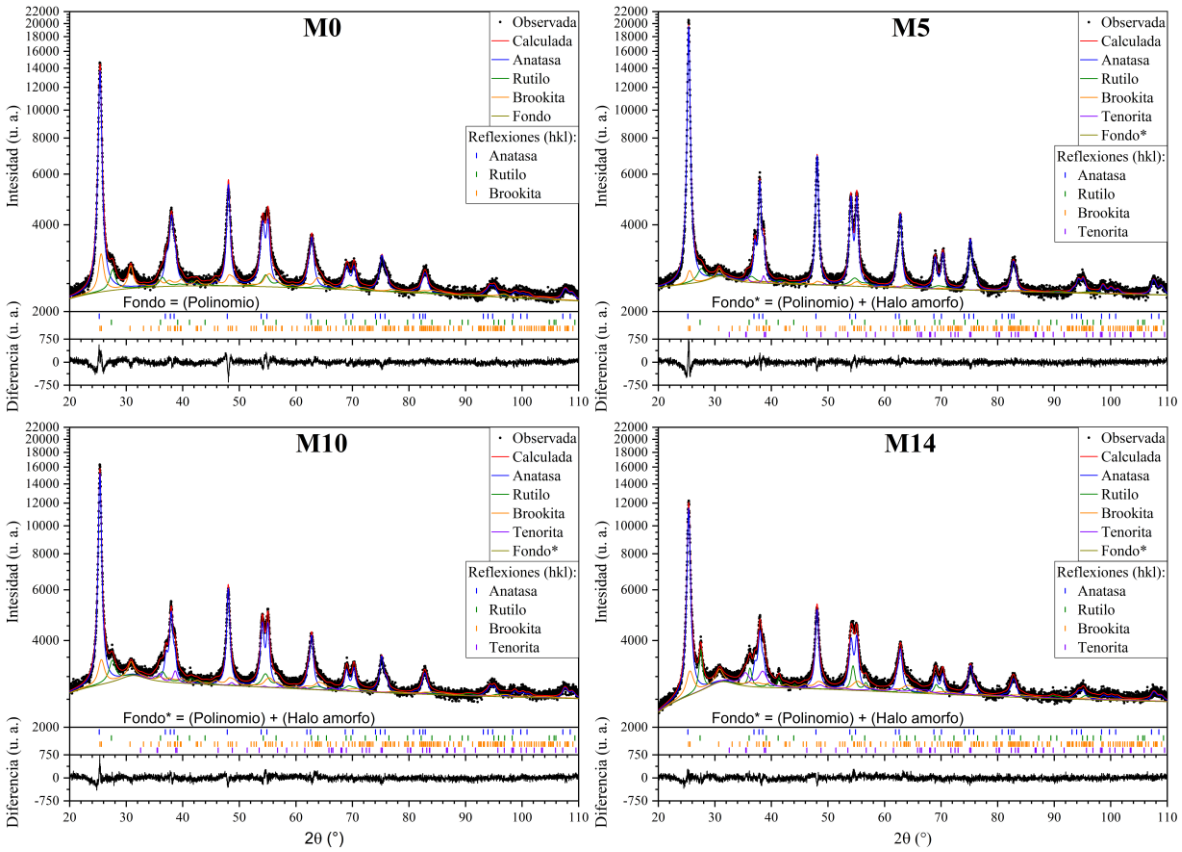


Figura 3.6 Refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de las muestras sintetizadas (calcinadas) mostrados en escala semilogarítmica. En el caso de las muestras que mostraron la presencia de material amorfo (M5, M10 y M14) se indica la curva que describe el fondo, que es resultado de la suma del polinomio de Lagrange y la curva asociada al halo amorfo, para mayor detalle ver el anexo C.

El refinamiento Rietveld confirma que la anatasa es la fase predominante en todas las muestras, con una fracción en peso que presenta una tendencia no monótona. La muestra M0 presenta 75.1(6)% de anatasa, acompañada de brookita, 16.7(6)%, y una fracción menor de rutilo, 8.2(4)%. En contraste, en la muestra M5 la anatasa alcanza su valor máximo, 87.1(7)%, mientras que brookita y rutilo disminuyen a 4.9(7)% y 7.0(6)%, respectivamente, junto con la aparición incipiente de tenorita, 1.0(1)%. A partir de M10 y M14 se observa una reducción progresiva de la fracción de anatasa hasta 72.2(6)% y 64.0(8)%, acompañada de un incremento de brookita y rutilo, así como el incremento sistemático de la fase tenorita, que pasa de 1.0(1)% en M5 a 2.7(2)% en M10 y 7.6(4)% en M14. Es importante mencionar que, al comparar los porcentajes en peso obtenidos con lo esperado nominalmente para el CuO, existe una deficiencia importante de esta fase si asumimos que todo el acetato de cobre utilizado debía de transformase tenorita. Cabe mencionar que los patrones de difracción sugieren la presencia de material amorfo, ver la Figura 3.6 y el **Anexo C**, en este sentido parte del cobre podría encontrarse como parte de material amorfo ya que el halo se presenta sólo en las muestras en las cuales se usó el acetato de cobre monohidratado, M5, M10 y M14. Dados estos resultados, la información relacionada con la fase anatasa será la más precisa,

respecto a los resultados de las fases minoritas serían principalmente cualitativos, debido a que contribuyen significativamente menos a los respectivos patrones de difracción. Una interpretación más precisa del porcentaje presente de la fase tenorita en las muestras M5 y M10 serían ≤ 1.0(1)% y ≤ 2.7(2)%, respectivamente.

Tabla 3.1 Resultados del Refinamiento Rietveld. La incertidumbre en el último dígito de los valores obtenidos se indica entre paréntesis. Las cantidades que no tienen una incertidumbre indicada se debe a que durante el ajuste llegaron al límite superior o inferior del valor permitido de variabilidad, esto para asegurar la convergencia de valores a cantidades físicamente aceptables.

Muestra	Residuos del ajuste Rietveld			Proporción (% en peso)			
	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	Anatasa	Rutilo	Brookita	Tenorita
M0	2.6	1.9	1.9	75.1(6)	8.2(4)	16.7(6)	*
M5	2.2	1.9	1.4	87.1(7)	7.0(6)	4.9(7)	1.0(1)
M10	2.2	1.8	1.5	72.2(6)	10.8(5)	14.3(8)	2.7(2)
M14	2.2	1.8	1.5	64.0(8)	12.3(4)	16.1(9)	7.6(4)

Muestra	Parámetros de Celda (nm)						
	Anatasa		Rutilo		Brookita		
	a	c	A	c	a	b	c
M0	0.3782(2)	0.9466(5)	0.4572(4)	0.2929	0.918(1)	0.540(1)	0.520
M5	0.3791(2)	0.9504(4)	0.4584(5)	0.2929	0.924(3)	0.542(2)	0.520
M10	0.3800(2)	0.9515(4)	0.4599(3)	0.2941(4)	0.922(2)	0.541(1)	0.520
M14	0.3795(3)	0.9504(7)	0.4602(3)	0.2958(2)	0.922(2)	0.542(1)	0.520

Muestra	Parámetros de Celda (nm)				Volumen de Celda (nm^3)			
	Tenorita				Anatasa	Rutilo	Brookita	Tenorita
	a	b	c	β (°)				
M0	*	*	*	*	0.1354(2)	0.0612(1)	0.2579(4)	*
M5	0.469(1)	0.347	0.506	98.9(1)	0.1366(2)	0.0616(2)	0.2604(7)	0.0813(2)
M10	0.474	0.338	0.519	98.6(1)	0.1374(2)	0.0622(1)	0.2595(4)	0.08229(3)
M14	0.474	0.347	0.514(1)	99.3(2)	0.1369(3)	0.0627(1)	0.2596(6)	0.0834(2)

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)					
	Anatasa			Rutilo	Brookita	Tenorita
	[100]	[001]	[101]	Isotrópico	Isotrópico	Isotrópico
M0	14.6(1)	9.7(1)	13.4(1)	6.4(3)	7.9(4)	*
M5	17.8(1)	15.9(2)	17.5(1)	4.7(4)	9(1)	17(4)▫
M10	15.5(1)	12.7(2)	15.0(1)	5.9(3)	6.5(4)	10(1)▫
M14	14.3(1)	11.2(2)	13.7(1)	11.3(3)	5.7(3)	4.8(3)▫

▫ Importante ver la discusión para una correcta interpretación.

Los parámetros de celda refinados para anatasa, rutilo y brookita presentan variaciones con el incremento de la cantidad de acetato de cobre en preparación de las muestras. En particular, el parámetro *a, c* y el volumen de celda de la anatasa muestran un incremento en comparación con la muestra de titania (M0), mientras que rutilo y brookita presentan un comportamiento similar. Los volúmenes de celda calculados muestran una ligera expansión que podría atribuirse a incorporación sustitucional de Cu^{2+} en la red del TiO_2. Lo que también en parte explicaría la menor cantidad de CuO encontrada comparándola con la cantidad nominal esperada. El tamaño del Cu^{2+} es mayor que el del Ti^{4+}, con radios de alrededor de 0.73 Å y 0.64 Å [117], respectivamente. El dopaje sustitucional del Cu^{2+} en el TiO_2 ha sido reportado en diferentes trabajos [117, 118, 119] y el incremento en el volumen de la celda podría explicarse debido al tamaño de los iones; sin embargo, este efecto no es trivial. Si ocurre un dopaje sustitucional del cobre por el titanio debería de formarse vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad. Lo anterior podría permitir un relajamiento de la celda de los enlaces y podría disminuir el efecto del incremento del volumen de la celda o incluso la celda podría contraerse. En la literatura se mencionan tanto la contracción [117] como la expansión [119] de la celda, lo que parece contradictorio, pero podría entenderse de forma muy simplificada, que depende del defecto dominante exceso o déficit de oxígeno en las respectivas fases.

Para la muestra M0, la anatasa presenta tamaños de cristalito de 14.6(1) nm en la dirección [100], 9.7(1) nm en [001] y 13.4(1) nm en [101], lo que evidencia un crecimiento anisotrópico. Es importante señalar que, considerando la resolución de la técnica de DRX-P, diferencias menores a ~1 nm no pueden considerarse significativas incluso hay autores que mencionan que esta incertidumbre es ~2 nm donde usan Rietveld y Williamson-Hall (WH), por lo que la discusión del tamaño de cristalito debe atender únicamente a variaciones claramente superiores a este umbral. En M5 se observa un incremento general del tamaño de cristalito de anatasa, alcanzando valores del orden de 16–18 nm. El tamaño de cristalito de la anatasa en el caso de las muestras M10 y M14 es similar al de la muestra M0. No se observó un efecto claro de la influencia del acetato de cobre en el tamaño resultante del cristalito de la fase anatasa en las muestras obtenidas.

Respecto al tamaño de cristalito de la fase tenorita, aquel que podría tener una interpretación válida es la de la muestra M14 de ~5 nm, mostrando un tamaño nanométrico. En este caso, la contribución de esta fase al patrón de difracción es evidente. Respecto a los tamaños observados para las muestras M5 y M10 son muy imprecisos debido a la menor aportación de información de esta fase al patrón de difracción ya que es una fase que se encuentra en una proporción minorita y de baja cristalinidad. En los difractogramas se observó poca intensidad de los picos, no existe alguna reflexión de la fase tenorita que aparezca evidente y sola en el patrón de difracción (incluso reflexiones de la fase anatasa “opacan” la señal de la fase tenorita). En estos casos sería incorrecto asumir como verdaderos los tamaños calculados por el refinamiento Rietveld. Algo similar ocurre con la interpretación del porcentaje en peso de la fase tenorita en las muestras M5 y M10.

El tamaño de cristalito observado para la fase rutilo es nanométrico, con valores de alrededor de 5 nm para las muestras M0, M5 y M10 y de aproximadamente del doble de tamaño para

la muestra M16. La brookita presentó tamaños de cristalito pequeños con valores del orden de 6 a 9 nm. No se observaron tendencias claras.

Lo anterior sugiere que la presencia de dominios muy pequeños y altamente dispersos para las fases de rutilo, brookita y tenorita. Congruente con el bajo contenido cristalino y su posible localización en regiones interfaciales.

Finalmente, es importante remarcar que el refinamiento Rietveld cuantifica únicamente la fracción cristalina de las muestras. La presencia de fases con tamaños de dominio muy pequeños, así como de regiones estructuralmente desordenadas no es viable. Los difractogramas sugieren la existencia de una fracción amorfa, ver Anexo C. Esto se ve respaldado por el hecho de que el ruido de fondo de los patrones de difracción en las muestras compositas no pudo modelarse adecuadamente mediante un polinomio de Lagrange, requiriéndose la inclusión de una curva para describir el halo de material amorfo. Este material amorfo podría estar asociada a un óxido de cobre y a las interfases CuO–TiO_2 amorfas. Los resultados del refinamiento Rietveld muestran que el sistema TiO_2–CuO presenta un incremento progresivo de la cantidad CuO en las muestras M5, M10 y M14, que es congruente con el uso de una mayor cantidad de acetato de cobre momohidratado. Una fracción significativa del cobre permanece en estados altamente dispersos y/o amorfos, además, otra fracción de probablemente Cu^{2+} se incorporó sustitucionalmente a la red del TiO_2 dado que se observó un incremento general en el tamaño de la celda de las fases del TiO_2 lo explica la discrepancia entre el contenido nominal esperado de CuO y la fracción cristalina de tenorita detectada por DRX-P.

3.5 Estructura: espectroscopia Micro-Raman

La Figura 3.7 muestra un espectro Micro-Raman característico de las muestras de nanofibras compositas CuO–TiO_2 y de TiO_2 calcinadas (Figura 3.7a) y reducidas (Figura 3.7b). En todas las muestras calcinadas se identificaron bandas características de la fase anatasa del TiO_2 en 144, 199, 415, 515 y 647 cm^{-1}, correspondientes a los modos vibracionales E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} + B_{1g} y E_g, respectivamente [120]. La presencia sistemática de estas bandas confirma que la fase cristalina predominante en las muestras antes del tratamiento de reducción es la fase anatasa, en concordancia con los resultados de DRX-P. Además de las bandas de TiO_2, en alguno de los espectros de las muestras compositas se observó una banda de baja intensidad alrededor de 290 cm^{-1}, atribuida al modo vibracional A_{1g} propia del CuO monoclínico [50] la cual se distingue con mayor claridad en las muestras con mayor contenido nominal de cobre, ver la Figura 3.7b. La baja intensidad de esta banda es consistente con la reducida fracción cristalina de tenorita detectada por Rietveld, así como su posible presencia de óxido de cobre disperso o amorfo, lo que limita su contribución al espectro Raman. Como referencia, en el **Anexo D** se muestra un espectro Raman típico de nanofibras de CuO, donde se aprecian de manera más evidente las bandas características de la fase tenorita.

Después del proceso de reducción, los espectros conservan las bandas principales de anatasa, sin embargo, se observan cambios sistemáticos tanto en la posición como el ancho de las

bandas, particularmente en el modo E_g, lo que indica modificaciones en la estructura cristalina de la anatasa.

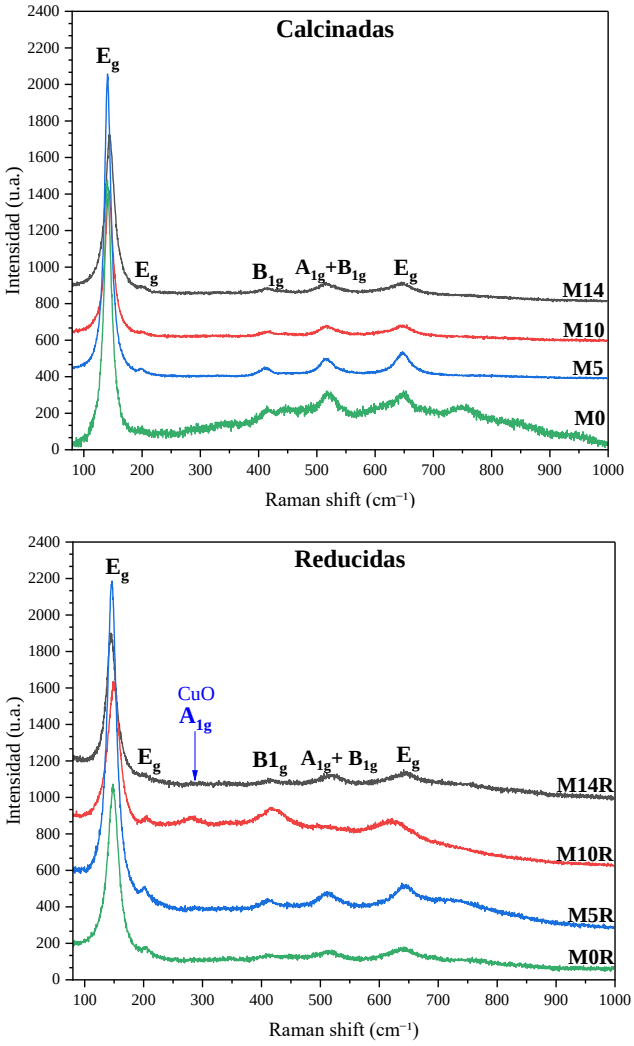


Figura 3.7 Espectros Micro-Raman de las nanofibras compositas: a) muestras calcinadas M0, M5, M10 y M14. Además de las bandas correspondientes a la fase mayoritaria, se observan contribuciones asociadas a otras fases del TiO_2, como la banda alrededor de 750 cm^{-1} atribuida a rutilo; sin embargo, por claridad, únicamente se señalan las bandas correspondientes a la fase predominante. b) muestras reducidas M0R, M5R, M10R y M14R. En ambos casos, los espectros fueron desplazados verticalmente para facilitar su comparación.

Con el fin de profundizar estos cambios, se analizó de manera detallada el modo E_g (~144 cm^{-1}) correspondiente a la fase anatasa. Para cada muestra se obtuvo el valor promedio de la posición y del ancho a mitad de la altura máxima (FWHM, del inglés Full Width at Half Maximum) a partir de 8 mediciones independientes y aleatorias, cuyos resultados se presentan en la Figura 3.8. Adicionalmente, en el Anexo D se muestran algunos espectros donde se evidencian los cambios mencionados.

En las muestras calcinadas (Figura 3.8a), se observa un desplazamiento progresivo del modo E_g hacia números de onda mayores conforme aumenta la concentración nominal de CuO. En particular, la muestra M14 presenta un corrimiento aproximado de 3.8 cm^{-1} respecto a la muestra de referencia M0. Este comportamiento puede asociarse a la presencia de defectos y al dopaje de Cu en la red del TiO_2 fase anatasa [121], en acuerdo con los parámetros y volúmenes de celda obtenidos por Rietveld. De manera consistente, el análisis del FWHM (Figura 3.8b) muestra un incremento gradual del ancho de la banda con el contenido de CuO en las muestras calcinadas. Este ensanchamiento se asocia también al dopaje de Cu y defectos en el TiO_2 fase anatasa [121].

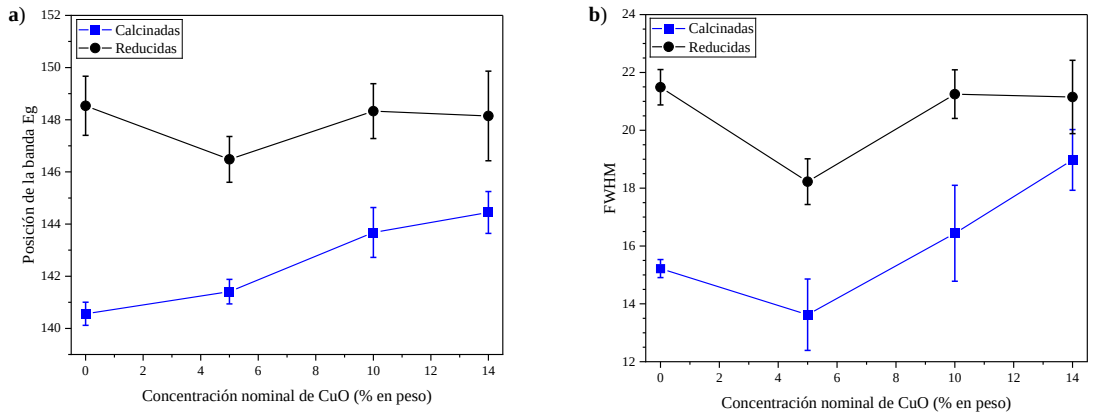


Figura 3.8 a) Posición promedio del modo Raman más intenso de la fase anatasa en función de la concentración nominal de CuO, comparando las muestras calcinadas (línea azul) y reducidas (línea negra). b) Promedio del ancho a mitad de altura máxima (FWHM) para ambas condiciones —calcinadas y reducidas— en relación con la concentración nominal de CuO.

Al comparar las muestras calcinadas y reducidas, se observa que en todos los casos el modo E_g se desplaza hacia números de onda mayores tras la reducción (Figura 3.8). Este corrimiento es un indicador de la formación de vacancias de oxígeno (V_0) y de especies Ti^{3+}, defectos característicos del TiO_2 parcialmente reducido [83]. La generación de estos defectos induce distorsiones en los enlaces O–Ti–O y rompe la periodicidad local de la red. De manera congruente, el FWHM del modo E_g aumenta de manera significativa después de la reducción en todas las muestras (Figura 3.8b). Este ensanchamiento refleja un incremento en la densidad de defectos, en acuerdo con lo reportado para sistemas $TiO_{(2-x)}$ obtenidos bajo condiciones reductoras, donde la acumulación de vacancias de oxígeno y la presencia de defectos conducen a un mayor confinamiento fonónico. Los defectos provocan cambios en la frecuencia y el ancho de bandas en Raman, debido al acortamiento de la longitud de correlación de los fonones. Dado que tanto el tamaño de cristalito como el defecto limitan la correlación espacial de los fonones, resulta difícil distinguir los efectos puros del tamaño en los espectros Raman de los efectos del defecto. Si la densidad del defecto es demasiado alta, la longitud de correlación de los fonones es mucho menor que el tamaño de partícula

(cristalito); por lo tanto, es la densidad del defecto, y no el tamaño de grano, lo que determina principalmente el cambio espectral Raman [122]. Y esto último sería lo más probable que ocurre en las muestras después del proceso de reducción la generación de gran cantidad de defectos.

En conjunto, los resultados Micro-Raman y DRX-P confirman que el incremento del acetato de cobre monohidratado en la síntesis de las muestras y el tratamiento de reducción influyen de manera significativa en la estructura y microestructura de la anatasa y en general de las muestras.

3.6 Propiedades ópticas en la región UV-Vis (DRS)

La Figura 3.9 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las nanofibras de TiO_2 (M0) y de las compositas de CuO—TiO_2 (M5-M14): a) muestras calcinadas y (b) muestras reducidas, así como la función de Kubelka–Munk, F(R), correspondiente a dichos espectros para (c) las muestras calcinadas y (d) las reducidas, calculada en el intervalo de 200 a 800 nm.

En las muestras calcinadas (Fig. 3.9a y 3.9c), todas presentan una absorción intensa en la región ultravioleta (< 400 nm), característica del TiO_2 y asociada a transiciones interbanda desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este comportamiento es consistente con la presencia predominante de la fase anatasa, cuyo borde de absorción se localiza típicamente entre 380 y 400 nm y cuya energía de banda prohibida se reporta alrededor de 3.2 eV [13]. La muestra M0 muestra una caída abrupta de F(R) al aproximarse al visible, confirmando su limitada absorción en esta región, como es ampliamente reportado para este semiconductor. En contraste, las nanofibras compuestas M5, M10 y M14 exhiben una absorción significativa en la región visible, evidenciada por valores elevados de F(R) entre 400 y 800 nm. Este incremento se atribuye a la incorporación de óxidos de cobre en la matriz de TiO_2. El CuO monoclínico es un semiconductor de banda prohibida estrecha (≈1.2–1.5 eV), lo que favorece su absorción en el visible e infrarrojo cercano; aunque el límite espectral de la medición se restringe a 800 nm, su contribución se manifiesta como una cola de absorción hacia longitudes de onda mayores [123]; además, la región mencionada se puede observar en los espectros de reflectancia difusa.

En la región visible, la intensidad de F(R) sigue claramente la tendencia M14 > M10 > M5 > M0, lo cual se correlaciona directamente con la concentración nominal de cobre en las muestras (14, 10 y 5%, respectivamente). Este comportamiento indica que el aumento del contenido cúprico incrementa la absorbancia en la región visible del espectro electromagnético de las nanofibras, sugiriendo una mayor densidad de estados electrónicos comparada con el TiO_2. Además, sugiere la formación de heterouniones CuO/TiO_2, debido al cambio en la pendiente cerca del borde de absorción en los espectros de la función de reemisión de las muestras compositas. Estas heteroestructuras pueden introducir niveles energéticos intermedios dentro de la banda prohibida del TiO_2 o facilitar transiciones ópticas indirectas, como ha sido reportado previamente para sistemas CuO/TiO_2 y Cu_2O/TiO_2 [124].

Después del tratamiento de reducción aluminotérmica en alto vacío, los espectros de reflectancia (Fig. 3.9b) y las curvas F(R) correspondientes (Fig. 3.9d) muestran cambios evidentes en el comportamiento óptico. En particular, se observa un aumento general de la absorción en la región UV para todas las muestras reducidas respecto a sus contrapartes calcinadas, así como una modificación en la pendiente y en la intensidad de F(R) hacia la región visible. Este efecto es más notorio en las muestras compuestas, especialmente en M10 y M14. Estos cambios se atribuyen al proceso de reducción ya que este induce la formación de vacancias de oxígeno y defectos superficiales en el TiO_2, los cuales actúan como centros electrónicos localizados capaces de promover transiciones sub-banda prohibida. La presencia de estos defectos se refleja en el incremento sostenido de F(R) en la región visible, fenómeno que ha sido ampliamente documentado en TiO_2 reducido y en compositos titania—óxido de cobre [124].

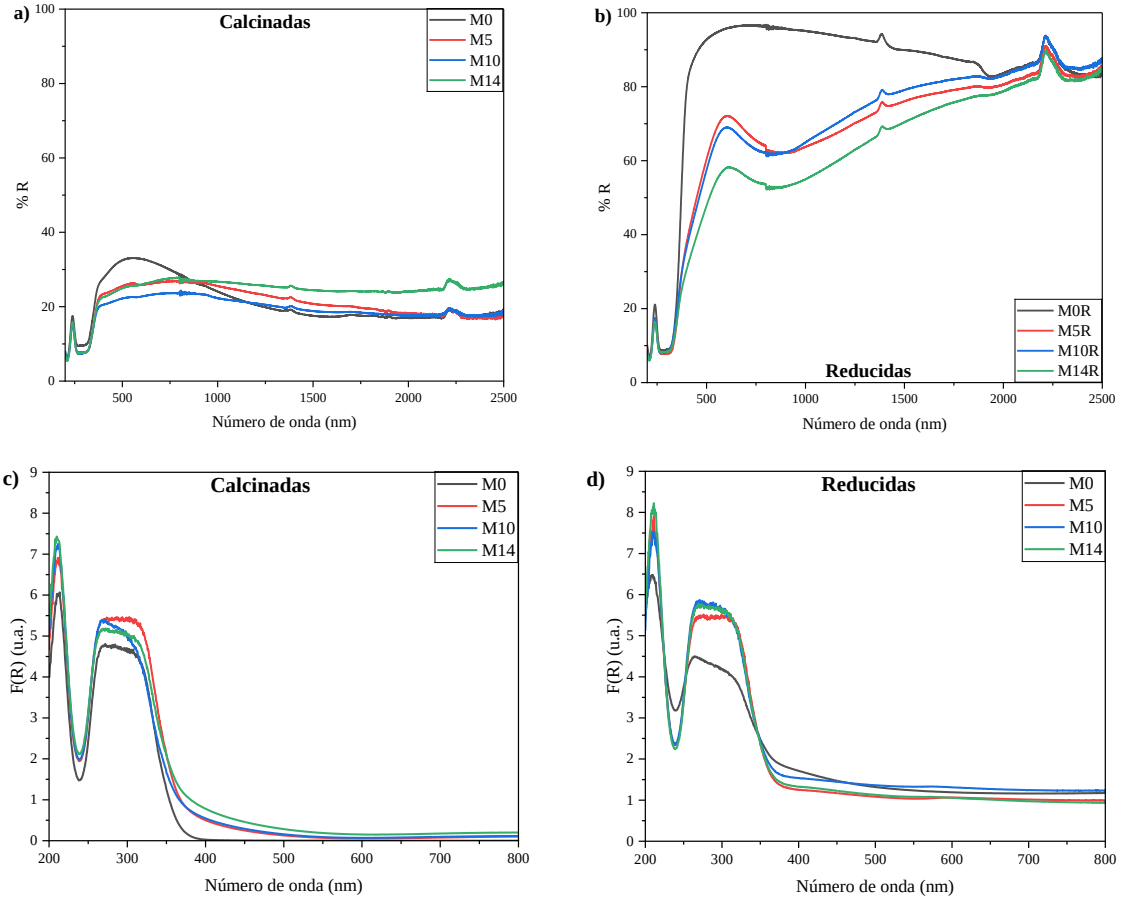


Figura 3. 9 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis-NIR de las nanofibras a) calcinadas (M0, M5, M10 Y M14) y b) reducidas (M0R, M5R, M10R Y M14R). Función de Kubelka-Munk en las regiones UV-Vis para muestras calcinadas (c) y reducidas (d).

Una estimación aproximada de la energía de banda prohibida (E_g) no fie realizada, debido a la presencia de múltiples fases cristalinas y material amorfo en las muestras no fue realizada.

Bajo estas condiciones, no se obtendría una determinación precisa del valor de E_g y su interpretación resultaría compleja. Finalmente, tanto en las muestras calcinadas como en las reducidas, las nanofibras compuestas mantienen una absorción superior a la del TiO_2 puro en todo el intervalo UV–Vis analizado. Esto confirma la efectividad del óxido de cobre para extender la respuesta óptica del sistema hacia la región visible [13].

3.7 Información Química: SB-ATR/FTIR (región de 4000 a 650 cm^{-1})

En esta sección se presentan y discuten los espectros infrarrojos obtenidos mediante SB-ATR/FTIR. Las Figuras 3.10 muestra los espectros correspondientes a los precursores utilizados en el proceso de electrohilado coaxial y de las muestras sin calcinar, calcinadas (M0, M5, M10 y M14) y reducidas (M0R, M5R, M10R, M15R). Esta comparación directa permite comprender las etapas de degradación de los compuestos orgánicos utilizados, la formación de óxidos metálicos y cambios asociados al proceso de reducción.

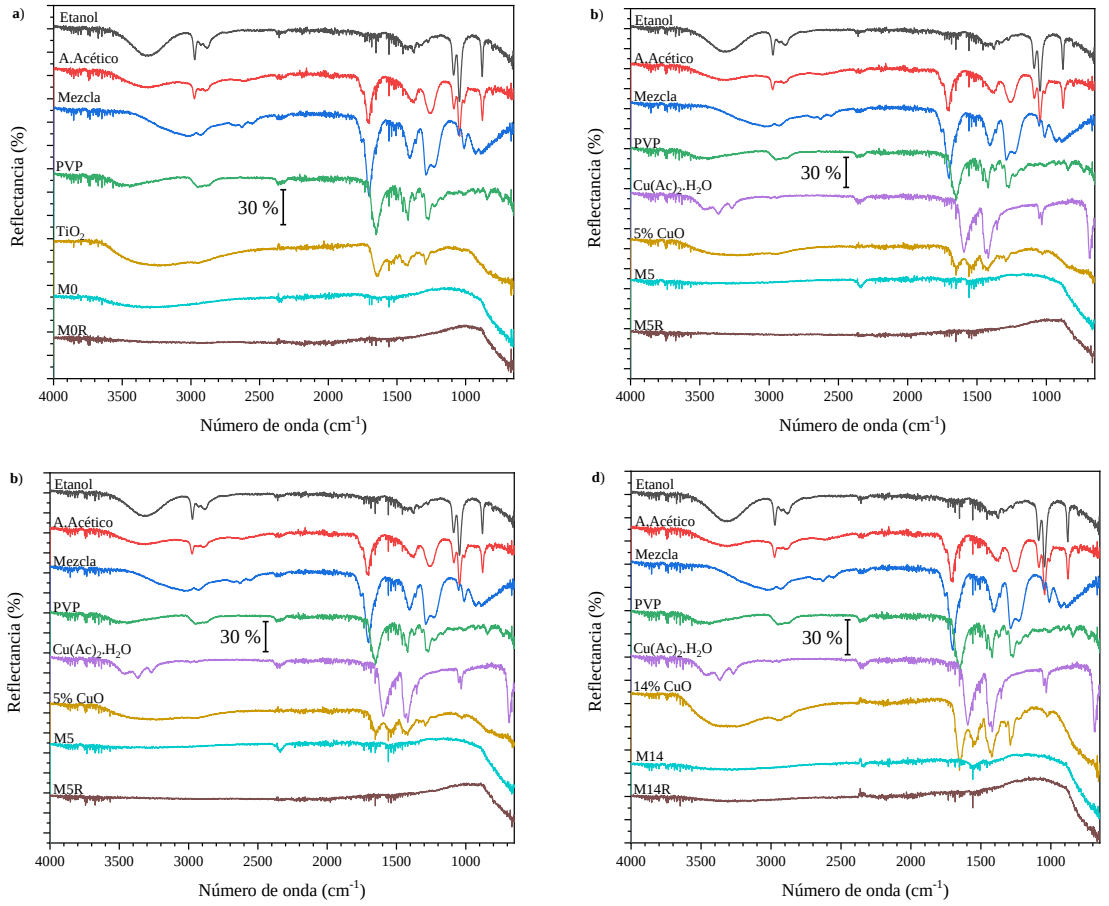


Figura 3. 10 Espectros ATR-FTIR de los precursores orgánicos utilizados en la síntesis y de las muestras estudiadas M0, M5 (5% CuO), M10 (10 % CuO) y M14 (14% CuO), registrados en el intervalo de 4000–650 cm^{-1}. Los espectros permiten identificar la eliminación de los grupos funcionales orgánicos tras la calcinación y reducción aluminotérmica.

La Tabla 3.2 muestra la asignación de bandas características observadas en los espectros de los reactivos utilizados durante la síntesis: etanol, ácido acético, mezcla etanol-ácido acético, PVP y acetato de cobre monohidratado.

Tabla 3.2 Bandas características identificadas mediante ATR-FTIR en los precursores.

Compuesto	**Número de onda (cm^{-1})**	**Vibración asignada**	**Grupo funcional / enlace**
PVP [125]	2949	ν(C–H) simétrica	Enlaces C–H
	2871	ν(C–H) asimétrica	Enlaces C–H
	1652	ν(C=O)	Carbonilo del anillo pirrolidona
	1418	δ(C–H_2)	Flexión de metileno
	1269	ν(C–N)	Tensión del enlace C–N
	1020	ν(C–N)	Esqueleto C–N
	843	Respiración del anillo	Anillo de pirrolidona
Ácido acético [126, 127]	2500–3300	ν(O–H)	Ácido carboxílico / humedad
	1709	ν(C=O)	Carbonilo
	1386	δ(CH_3)	Deformación
	1258	ν(C–O)	Estiramiento
	1044	ν(C–C)	Esqueleto
	877	ν(C–H)	Deformación
Etanol [126], [127]	3200–3550	ν(O–H)	Alcohol
	2972–2882	ν(C–H)	Estiramientos alifáticos
	1374	δ(CH_3)	Deformación
	1086	ν(C–O)	Estiramiento
	1045	ν(C–C)	Esqueleto
	879	ν(C–H)	Deformación
Mezcla Etanol–Ácido acético [126, 127]	2500–3300	ν(O–H)	Ácido carboxílico
	1700	ν(C=O)	Carbonilo

	1404	$\delta(CH_3)$	Deformación
	1289	$\nu(C–O)$	Estiramiento
	927–874	$\delta(C–H)$	Deformación
$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$	3600–3000	$\nu(O–H)$	Agua de hidratación
	2359	$\nu(CO_2)$	CO_2 atmosférico
	1595	$\nu_{as}(COO^-)$	Estiramiento asimétrico
	1420	$\delta(C–H_2) / \nu_s(COO^-)$	Región del acetato
	1032	N (C–C / C–O)	Esqueleto
	685	$\nu(Cu–O)$	Enlace metal–oxígeno
H_2O	1635	$\delta(O–H)$	Agua fisisorbida
M–OH	2700–3700	$\nu(M–OH)$	Grupos hidroxilo superficiales de óxidos metálicos

Donde (s) = simétrica, (as) = asimétrica, ν = estiramiento, δ = flexión/deformación, M–O = enlace metal-oxígeno) [127].

Estos valores coinciden con lo reportado en la literatura para PVP, alcoholes, ácidos carboxílicos y acetatos metálicos, lo que confirma la correcta identificación de los reactivos previos al electrohilado. En particular, la banda del carbonilo del PVP en ~1650 cm^{-1}, las señales del acetato en 1595–1420 cm^{-1} y la banda ancha O–H en 2500–3300 cm^{-1} son marcadores útiles para los cambios durante las diferentes etapas, la calcinación y el proceso de reducción.

Respecto a las muestras previas a la calcinación correspondientes a M0, M5, M10 y M14presentan claramente:

- Las bandas características del PVP: 2949 y 2871 cm^{-1} (C–H), 1652 cm^{-1} (C=O), 1269 y 1020 cm^{-1} (C–N), 843 cm^{-1} (anillo pirrolidona).
- Señales de menor intensidad asociadas al ácido acético y el etanol, principalmente las bandas O–H anchas entre 2500–3500 cm^{-1}, vibraciones C–O entre 1200–1000 cm^{-1} y bandas carbonilo en torno a 1700 cm^{-1}.
- Para las muestras con el precursor del óxido de cobre, aparecen también las bandas del anión acetato del $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ en 1595–1420 cm^{-1}, indicando que el precursor metálico permanece en las fibras después del electrohilado.

Por lo tanto, en esta etapa, el espectro es dominado por bandas relacionadas a los compuestos orgánicos, lo cual es consistente con la presencia del polímero (PVP) y de los solventes evaporados parcialmente durante el proceso de electrohilado. Trabajos previos han reportado

comportamientos análogos en fibras PVP-óxidos no calcinadas, donde las señales del polímero y de los precursores orgánicos permanecen después del electrohilado [128].

Para las muestras calcinadas, se identificaron los siguientes tres cambios notorios:

- Desaparición casi total de las bandas asociadas a los compuestos orgánicos: Las vibraciones C–H (2950–2870 cm^{-1}), C=O (1650 cm^{-1}), C–N (1269–1020 cm^{-1}) y la banda del anillo del PVP (~843 cm^{-1}) disminuyen drásticamente (desaparecen). Esto confirma, la descomposición térmica del PVP, la eliminación de solventes residuales y la descomposición del acetato de cobre, tal como se ha documentado en estudios de calcinación de nanofibras PVP-metal [128].
- Aparición de bandas propias de óxidos metálicos: En la región 1000–650 cm^{-1}, se observa una banda amplia con cambios de pendiente que pueden relacionarse con vibraciones M–O y M–O–M. Según la literatura, estas bandas corresponden a: Cu–O y Cu–O–Cu para CuO/Cu_2O (600–750 cm^{-1}) y Ti–O–Ti en TiO_2 anatasa o rutilo (~650–500 cm^{-1}), aunque el límite de medición es 650 cm^{-1}. La aparición de estas bandas sugiere la formación de fases inorgánicas después del tratamiento térmico (calcinación) lo que es congruente con DRX donde se confirmó la presencia de fases cristalinas de los óxidos.
- Efecto de la concentración de cobre: Las muestras M5, M10 y M14 tienen diferentes composiciones, en los espectros se observa que, En M14, la banda M–O es ligeramente más intensa, congruente con mayor contenido de óxido de cobre. En M5, la banda es más tenue, consistente con la menor concentración de óxido de cobre [129].

El efecto de la reducción aluminotérmica puede observarse en los espectros de las muestras reducidas (M0R, M5R, M10R y M14R). Se observa un leve ensanchamiento en la región menor a 900 cm^{-1}, atribuible a distorsiones locales en los enlaces Ti–O generadas por la formación de vacancias de oxígeno, ampliamente reportadas en materiales sometidos a atmósferas reductoras [12]. Desplazamientos sutiles en las bandas asociadas a Cu–O, coherentes con la reducción parcial de $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$, proceso también observado en óxidos mixtos tratados térmicamente en atmósferas pobres en oxígeno [130].

Otro cambio importante es una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a agua fisisorbida (1635 cm^{-1}) y de la banda ancha debida a los modos de estiramiento de los grupos hidroxilo superficiales de los óxidos metálicos (2700–3700 cm^{-1}), lo que indica una disminución de la afinidad de la superficie por el agua en las muestras reducidas, ver la Figura 3.11, donde se compara las muestras calcinadas y reducidas.

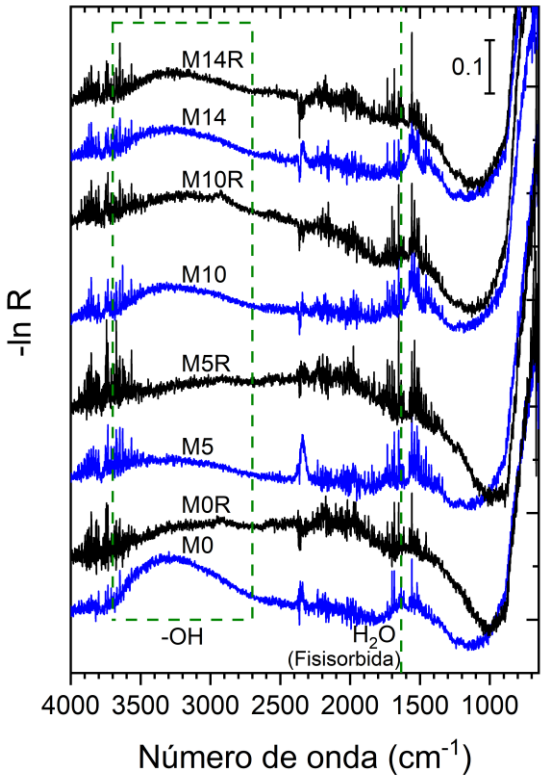


Figura 3. 11 Espectros de infrarrojo de los materiales estudiados: antes y después del proceso de reducción.

3.8 Química superficial: DRS-NIR (región de 1700 a 2200 nm)

La región del cercano infrarrojo (NIR) de 1700 a 2500 nm, proporciona información sobre la interacción del agua con la superficie del TiO_2 y, en este caso, también de las muestras compositas. En la región mencionada aparece una banda ancha asociada a la convolución de diferentes bandas que son sobretonos de modos de vibración combinados de flexión y estiramiento de moléculas de agua en la superficie del TiO_2. Los componentes S_0, S_1, S_2 y S_n [131, 132] se asignan a diferentes estados de enlace por hidrógeno entre moléculas de agua en la superficie del TiO_2 (Figura 3.12) y se describen a continuación:

- S_0 (≈1884 nm, 5308cm^{-1}): modo asociado a moléculas de agua adsorbidas que actúan solo como aceptores de puentes de hidrógeno, formando la capa más externa de la multicapa superficial de H_2O que es llamada “agua libre”.
- S_1 (≈1928 nm, 5186cm^{-1}): asignada a la presencia de moléculas de agua donde uno de los grupos –OH participa como donador de un puente de hidrógeno.
- S_2 (≈1989 nm, 5028cm^{-1}): modo relacionado con moléculas de agua en las que ambos grupos hidroxilo participan en puentes de hidrógeno activos.
- S_n (≈2066 nm, 4840cm^{-1}): agua altamente polimerizada, con múltiples interacciones activas y pasivas, formando cadenas extendidas de H_2O (“hydrogen-bonded water”).

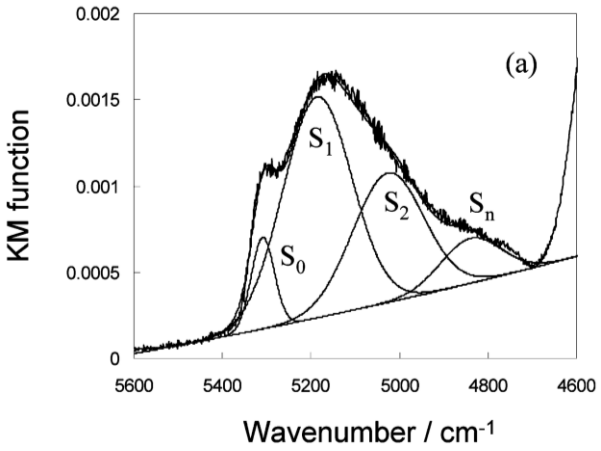


Figura 3. 12 Espectro deconvolucionado de las bandas de combinación de moléculas de H_2O adsorbidas sobre superficies de TiO2 [133].

Al comparar los espectros del NIR de las nanofibras de TiO_2 (M0) (Figura 3.13) con lo reportado en l literatura, se observó que la superficie de las nanofibras mantiene afinidad por el agua mostrando un comportamiento comparable al TiO_2 P25 sin reducir [83].

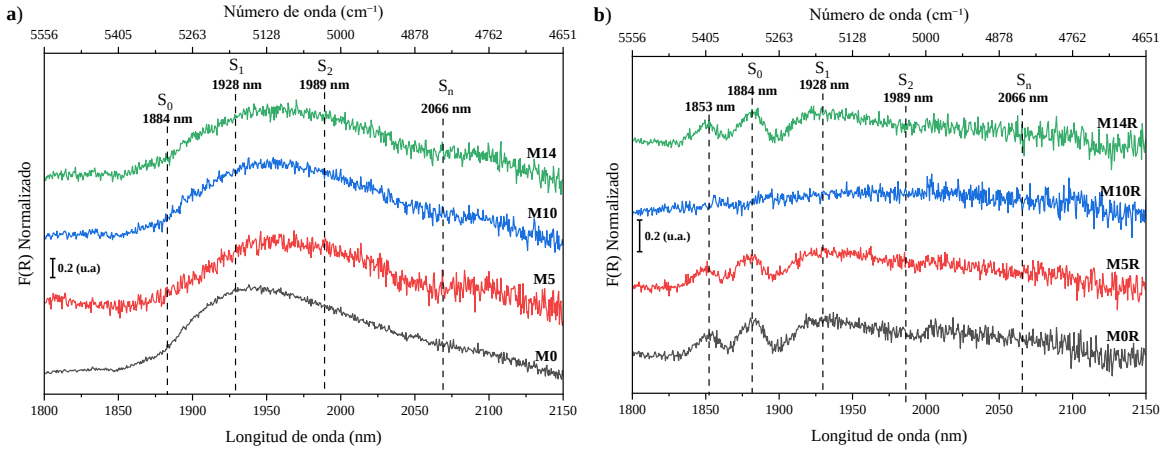


Figura 3. 13 Espectros de infrarrojo cercano normalizados de muestras a) calcinadas y b) reducidas en la región que proporciona información sobre la interacción de la superficie con moléculas de agua fisisorbidas.

Después de la reducción, Figura 3.13b, estas bandas disminuyen de forma notable en todas las muestras, reproduciendo el comportamiento reportado en TiO_2 reducido ("blue titania"), donde la eliminación parcial de grupos –OH y la formación de centros Ti^{3+} reduce la cantidad de agua fisisorbida [83]. Las bandas centradas en 1928, 1989 y 2066 nm disminuyen notablemente su intensidad en comparación con las muestras calcinadas. Esta disminución

indica: pérdida de hidrofilicidad superficial, disminución en la cantidad de agua fisisorbida, debida probablemente a una reducción en la cantidad de grupos –OH disponibles, y a la generación de defectos como Ti^{3+} en conjunto con las vacancias de oxígeno, propios del proceso de reducción.

Adicionalmente, la aparición de una banda cercana a 1853 nm en los materiales parcialmente reducidos sugiere la formación de nuevo estado defectivo superficial. La atenuación de las contribuciones S_2 y S_n y su transformación en una cola extendida hacia 2150 nm reflejan una disminución del tamaño de los clústers de agua adsorbidos, lo que implica una menor afinidad superficial hacia el agua en las muestras reducidas.

En conjunto, estos resultados confirman que la reducción homogeniza la superficie de las nanofibras y disminuye su hidrofilicidad, independientemente del contenido inicial de cobre, lo que es consistente con la conversión parcial de CuO y TiO_2 hacia especies reducidas y la generación de defectos superficiales.

3.9 Química superficial: ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto se empleó como una técnica complementaria para evaluar los cambios en la hidrofilicidad superficial de las nanofibras después del tratamiento reductor aluminotérmico. Es bien conocido que procesos reductores controlados en óxidos de titanio inducen la formación de vacancias de oxígeno y especies Ti^{3+}, las cuales modifican la densidad de grupos hidroxilo superficiales y, en consecuencia, la energía superficial del material [12, 84]. Dado que estas variaciones afectan directamente la interacción del material con el agua, el ángulo de contacto constituye una herramienta adecuada para correlacionar la química superficial con el comportamiento macroscópico de hidrofilicidad.

Es importante señalar que las mediciones solo pudieron realizarse en las muestras reducidas. En las nanofibras calcinadas, al depositar la gota de agua, esta se esparcía instantáneamente sobre toda la superficie, absorbiéndose. Ello impidió la formación de una gota y, por tanto, la medición del ángulo de contacto. Este fenómeno indica que las muestras calcinadas presentan una marcada hidrofilicidad, atribuible a la abundancia de grupos –OH superficiales presentes en el TiO_2, lo cual concuerda con lo reportado [134]. En contraste, las muestras reducidas mostraron una superficie con menor afinidad por el agua, permitiendo formar gotas bien definidas y, por ende, permitió la realización de las mediciones.

Las mediciones se realizaron utilizando el sistema mencionado en la sección de la metodología y caracterización experimental. Se depositó una gota de agua de ~10 µL sobre esteras de nanofibras previamente aplanadas (prensadas ligeramente), con la intención obtener superficies con la menor irregularidad posible, ver la Figura 3.14.

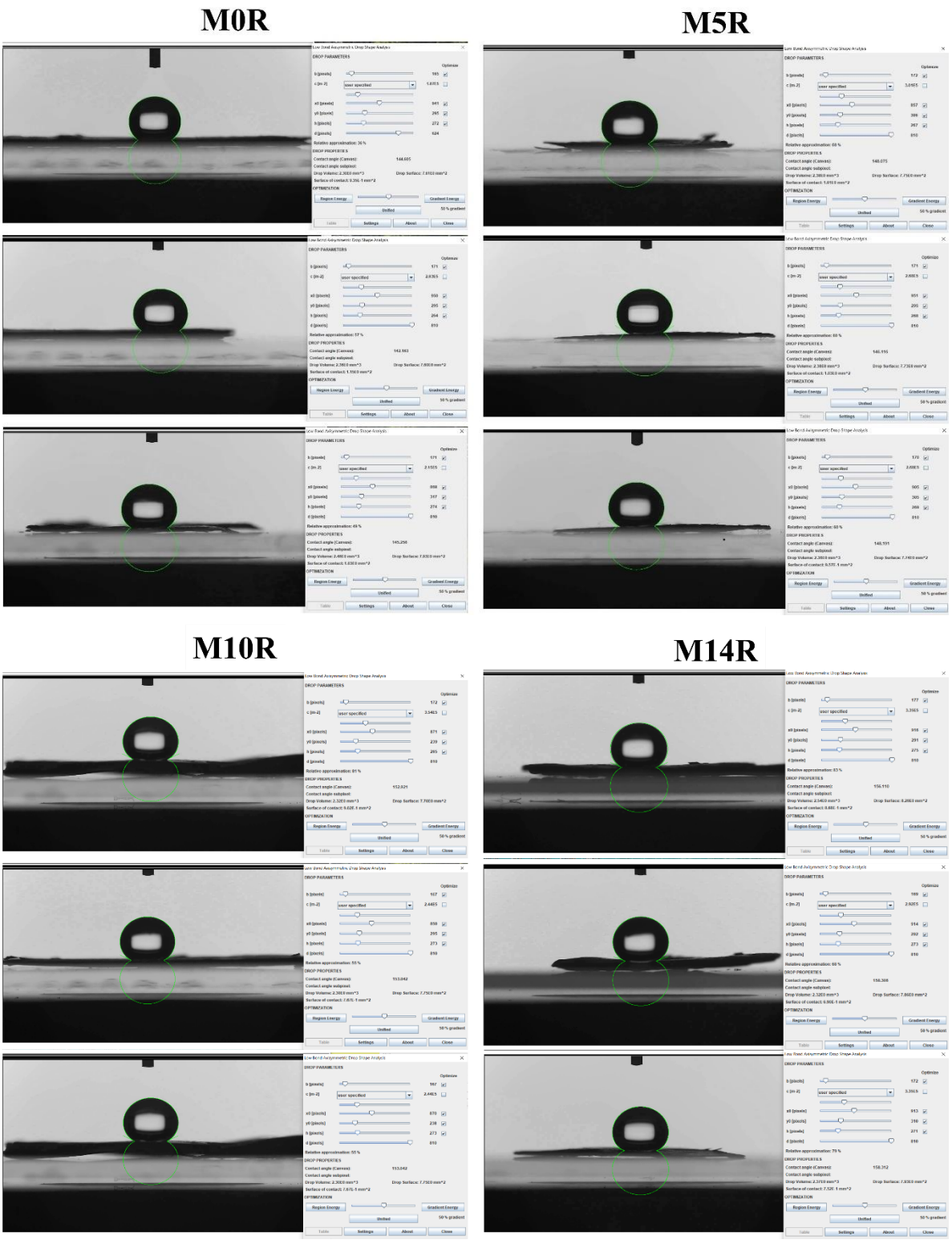


Figura 3. 14 Imágenes de las mediciones del ángulo de contacto para las muestras M0R, M5R, M10R Y M14R después del proceso de reducción aluminotérmica en alto vacío.

La medición del ángulo de contacto fue realizada en tres puntos distintos con el fin de garantizar representatividad y reducir el sesgo asociado a heterogeneidades propias de las esteras electrohiladas, ver Tabla 3.3. Esta técnica permite relacionar de manera directa la respuesta macroscópica de hidrofilicidad con las modificaciones químicas observadas previamente mediante SB-ATR/FTIR y DRS-NIR, completando la información morfológica, estructural y óptica de las muestras.

Tabla 3.3 Mediciones del ángulo de contacto.

Muestra	Medición 1 (°)	Medición 2 (°)	Medición 3 (°)	Promedio (°)	Desviación Estándar
M0R	145.2	144.6	142.1	143.9	1.5
M5R	148.2	148.0	146.2	147.3	1.1
M10R	153.0	153.0	152.9	152.9	0.1
M14R	156.1	158.3	158.1	157.5	1.2

En la Figura 3.14 se muestran las mediciones del ángulo de contacto realizadas para las muestras reducidas. En primer lugar, la muestra M0R (TiO_2) presenta menor ángulo de contacto promedio (143.9°), con una desviación estándar de 1.5°, lo que indica una superficie hidrofóbica, pero con una afinidad relativamente mayor por el agua en comparación con las muestras que contienen cobre. Este comportamiento es coherente con la naturaleza polar del TiO_2 y su tendencia a conservar sitios hidroxilados incluso bajo condiciones de reducción [135]; incluso, en las muestras reducidas no desaparecieron completamente las bandas asociadas a grupos hidroxilo con fue mostrado en los espectros de infrarrojo.

Por su parte, las muestras compositas M5R, M10R y M14R muestran un incremento progresivo en el ángulo de contacto promedio conforme aumenta el contenido de óxido de cobre. La muestra M5R presenta un valor promedio de 147.3 ± 1.1°, mientras que la muestra M10R alcanza un ángulo de 152.9° sin dispersión apreciable entre mediciones (± 0.1°), lo que sugiere una superficie más homogénea en términos de hidrofilicidad. Finalmente, la muestra M14R exhibe el mayor ángulo de contacto promedio (157.5 ± 1.2°), indicando la mayor hidrofobicidad dentro del conjunto analizado.

La baja desviación estándar observada en todas las muestras confirma la consistencia de las mediciones y sugiere una distribución relativamente uniforme de las características superficiales evaluadas. El incremento en la hidrofobicidad en las muestras con mayor contenido de cobre se asocia a una menor densidad de grupos -OH superficiales, lo que reduce la interacción con el agua, inducida por el tratamiento reductor. Esto sugiere que el óxido de cobre no necesariamente está completamente rodeado por titania, a pesar del uso del electrohilado coaxial en la síntesis; sino que es posible que una fracción del CuO formado quedase expuesto en superficie. Por lo tanto, se tiene la posibilidad de que durante el proceso de electrohilado se mezclasen las disoluciones precursoras de ambos óxidos y/o que después de la calcinación, al descomponerse los precursores y los compuestos orgánicos, para dar

paso a la obtención de materiales cristalinos y la generación de porosidad en las fibras se obtuviese óxidos de cobre en superficie. Otra consideración importante es la manera en la que se vería influida la perdida de oxígeno en las fases de TiO_2, principalmente anatasa, después del proceso de reducción. En este caso, las muestras con mayor contenido de cobre ya sea como dopante, óxido y/o material amorfo presentan una mayor hidrofobicidad.

En conjunto, los resultados de ángulo de contacto evidencian la influencia del tratamiento de reducción y de la incorporación de cobre en la modificación de la química superficial de las nanofibras. Estos hallazgos completan de manera consistente los análisis estructurales y espectroscópicos previos, permitiendo establecer una relación directa entre las modificaciones químicas superficiales y el comportamiento macroscópico de hidrofilicidad.

Conclusiones

En este trabajo se logró la síntesis exitosa de nanofibras de TiO_2 y nanofibras compositas CuO–TiO_2 mediante electrohilado coaxial, seguidas de un tratamiento térmico de calcinación y una modificación superficial por reducción aluminotérmica en alto vacío. Cabe mencionar que con las técnicas de caracterización utilizadas no fue posible esclarecer si las nanofibras obtenidas son del tipo núcleo-corteza con óxidos de cobre como núcleo y óxidos de titanio como corteza, el uso de técnicas adicionales permitiría profundizar en este sentido.

El análisis morfológico por MEB confirmó que todas las muestras presentan fibras con diámetros nanométricos, aproximadamente de entre 80 y 100 nm, con distribuciones aproximadamente gaussianas y texturas superficiales granulares. Esto sugiere que las condiciones experimentales usadas en el proceso de electrohilado, especialmente el intervalo de concentración del precursor cúprico utilizado en la disolución interna, no alteraron significativamente el proceso de estiramiento y solidificación del chorro y por lo tanto no alteró el mecanismo de formación de las fibras ni su morfología.

Desde el punto de vista estructural, los resultados de DRX-P y del refinamiento Rietveld mostraron que la anatasa es la fase predominante del TiO_2 en todas las muestras, incluso tras la incorporación del precursor cúprico. Se observó que conforme aumentó la cantidad de precursor cúprico aumentó el contenido de CuO cristalino. Los cambios en el volumen de la celda del TiO_2 fase anatasa sugieren un dopaje sustitucional de Cu en la red cristalina. Además, el estudio del patrón de difracción de las muestras compositas sugirió la presencia de material amorfo indicado por un halo en los difractogramas. Lo anterior mostró que el cobre se encuentra en diferentes estados en las fibras: dopando sustitucionalmente, como material cristalino en fase tenorita de tamaño nanométrico y bien disperso, así como en material amorfo. Ello explicó la diferencia entre la cantidad nominal de CuO cristalino esperado en las muestras del 5, 10 y 14% con lo encontrado de $\leq 1.0\%$ y $\leq 2.7\%$ y ~7.6%, respectivamente. Adicionalmente, el tamaño de cristalito observado en todas las fases cristalinas presentes fue nanométrico, menor a 20 nanómetros.

El análisis por espectroscopía Micro-Raman proporcionó información adicional, el desplazamiento y ensanchamiento progresivo del modo de vibración Eg a ~144 cm^{-1} de la fase anatasa con el aumento del contenido de cobre lo que sugiere la presencia e incremento de defectos en las muestras calcinadas y, además, un incremento de defectos debido al proceso de reducción. Defectos de diferente naturaleza, el primero relacionado con el dopaje, la sustitución del Ti^{4+} por el Cu^{2+} y la generación de vacancias de oxígeno y los segundos también relacionados con la generación de vacancias y la posible reducción átomos metálicos.

En cuanto a las propiedades ópticas, las mediciones de reflectancia difusa en el intervalo UV–Vis demostraron que las nanofibras compositas presentan una absorción significativamente mayor en la región visible en comparación con el TiO_2 puro, efecto que se intensifica al aumentar el contenido de CuO. Este comportamiento se atribuye a la

contribución óptica del CuO, semiconductor de banda prohibida estrecha, y a la formación de heterouniones CuO/TiO_2 que favorecen transiciones sub-banda prohibida. El tratamiento de reducción aluminotérmica amplificó aún más la absorción en el visible, como consecuencia de la generación de defectos electrónicos asociados a vacancias de oxígeno y especies reducidas, confirmando la efectividad de esta estrategia para extender la respuesta óptica de las nanofibras.

El análisis en la región del NIR (región de 1700 a 2200 nm) y los resultados de SB-ATR/FTIR (región de 4000 a 650 cm^{-1}) evidenciaron cambios en la química superficial tras la reducción. En las muestras calcinadas se observó una alta afinidad por el agua, asociada a la presencia de grupos –OH superficiales y agua fisisorbida. Después del tratamiento reductor, la disminución marcada de las bandas asociadas a estos grupos indicó una pérdida de hidrofilicidad. Adicionalmente, la aparición de una banda cercana a 1853 nm en los materiales parcialmente reducidos sugiere la formación de nuevo estado defectivo superficial.

Finalmente, las mediciones de ángulo de contacto permitieron correlacionar de manera directa las modificaciones químicas superficiales con el comportamiento macroscópico de las nanofibras. Mientras que las muestras calcinadas mostraron una muy alta hidrofilicidad, las muestras reducidas presentaron superficies marcadamente hidrofóbicas, con ángulos de contacto superiores a 140°. Además, se observó un incremento progresivo de la hidrofobicidad con el aumento del contenido de CuO, lo que confirma que tanto la reducción aluminotérmica como la incorporación de cobre son factores clave en la modulación de la energía superficial del material.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que es posible diseñar nanofibras compositas $CuO–TiO_2$ con morfología controlada, estructura cristalina definida y propiedades ópticas y superficiales modulables mediante la composición y un tratamiento reductor posterior. Estas características posicionan a los materiales desarrollados como candidatos prometedores para aplicaciones donde la absorción en la región visible y el control de la química superficial son determinantes tales como fotocatálisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos bajo iluminación visible, recubrimientos (como pinturas) con propiedades impermeables y autolimpiantes, superficies antimicrobianas, y en dispositivos fotoelectroquímicos y sensores.

Bibliografía

[1] X. Chen, L. Liu, P. T. Yu y S. S. Mao, "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dio xide nanocrystals," Science, vol. 331, no. 6018, pp. 746–750, Feb. 2011, doi: 10.1126/science.1200448.

[2] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?," Advanced Materials, vol. 16, no. 14, pp. 1151–1170, Jul. 2004, doi: 10.1002/adma.200400719.

[3] C. Reyes Garza, "Fabricación de los compositos CuO/TiO_2 por el método sol-gel para aplicaciones fotocatalíticas," Tesis de licenciatura, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, Tuxtla Gutiérrez, México, Nov. 2019.

[4] L. E. Peltzer y B. Eitel, Introducción a la física de semiconductores y dispositivos electrónicos. México: Editorial Reverté, 2021.

[5] K. V. Shalimova, Física de los semiconductores. Moscú: Editorial Mir, 1975, pp. 240–249.

[6] C. Rodríguez Pedro, Semiconductores: teoría constructiva, montajes y circuitos típicos. Madrid, España: Editorial Paraninfo, 2018. [En línea]. Disponible en: https://books.google.com.mx/books?id=H-iWDwAAQBAJ

[7] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2005.

[8] B. G. Streetman y S. Banerjee, Solid State Electronic Devices, 6th ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Pearson Education, 2015.

[9] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 3rd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill Education, 2006.

[10] J. Singh, Semiconductor Optoelectronics: Physics and Technology. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1995.

[11] G. Abella, R. Arquitecto, D. J. Carlos y G. Ruiz, "Mejora de las propiedades de materiales a base de cemento que contienen TiO_2: propiedades autolimpiantes," Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, Sep. 2015.

[12] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," Surface Science Reports, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0

[13] L. Li, X. Chen, X. Quan, F. Qiu y X. Zhang, "Synthesis of $CuOx/TiO_2$ photocatalysts with enhanced photocatalytic performance," ACS Omega, vol. 8, no. 2, pp. 2723–2732, Jan. 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c07364.

[14] H. Wang et al., “Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances,” Chemical Society Reviews, vol. 43, no. 15, pp. 5234–5244, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4CS00126E.

[15] D. Vollath, Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties, and Applications, 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013.

[16] L. E. Brus, “Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory,” Journal of Physical Chemistry, vol. 90, no. 12, pp. 2555–2560, 1986.

[17] “Engineering and Science,” California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA, Feb. 1960.

[18] G. Binnig y H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy,” Helvetica Physica Acta, vol. 55, no. 6, pp. 726–735, 1982, doi: 10.5169/seals-115309.

[19] A. P. Alivisatos, “Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals,” Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 31, pp. 13226–13239, 1996.

[20] S. L. Estrada-Flores, C. Pérez-Berumen, C. M. García-Morales y L. Cantú-Sifuentes, “Nanomateriales: conceptos, aplicación en nanoterapia y regulaciones,” Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica, vol. 38, no. 3, pp. 789–803, 2017.

[21] S. K. Kulkarni, Nanotechnology: Principles and Practices, 3rd ed. Cham, Switzerland: Springer, 2015.

[22] G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London, UK: Imperial College Press, 2004. [En línea]. Disponible en: http://hhud.tvu.edu.vn

[23] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results,” Chemical Reviews, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, Apr. 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.

[24] H. M. Saleh y A. I. Hassan, “Synthesis and characterization of nanomaterials for application in cost-effective electrochemical devices,” Sustainability, vol. 15, no. 14, p. 10891, Jul. 2023, doi: 10.3390/su151410891.

[25] J. H. Wendorff, S. Agarwal y A. Greiner, Electrospinning: Materials, Processing, and Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012, p. 241.

[26] S. Bonthula et al., “Recent advances in copper-based materials for sustainable environmental applications,” Sustainable Chemistry, vol. 4, no. 3, pp. 385–412, Sep. 2023, doi: 10.3390/suschem4030019..

[27] D. Ortiz de Zárate, S. Serna, S. Ponce-Alcántara y J. García-Rupérez, “Evaluation of mesoporous TiO_2 layers as glucose optical sensors,” Sensors, vol. 22, no. 14, p. 5398, Jul. 2022, doi: 10.3390/s22145398.

[28] H. Mohammed, M. F. Mia, J. Wiggins y S. Desai, “Nanomaterials for energy storage systems—A review,” Molecules, vol. 30, no. 4, p. 883, Feb. 2025, doi: 10.3390/molecules30040883.

[29] K. Nienhaus, H. Wang y G. U. Nienhaus, “Nanoparticles for biomedical applications: Exploring and exploiting molecular interactions at the nano–bio interface,” Materials Today Advances, vol. 5, p. 100036, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100036.

[30] J. Reyes Gallegos, “Síntesis de semiconductores nanoestructurados de TiO_2–Al_2O_3 para degradación de patógenos vegetales,” Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, Aug. 2017.

[31] T. Jones, J. Edwards y J. Kallioinen, “Titanium compounds, inorganic,” en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2019, pp. 1–76, doi: 10.1002/0471238961.0914151805070518.a01.pub4.

[32] H. Li, W. Zhang y W. Pan, “Enhanced photocatalytic activity of electrospun TiO_2 nanofibers with optimal anatase/rutile ratio,” Journal of the American Ceramic Society, vol. 94, no. 10, pp. 3184–3187, Oct. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04748.x.

[33] V. E. Herrera Centeno, “Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO_2-IR y TiO_2-RH por sol-gel y su evaluación fotocatalítica,” Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, 2012.

[34] D. A. H. Hanaor y C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” Journal of Materials Science, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, Feb. 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.

[35] A. Di Paola, M. Bellardita y L. Palmisano, “Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst,” Catalysts, vol. 3, no. 1, pp. 36–73, Jan. 2013, doi: 10.3390/catal3010036..

[36] R. Riedel y I.-W. Chen, Ceramics Science and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008

[37] H. Martínez-García et al., “Rationally designed C_3N_4/TiO_2 (anatase/brookite) heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light,” Ceramics International, vol. 49, no. 21, pp. 33901–33911, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.08.084.

[38] H. Zhang y J. F. Banfield, “Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO_2,” Chemical Reviews, vol. 114, no. 19, pp. 9613–9644, Oct. 2014, doi: 10.1021/cr500072j.

[39] H. Zhang y J. F. Banfield, “Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” Journal of Materials Chemistry, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, Sep. 1998, doi: 10.1039/A802619J.

[40] A. Soussi et al., “Electronic and optical properties of TiO_2 thin films: Combined experimental and theoretical study,” Journal of Electronic Materials, vol. 50, no. 8, pp. 4497–4510, Aug. 2021, doi: 10.1007/s11664-021-08976-8.

[41] M. Landmann, E. Rauls y W. G. Schmidt, “The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2,” Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 24, no. 19, p. 195503, May 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.

[42] A. Fujishima y K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” Nature, vol. 238, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.

[43] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results,” Chemical Reviews, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, Apr. 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.

[44] K. Bhattacharyya, A. Danon, B. K. Vijayan, K. A. Gray, P. C. Stair y E. Weitz, “Role of the surface Lewis acid and base sites in the adsorption of CO_2 on titania nanotubes and platinized titania nanotubes: An in situ FTIR study,” Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 24, pp. 12661–12678, Jun. 2013, doi: 10.1021/jp402979m.

[45] S. Chen, Y. Xiao, Y. Wang, Z. Hu, H. Zhao y W. Xie, “A facile approach to prepare black TiO_2 with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity,” Nanomaterials, vol. 8, no. 4, p. 245, Apr. 2018, doi: 10.3390/nano8040245.

[46] R. F. Schuster, Application of Titanium Dioxide. London, UK: Springer, 2018. [En línea]. Disponible en: https://books.google.com.mx/books?id=6m-QDwAAQBAJ.

[47] F. Pellegrino et al., “Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles,” Applied Catalysis B: Environmental, vol. 216, pp. 80–87, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.046.

[48] D. Jiang et al., “A review on metal-ion-modified TiO_2 for photocatalytic degradation of organic pollutants,” Catalysts, vol. 11, no. 9, p. 1039, Sep. 2021, doi: 10.3390/catal11091039.

[49] D. I. Moreno Regino, “Películas delgadas de CuO depositadas por spray pirólisis sujetas a postratamientos RTA para su aplicación como sensor de vapores de acetona,” Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, Jun. 2024.

[50] M. F. Piñón Espitia, “Síntesis de nanofibras de CuO puras y dopadas con metales de transición,” Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, Jan. 2017.

[51] R. Rosete Montero, “Simulación de la heterounión óxido cúprico/silicio (p-CuO/n-Si) para aplicaciones fotovoltaicas,” Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, Nov. 2021.

[52] M. F. Piñón Espitia, “Estudio de XPS, EELS y magnetización en nanofibras de CuO puras y dopadas con Mn,” Tesis doctoral, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, 2023.

[53] J. Bosco y B. Rayappan, “Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases—A review,” Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 157, no. 2, pp. 421–429, Aug. 2011.

[54] T. J. Smart, A. C. Cardiel, F. Wu, K. S. Choi y Y. Ping, “Mechanistic insights of enhanced spin polaron conduction in CuO through atomic doping,” NPJ Computational Materials, vol. 4, no. 1, p. 61, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41524-018-0118-3.

[55] Q. Shi et al., “CuO/TiO_2 heterojunction composites: An efficient photocatalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate,” Journal of Materials Chemistry A, vol. 7, no. 5, pp. 2253–2260, Jan. 2019, doi: 10.1039/c8ta09439j.

[56] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel y P. L. Lee, “Reduction of CuO and Cu_2O with H_2: Hydrogen embedding and kinetic effects in the formation of suboxides,” Journal of the American Chemical Society, vol. 125, no. 35, pp. 10684–10692, Sep. 2003, doi: 10.1021/ja0301673.

[57] A. Giedraitienė, M. Ruzauskas, R. Šiugždinienė, S. Tučkutė y D. Milcius, “Antimicrobial properties of CuO particles deposited on a medical mask,” Materials, vol. 15, no. 22, p. 7896, Nov. 2022, doi: 10.3390/ma15227896.

[58] A. M. Hameed, “Composite materials,” Juniper Online Journal of Materials Science, vol. 5, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.19080/jojms.2019.05.555664.

[59] E. S. Araújo et al., “A review on the use of metal oxide-based nanocomposites for the remediation of organics-contaminated water via photocatalysis: Fundamentals, bibliometric study and recent advances,” Toxics, vol. 11, no. 8, p. 658, Aug. 2023, doi: 10.3390/toxics11080658.

[60] M. A. Ahmed, S. A. Mahmoud y A. A. Mohamed, “Interfacially engineered metal oxide nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of pollutants and energy applications,” RSC Advances, vol. 15, pp. 12345–12360, May 2025, doi: 10.1039/d4ra08780a.

[61] Y. S. Fu, J. Li, and J. Li, “Metal/semiconductor nanocomposites for photocatalysis: Fundamentals, structures, applications and properties,” Nanomaterials, vol. 9, no. 3, p. 359, Mar. 2019, doi: 10.3390/nano9030359.

[62] F. Guo et al., “A review of electrospun metal oxide semiconductor-based photocatalysts,” iScience, vol. 28, p. 111675, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.isci.2024.111675.

[63] L. Gnanasekaran et al., “Visible-light-driven exotic p-CuO/n-TiO_2 heterojunction for the photodegradation of 4-chlorophenol and antibacterial activity,” Environmental Pollution, vol. 287, p. 117304, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117304.

[64] D. Rani, L. P. Purohit, and H. Gupta, “Photoactive CuO–TiO_2 composites for dye degradation under visible light,” Advances in Polymer Science and Technology, [Online]. Available: https://theaspd.com/index.php

[65] W. Zhao and C. Liu, “Mesoporous Cu–Cu_2O@TiO_2 heterojunction photocatalysts derived from metal–organic frameworks,” RSC Advances, vol. 10, no. 25, pp. 14550–14555, Apr. 2020, doi: 10.1039/D0RA01327G.

[66] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, “A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,” Composites Science and Technology, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.

[67] J. Doshi and D. H. Reneker, “Electrospinning process and applications of electrospun fibers,” Journal of Electrostatics, vol. 35, no. 2–3, pp. 151–160, 1995, doi: 10.1016/0304-3886(95)00041-8.

[68] G. I. Taylor, “Disintegration of water drops in an electric field,” Proceedings of the Royal Society of London. Series A, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397, Jul. 1964, doi: 10.1098/rspa.1964.0151.

[69] J. E. Moreno Orea, “Síntesis y caracterización de compositos de Au/TiO_2 crecidos por los métodos de electrohilado e impregnación húmeda,” Tesis de maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México, 2020. [Online]. Available: https://hdl.handle.net/20.500.12371/10359.

[70] N. García García, “Electrospinning: una técnica fascinante para la obtención de nanofibras poliméricas,” Trabajo académico, Mar. 2013. [Online]. Available: http://www.4magabriel.de.

[71] W. Matysiak, T. Tański, E. Rusek, and P. Snopiński, “The influence of electrospinning process parameters on the morphology of PVP nanofibers,” Applied Engineering Letters, vol. 2, no. 1, pp. 27–31, 2017.

[72] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, and S. S. Ramkumar, “Electrospinning of nanofibers,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 96, no. 2, pp. 557–569, Apr. 2005, doi: 10.1002/app.21481.

[73] L. M. Duque Sánchez, L. Rodríguez, and M. López, “Electrospinning: la era de las nanofibras,” Documento académico, 2014.

[74] R. Abdulhussain, A. Adebisi, B. R. Conway, and K. Asare-Addo, “Electrospun nanofibers: Exploring process parameters, polymer selection, and recent applications

in pharmaceuticals and drug delivery," Journal of Drug Delivery Science and Technology, vol. 90, p. 105156, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jddst.2023.105156.

[75] B. Pant, M. Park, and S. J. Park, "Drug delivery applications of core–sheath nanofibers prepared by coaxial electrospinning: A review," Pharmaceutics, vol. 11, no. 7, p. 305, Jul. 2019, doi: 10.3390/pharmaceutics11070305.

[76] A. H. Castro Neto et al., "Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets," Springer Series in Materials Science, 2002. [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/cond-mat/0107488.

[77] N. Wang and Y. Zhao, "Coaxial electrospinning," in Electrospinning: Nanofabrication and Applications, Elsevier, 2018, pp. 125–200, doi: 10.1016/B978-0-323-51270-1.00005-4.

[78] Md. F. Elahi and W. Lu, "Core–shell fibers for biomedical applications: A review," Journal of Bioengineering & Biomedical Science, vol. 3, no. 1, 2013, doi: 10.4172/2155-9538.1000121.

[79] H. Jiang, L. Wang, and K. Zhu, "Coaxial electrospinning for encapsulation and controlled release of fragile water-soluble bioactive agents," Journal of Controlled Release, vol. 193, pp. 296–303, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jconrel.2014.04.025.

[80] Y. Liu et al., "Electrospun core–sheath nanofibers with variable shell thickness for modifying curcumin release to achieve improved antibacterial performance," Biomolecules, vol. 12, no. 8, p. 1057, Aug. 2022, doi: 10.3390/biom12081057

[81] S. Taokaew and T. Chuenkaek, "Developments of core–shell chitosan-based nanofibers by electrospinning techniques: A review," Fibers, vol. 12, no. 3, p. 26, Mar. 2024, doi: 10.3390/fib12030026.

[82] P. Rathore and J. D. Schiffman, "Beyond the single-nozzle: Coaxial electrospinning enables innovative nanofiber chemistries, geometries, and applications," ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 13, no. 1, pp. 48–66, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c17706.

[83] S. A. Sabinas-Hernández et al., "Blue titania: The outcome of defects, crystalline–disordered core–shell structure, and hydrophilicity change," Nanomaterials, vol. 12, no. 9, p. 1501, May 2022, doi: 10.3390/nano12091501.

[84] Z. Wang et al., "Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania," Energy & Environmental Science, vol. 6, no. 10, pp. 3007–3014, Oct. 2013, doi: 10.1039/C3EE41817K.

[85] E. J. Falde, S. T. Yohe, Y. L. Colson, and M. W. Grinstaff, "Superhydrophobic materials for biomedical applications," Biomaterials, vol. 104, pp. 87–103, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.06.050.

[86] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena," Surface Science Reports, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

[87] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Elsevier, 2016, pp. 17–43, doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.

[88] PP. Echlin, Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, New York, NY, USA: Springer, 2009, doi: 10.1007/978-0-387-85731-2.

[89] J. I. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4th ed., New York, NY, USA: Springer, 2018.

[90] D. B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, 2nd ed., New York, NY, USA: Springer, 2009.

[91] J. I. Goldstein et al., "Specimen preparation of polymer materials," in Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4th ed., New York, NY, USA: Springer, 2018, ch. 12.

[92] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Harlow, U.K.: Pearson Education, 2014.

[93] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th ed., Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2014.

[94] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," Journal of Applied Crystallography, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.

[95] S. Petrick Casagrande and R. Castillo Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas," Documento académico, Univ. Nacional, 2010.

[96] R. J. Hill and C. J. Howard, "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method," Journal of Applied Crystallography, vol. 20, no. 6, pp. 467–474, 1987.

[97] N. A. Velasco Martínez, "Estudio de las propiedades estructurales, ópticas y superficiales de TiO_2 parcialmente reducido," Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2023.

[98] E. Smith and G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, Chichester, U.K.: Wiley, 2005.

[99] T. P. Devereaux and R. Hackl, “Inelastic light scattering from correlated electrons,” Reviews of Modern Physics, vol. 79, no. 1, pp. 175–233, Jan. 2007, doi: 10.1103/RevModPhys.79.175.

[100] Z. Xu et al., “Topic review: Application of Raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining,” Micromachines, vol. 9, no. 7, p. 361, 2018, doi: 10.3390/mi9070361.

[101] J. E. Lohr and G. Kortüm, Reflectance Spectroscopy, Berlin, Germany: Springer, 2012.

[102] J. Torrent and V. Barrón, “Diffuse reflectance spectroscopy,” in Methods of Soil Analysis, Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2008.

[103] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO_2: A comparative study,” Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.

[104] M. Rakesh and P. A. Professor, “Quantitative analytical applications of FTIR spectroscopy in pharmaceutical and allied areas,” Journal of Advanced Pharmaceutical Education & Research, Documento académico.

[105] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Chichester, U.K.: Wiley, 2004.

[106] J. S. Gaffney, N. A. Marley, and D. E. Jones, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” in Characterization of Materials, Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2012.

[107] A. F. Stalder et al., “Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops,” Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 364, no. 1–3, pp. 72–81, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040.

[108] A. Stalder and D. Sage, “Drop shape analysis,” EPFL, Lausanne, Switzerland, 2026. [Online]. Available: https://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/

[109] B. S. Lee et al., “New electrospinning nozzle to reduce jet instability and its application to manufacture of multi-layered nanofibers,” Scientific Reports, vol. 4, p. 6758, Oct. 2014, doi: 10.1038/srep06758.

[110] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, and R. Rizzi, “QUALX: A computer program for qualitative analysis using powder diffraction data,” J. Appl. Crystallogr., vol. 41, no. 4, pp. 815–817, 2008, doi: 10.1107/S0021889808016956.

[111] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, and R. Rizzi, “QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD,” J. Appl. Crystallogr., vol. 48, pp. 598–603, Apr. 2015, doi: 10.1107/S1600576715002319.

[112] J. Bergmann, P. Friedel, and R. Kleeberg, “BGMN-A New Fundamental Parameters Based Rietveld Program for Laboratory X-ray Sources, It’s Use in Quantitative Analysis and Structure Investigations,” vol. 20, p. 5, 1998, [Online]. Available: http://www.mineral.tu-freiberg.de/mineralogie~gmn/index,html

[113] N. Doebelin and R. Kleeberg, “Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN,” J. Appl. Crystallogr., vol. 48, pp. 1573–1580, Oct. 2015, doi: 10.1107/S1600576715014685.

[114] G. Lamour et al., “Contact angle measurements using a simplified experimental setup,” Journal of Chemical Education, vol. 87, no. 12, pp. 1403–1407, Dec. 2010, doi: 10.1021/ed100468u.

[115] ImageJ, “Plugins,” National Institutes of Health, 2026. [Online]. Available: https://imagej.net/ij/plugins/index.html

[116] J. Bergmann, “Manual Rietveld Analysis Program BGMN,” 2005, Dresden, Germany.

[117] B. Choudhury, Dey Munmun, and A. Choudhury, “Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO_2 nanoparticles,” Int. Nano Lett., vol. 3, no. 25, p. 8, 2013, doi: https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-25.

[118] S. Mathew et al., “Cu-Doped TiO_2: Visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity,” Applied Sciences (Switzerland), vol. 8, no. 11, Oct. 2018, doi: 10.3390/app8112067.

[119] V. Krishnakumar, S. Boobas, J. Jayaprakash, M. Rajaboopathi, B. Han, and M. Louhi-Kultanen, “Effect of Cu doping on TiO_2 nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light,” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 27, no. 7, pp. 7438–7447, Jul. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4720-1.

[120] U. Balachandran and N. G. Eror, “Raman spectra of titanium dioxide,” Journal of Solid State Chemistry, vol. 42, no. 3, pp. 276–282, 1982.

[121] V. Teodoro, E. Longo, M. A. Zaghete, and L. A. Perazolli, “Influence of Cu-doped TiO2 on its structural and photocatalytic properties,” Ecletica Quimica, vol. 47, pp. 130–140, 2022, doi: 10.26850/1678-4618eqj.v47.1SI.2022.p130-140.

[122] K. R. Zhu, M. S. Zhang, Q. Chen, and Z. Yin, “Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO_2 nanocrystal,” Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics, vol. 340, no. 1–4, pp. 220–227, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.physleta.2005.04.008.

[123] M. Sabbaghan and B. Mirzaei Behbahani, “Synthesis and optical properties of CuO nanostructures in imidazolium-based ionic liquids,” Materials Letters, vol. 117, pp. 28–30, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.11.090.

[124] R. Wang et al., “Synthesis of CuO@TiO_2 nanocomposite and its photocatalytic and electrochemical properties for treatment of azo dyes,” International Journal of Electrochemical Science, vol. 18, 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100316.

[125] M. I. Loría-Bastarrachea et al., “A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone),” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 104, no. 2, pp. 737–742, May 2011, doi: 10.1007/s10973-010-1061-9.

[126] D. L. Pavia et al., Introduction to Spectroscopy, 4th ed., Belmont, CA, USA: Brooks/Cole, 2009.

[127] M. A. Mohamed et al., “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” in Membrane Characterization, Elsevier, 2017, pp. 3–29, doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.

[128] S. Kiennork et al., “Preparation and characterization of electrospun TiO_2 nanofibers,” Integrated Ferroelectrics, vol. 165, no. 1, pp. 131–137, Sep. 2015, doi: 10.1080/10584587.2015.1063915.

[129] P. Jarka et al., “Research on the physical properties and internal structure of PVP/Nb_2O_5 nanocomposite coatings,” Polymers, vol. 17, no. 21, Nov. 2025, doi: 10.3390/polym17212939.

[130] C. Chen et al., “Reduction of nanostructured CuO bundles: Correlation between microstructure and reduction properties,” Crystal Growth & Design, vol. 8, no. 10, pp. 3549–3554, Oct. 2008, doi: 10.1021/cg7011843.

[131] M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia, and M. Anpo, “Investigations of the structure of H2O clusters adsorbed on TiO2 surfaces by near-infrared absorption spectroscopy,” Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 15, pp. 7387–7391, Apr. 2005, doi: 10.1021/jp040630d.

[132] M. Takeuchi, “Surface analysis of various oxide materials by using NIR spectroscopy—Is silica surface really hydrophilic?,” Journal of the Imaging Society of Japan, vol. 58, no. 6, pp. 633–643, Dec. 2019, doi: 10.11370/isj.58.633.

[133] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, and M. Anpo, “Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO2 photocatalyst surface,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 32, pp. 15422–15428, Aug. 2005, doi: 10.1021/jp058075i.

[134] M. A. Henderson, “A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis,” Surface Science Reports, vol. 66, no. 6–7, pp. 185–297, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.

[135] V. Vrakatseli, E. Farsari, and D. Mataras, “Wetting properties of transparent anatase/rutile mixed-phase nano-TiO_2 films,” Micromachines, vol. 11, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.3390/mi11060616.

Anexos

Anexo A. Estudio del calentamiento del horno tubular utilizado para el proceso de reducción aluminotérmica en alto vacío

Previo al proceso de reducción, se realizó una preparación experimental para estudiar el funcionamiento del horno tubular Barnstead Thermolyne F21130, con el fin de asegurar su idoneidad para llevar a cabo el tratamiento térmico de reducción. Resultado de esto se obtuvo el perfil de calentamiento dentro del tubo de cuarzo, tubo que se utilizaría para el procedimiento de reducción colocado en el horno tubular, como función de la posición. Se consideró como posición inicial el extremo del horno y se midió hacia el centro. Las mediciones y el registro de la temperatura se realizaron utilizando un termopar mientras el horno se encontraba calentado. Las mediciones se llevaron a cabo con el tubo abierto a la atmósfera (sin sellar) y posteriormente sellado realizando un alto vacío con ayuda de dos bombas, una bomba mecánica y una bomba turbo molecular. La longitud total del horno es de 40 cm, se registró una temperatura aproximada de 400 °C en el extremo (0 cm) y de 800 °C en el centro (20 cm), lo que permitió identificar los sitios donde se colocó la muestra y el aluminio según el proceso de reducción. La Figura Ac muestra las zonas de alta y baja temperatura determinadas a partir del perfil térmico.

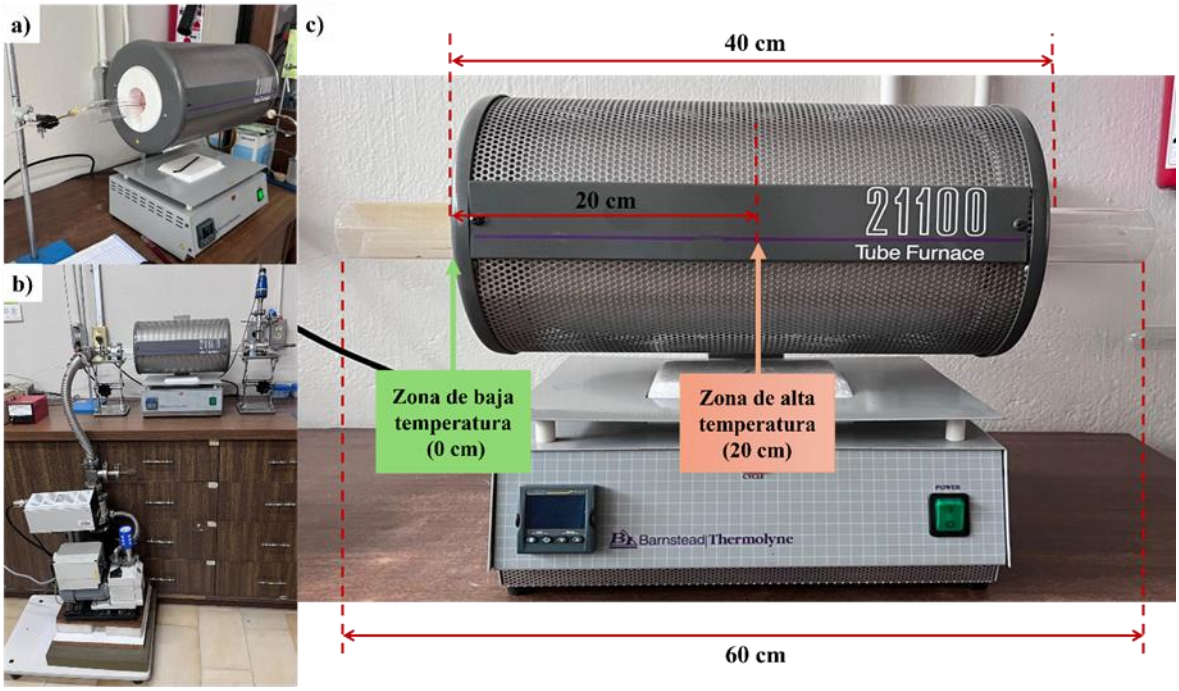


Figura A. Montaje experimental empleado para la obtención del perfil térmico con el tubo de cuarzo a) sin sellar; b) sistema a alto vacío; y c) esquema de identificación de las zonas de alta y baja temperatura.

Anexo B. Archivos de información cristalográfica (CIF)

Fase Anatasa: (COD 9015929)

```
#------------------------------------------------------------------------------
#$Date: 2024-05-29 17:00:33 +0300 (Wed, 29 May 2024) $
#$Revision: 292100 $
#$URL: file:///home/coder/svn-repositories/cod/cif/9/01/59/9015929.cif $
#------------------------------------------------------------------------------
#
# This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
# http://www.crystallography.net/. The original data for this entry
# were provided the American Mineralogist Crystal Structure Database,
# http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php
#
# The file may be used within the scientific community so long as
# proper attribution is given to the journal article from which the
# data were obtained.
#
data_9015929
loop_
_publ_author_name
'Howard, C. J.'
'Sabine, T. M.'
'Dickson, F.'
_publ_section_title
;
 Structural and thermal parameters for rutile and anatase
;
_journal_issue                   4
_journal_name_full               'Acta Crystallographica, Section B'
_journal_page_first              462
_journal_page_last               468
_journal_paper_doi               10.1107/S010876819100335X
_journal_volume                  47
_journal_year                    1991
_chemical_compound_source        Synthetic
_chemical_formula_sum            'O2 Ti'
_chemical_name_mineral           Anatase
_space_group_IT_number           141
_symmetry_space_group_name_Hall  'I 4bw 2bw -1bw'
_symmetry_space_group_name_H-M   'I 41/a m d :1'
_cell_angle_alpha                90
_cell_angle_beta                 90
_cell_angle_gamma                90
_cell_length_a                   3.7845
_cell_length_b                   3.7845
_cell_length_c                   9.5143
_cell_formula_units_Z            4
_cell_volume                     136.268
_database_code_amcsd             0019093
_exptl_crystal_density_diffrn    3.894
```

```
_cod_original_sg_symbol_H-M      'I 41/a m d'
_cod_original_formula_sum        'Ti O2'
_cod_database_code               9015929
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
x,y,z
1/2+x,1/2+y,1/2+z
-y,1/2-x,1/4+z
1/2-y,-x,3/4+z
1/2+y,1/2+x,1/2-z
+y,+x,-z
1/2+y,1/2-x,1/2-z
+y,-x,-z
-y,1/2+x,1/4+z
1/2-y,+x,3/4+z
1/2+x,1/2-y,1/2+z
+x,-y,+z
1/2-x,y,3/4-z
-x,1/2+y,1/4-z
1/2+x,y,3/4-z
+x,1/2+y,1/4-z
1/2-x,1/2-y,1/2+z
-x,-y,+z
1/2+y,x,3/4+z
+y,1/2+x,1/4+z
-y,-x,-z
1/2-y,1/2-x,1/2-z
-y,x,-z
1/2-y,1/2+x,1/2-z
1/2+y,-x,3/4+z
+y,1/2-x,1/4+z
-x,y,z
1/2-x,1/2+y,1/2+z
x,1/2-y,1/4-z
1/2+x,-y,3/4-z
-x,1/2-y,1/4-z
1/2-x,-y,3/4-z
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_23
Ti 0.00520 0.00000 0.00000 0.00520 0.00000 0.00700
O 0.01170 0.00000 0.00000 0.00270 0.00000 0.00720
loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
```

Ti 0.00000 0.00000 0.00000
O 0.00000 0.00000 0.20806
loop_
_cod_related_entry_id
_cod_related_entry_database
_cod_related_entry_code
1 AMCSD 0019093

Fase Rutilo: (COD 9015662)

```
 #------------------------------------------------------------------------------
#$Date: 2024-05-23 12:45:01 +0300 (Thu, 23 May 2024) $
#$Revision: 292002 $
#$URL: file:///home/coder/svn-repositories/cod/cif/9/01/56/9015662.cif $
#------------------------------------------------------------------------------
#
# This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
# http://www.crystallography.net/. The original data for this entry
# were provided the American Mineralogist Crystal Structure Database,
# http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php
#
# The file may be used within the scientific community so long as
# proper attribution is given to the journal article from which the
# data were obtained.
#
data_9015662
loop_
_publ_author_name
'Howard, C. J.'
'Sabine, T. M.'
'Dickson, F.'
_publ_section_title
;
 Structural and thermal parameters for rutile and anatase
;
_journal_issue                   4
_journal_name_full               'Acta Crystallographica, Section B'
_journal_page_first              462
_journal_page_last               468
_journal_paper_doi               10.1107/S010876819100335X
_journal_volume                  47
_journal_year                    1991
_chemical_compound_source        Synthetic
_chemical_formula_sum            'O2 Ti'
_chemical_name_mineral           Rutile
_space_group_IT_number           136
_symmetry_space_group_name_Hall  '-P 4n 2n'
_symmetry_space_group_name_H-M   'P 42/m n m'
_cell_angle_alpha                90
_cell_angle_beta                 90
_cell_angle_gamma                90
_cell_length_a                   4.5937
```

_cell_length_b 4.5937
_cell_length_c 2.9587
_cell_formula_units_Z 2
_cell_volume 62.435
_database_code_amcsd 0019092
_exptl_crystal_density_diffrn 4.249
_cod_original_formula_sum 'Ti O2'
_cod_database_code 9015662
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
x,y,z
-y,-x,z
y,x,-z
1/2+y,1/2-x,1/2-z
1/2-y,1/2+x,1/2+z
1/2+x,1/2-y,1/2+z
1/2-x,1/2+y,1/2-z
x,y,-z
-x,-y,z
y,x,z
-y,-x,-z
1/2-y,1/2+x,1/2-z
1/2+y,1/2-x,1/2+z
1/2-x,1/2+y,1/2+z
1/2+x,1/2-y,1/2-z
-x,-y,-z
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_23
Ti 0.00680 -0.00040 0.00000 0.00680 0.00000 0.00460
O 0.00520 -0.00200 0.00000 0.00520 0.00000 0.00350
loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Ti 0.00000 0.00000 0.00000
O 0.30478 0.30478 0.00000
loop_
_cod_related_entry_id
_cod_related_entry_database
_cod_related_entry_code
1 AMCSD 0019092

Fase Brookita: (AMCSD 0005160)

data_global

```
_chemical_name_mineral 'Brookite'
loop_
_publ_author_name
'Meagher E P'
'Lager G A'
_journal_name_full 'The Canadian Mineralogist'
_journal_volume 17
_journal_year 1979
_journal_page_first 77
_journal_page_last 85
_publ_section_title
;
 Polyhedral thermal expansion in the TiO2 polymorphs: Refinement
 of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature
 Sample at 25 degrees C
;
_database_code_amcsd 0005160
_chemical_formula_sum 'Ti O2'
_cell_length_a 9.174
_cell_length_b 5.449
_cell_length_c 5.138
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 256.844
_exptl_crystal_density_diffrn      4.131
_symmetry_space_group_name_H-M 'P b c a'
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x,y,z'
  'x,1/2-y,1/2+z'
  '-x,1/2+y,1/2-z'
  '1/2-x,1/2+y,z'
  '1/2+x,1/2-y,-z'
  '1/2+x,y,1/2-z'
  '1/2-x,-y,1/2+z'
  '-x,-y,-z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Ti   0.12890   0.09720   0.86280
O1   0.00950   0.14910   0.18350
O2   0.23140   0.11100   0.53660
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
```

_atom_site_aniso_U_23
Ti 0.00554 0.00572 0.00294 0.00000 0.00024 -0.00028
O1 0.00725 0.00677 0.00348 -0.00101 0.00167 -0.00113
O2 0.00298 0.01143 0.00588 0.00152 0.00119 0.00184

Fase Tenorita: (COD 7212242)

```
#--------------------------------------------------------------------------------
#$Date: 2016-02-16 03:10:39 +0200 (Tue, 16 Feb 2016) $
#$Revision: 176453 $
#$URL: svn://www.crystallography.net/cod/cif/7/21/22/7212242.cif $
#--------------------------------------------------------------------------------
#
# This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
# http://www.crystallography.net/
#
# All data on this site have been placed in the public domain by the
# contributors.
#
data_7212242
loop_
_publ_author_name
'Volanti, Diogo P.'
'Orlandi, Marcelo O.'
'Andr\'es, Juan'
'Longo, Elson'
_publ_section_title
;
 Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea
 urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly
;
_journal_issue                   6
_journal_name_full               CrystEngComm
_journal_page_first              1696
_journal_paper_doi               10.1039/b922978g
_journal_volume                  12
_journal_year                    2010
_chemical_compound_source
;
Tenorite - synthetic from Na2 C O3 flux at 1173 K for 20 h, slowly
cooled
;
_chemical_formula_structural     'Cu O'
_chemical_formula_sum            'Cu O'
_chemical_formula_weight         79.549
_chemical_name_mineral           Tenorite
_chemical_name_systematic        'Copper Oxide'
_space_group_IT_number           15
_symmetry_cell_setting           monoclinic
_symmetry_Int_Tables_number      15
_symmetry_space_group_name_Hall  '-C 2yc'
_symmetry_space_group_name_H-M   'C 1 2/c 1'
```

```
_audit_creation_date            1986/09/23
_audit_update_record            2000/07/15
_cell_angle_alpha               90.
_cell_angle_beta                99.54(1)
_cell_angle_gamma               90.
_cell_formula_units_Z           4
_cell_length_a                  4.6837(5)
_cell_length_b                  3.4226(5)
_cell_length_c                  5.1288(6)
_cell_volume                    81.080(18)
_exptl_crystal_density_meas     6.45
_refine_ls_R_factor_all         0.032
_cod_data_source_file           b922978g.txt
_cod_data_source_block          16025-ICSD
_cod_original_cell_volume       81.08
_cod_original_formula_sum       'Cu1 O1'
_cod_database_code              7212242
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, -y, z+1/2'
2 '-x, -y, -z'
3 '-x, y, -z+1/2'
4 'x, y, z'
5 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
6 '-x+1/2, -y+1/2, -z'
7 '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
8 'x+1/2, y+1/2, z'
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_type_symbol
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_12
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_23
Cu1 Cu2+ 0.00573(16) 0.00786(17) 0.00454(15) 0.00209(38) 0.00134(11)
0.00084(36)
O1 O2- 0.0068(11) 0.0111(13) 0.0056(10) 0 0.0030(9) 0
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Cu1 Cu2+ 4 c 0.25 0.25 0 1. 0
O1 O2- 4 e 0 0.4184(13) 0.25 1. 0
```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Cu2+ 2
O2- -2
loop_
_citation_id
_citation_year
_citation_page_first
_citation_page_last
primary 1970 8 15
```

Anexo C. Patrones de difracción experimentales y refinados: presencia del halo amorfo.

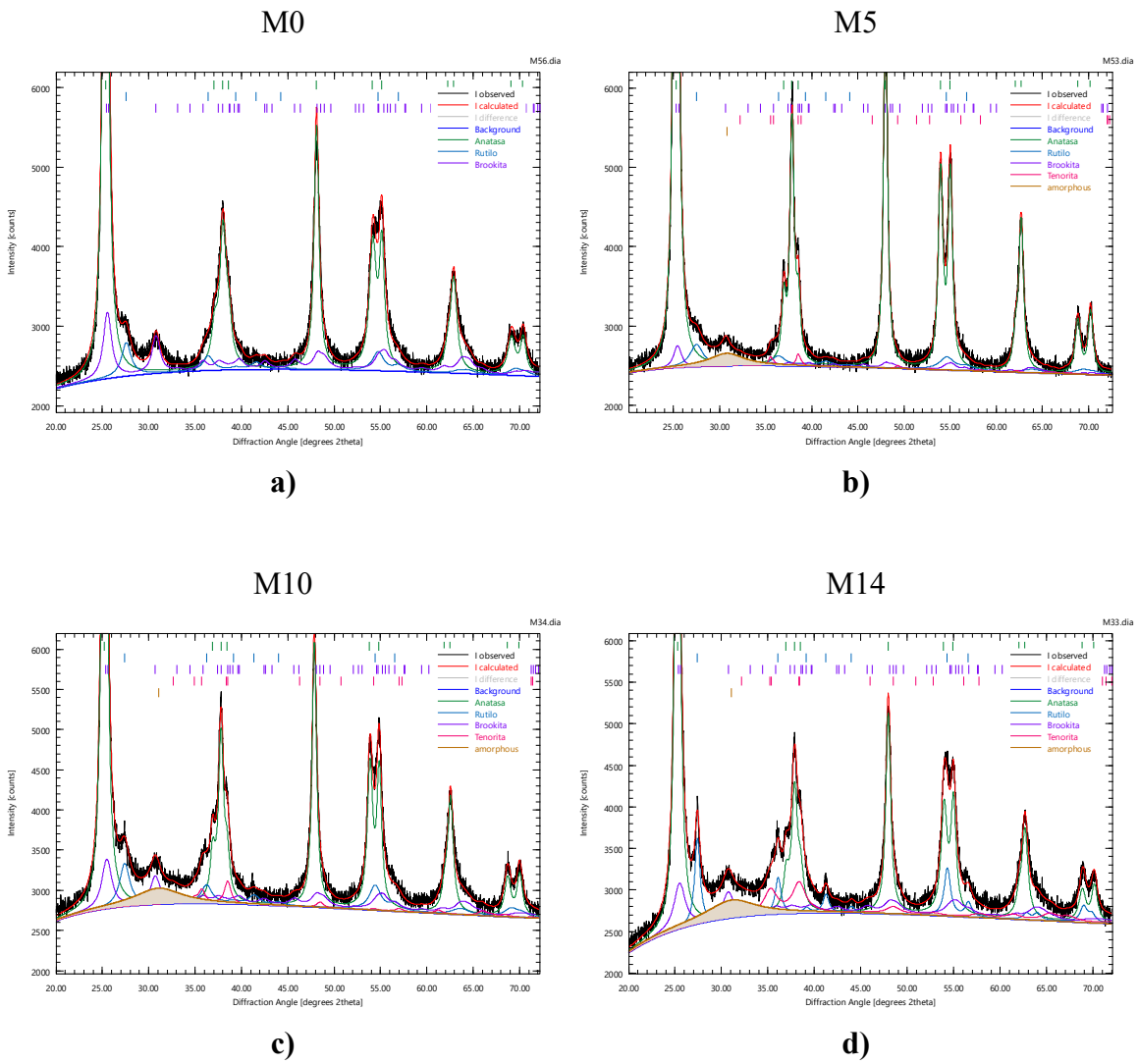
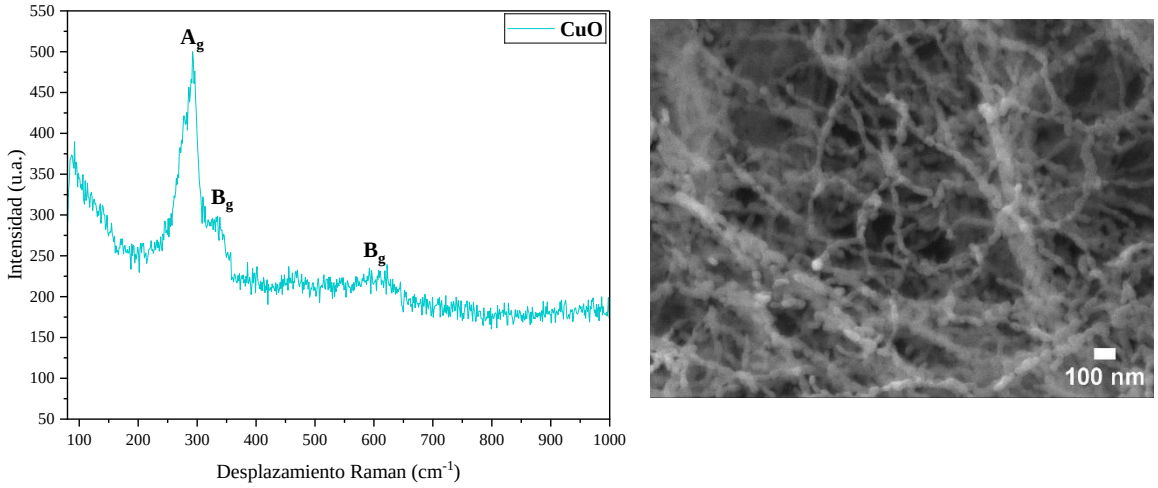
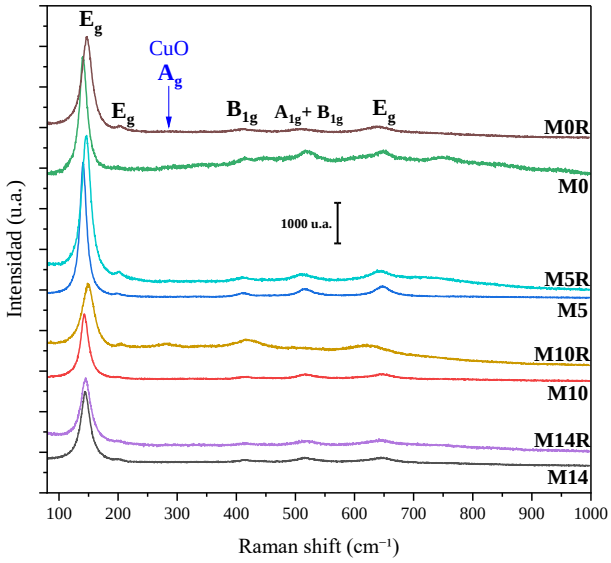


Figura C. 1 Acercamiento de una región del ajuste (refinamiento) del patrón de difracción de las muestras estudiadas, donde se evidencia la presencia del halo amorfo, contribución asociada a la presencia de material amorfo en las muestras que se sintetizaron con acetato de cobre, b) M5, c) M10 y d) M14. Se observa que la intensidad del halo amorfo (zona sombreada sobre la curva del background, línea azul) se incrementó de manera progresiva conforme se aumentó la concentración del acetato de cobre en las diferentes muestras sintetizadas. Además, la muestra de Titania, a) M0, no presentó este halo amorfo.

Anexo D. Espectros Raman: CuO y muestras compositas calcinadas y reducidas



a)



b)

Figura D. Espectros Raman del a) óxido de cobre, en el cual se identifican las bandas localizadas alrededor de 292 y 334 cm^{-1}, asociadas a los modos vibracionales Ag y Bg, respectivamente, así como una banda a mayor número de onda cercana a 618 cm^{-1}, atribuida a un modo vibracional B_g características de la estructura monoclínica del CuO en fase tenorita [50], se muestra además la micrografía MEB correspondiente a un aumento de 50,000X. b) Comparación de espectros Raman de muestras calcinadas y reducidas donde se aprecia el desplazamiento del modo E_g a números de onda mayores en las muestras reducidas (M0R, M5R, M10R Y M14R) en comparación con las muestras calcinadas (M0, M5, M10 Y M14).