



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE COMPOSITOS DE $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

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

PRESENTA:
I.Q. NATALIYA GERASYMENKO

ASESOR(ES):
**DR. JUSTO MIGUEL GRACIA Y JIMÉNEZ
DR. NICOLÁS RUTILO SILVA GONZÁLEZ**

FEBRERO 2014

RESUMEN

En este trabajo se crearon un conjunto de películas compositas ($\text{SnS}_2:\text{TiO}_2$) de los semiconductores SnS_2 y TiO_2 mediante el método de Sol-Gel por inmersión. Los compositos se sintetizaron adicionando 0.0, 0.05, 0.1, 0.25 y 0.5 g de polvo de SnS_2 a 50 ml de la solución del crecimiento de TiO_2 . Las películas fueron caracterizadas por las técnicas de absorción óptica, micro-Raman, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental en los modos espectral y de mapeo. Además, se estudió la actividad fotocatalítica de los compositos por medio de la degradación de azul de metileno en agua. Se observó que las películas están constituidas de bloques con forma irregular, presentan poros y que la incorporación del SnS_2 reduce el espesor de las mismas y aumenta el número de bloques. La absorción muestra un cambio abrupto dentro de una región limitada por las bandas prohibidas del TiO_2 y el SnS_2 , además, se observan colas de banda en la región de energías bajas, las cuales indican la existencia de impurezas o defectos en los materiales. Los análisis cuantitativo y cualitativo de las especies atómicas indican que los materiales están constituidos por Ti, O, Sn y S, y que ambos semiconductores no son estequiométricos. El mapeo elemental permite observar la distribución de los elementos Ti, O, Sn y S, que se ubican en las zonas correspondientes a la morfología respectiva en las películas (granos o bloques). Los fonones observados son característicos para TiO_2 en fase anatasa, SnS_2 en fase hexagonal y dos picos de muy baja intensidad se asocian a SnO_2 y Sn_2S_3 . La actividad fotocatalítica de las muestras confirma la sensibilización del TiO_2 por SnS_2 y aumenta la eficiencia de la fotodegradación del azul de metileno con la luz visible. El composito sintetizado con la concentración de 0.1 g de SnS_2 en 50 ml de la solución del crecimiento de TiO_2 , presentó el mejor porcentaje de degradación (30.91 %) en comparación con el TiO_2 (9.88 %).

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

CAPÍTULO 1 INFORMACIÓN GENERAL

1.1	Colorantes	4
1.2	Tecnologías de tratamiento	6
1.3	Fotocatálisis Heterogénea	8
1.4	Semiconductores	10
1.4.1	Dióxido de Titanio (TiO ₂)	11
1.4.2	Sensibilización	12
1.4.3	Disulfuro de estaño	14
1.5	Compositos	15
1.6	Técnicas de crecimiento	16
1.6.1	Método de baño químico	16
1.6.2	Método Sol-Gel	17
1.7	Técnicas de caracterización	18
1.7.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	19
1.7.2.	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)	20
1.7.3	Espectroscopía Raman	21
1.7.4	Absorción óptica y reflectancia difusa	22

CAPÍTULO 2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

2.1	Lavado de sustratos	27
2.2	Síntesis del polvo de SnS ₂	27
2.3	Síntesis de la película de TiO ₂	32
2.4	Síntesis del composito	35
2.5	Análisis morfológico (SEM)	37

2.6	Análisis de composición (EDS)	37
2.7	Análisis óptico de energía de banda prohibida (Absorbancia UV-Vis)	37
2.8	Análisis de espectroscopia micro-Raman	38
2.9	Análisis de la Actividad Fotocatalítica	38

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1	Estudio de la morfología (SEM)	41
3.2	Estudio de la composición (EDS)	45
3.3	Mapeo Elemental	47
3.4	Espectroscopía de absorción	50
3.5	Espectroscopía micro-Raman	52
3.6	Fotodegradación de azul de metileno	55

	CONCLUSIONES	60
--	--------------	----

	BIBLIOGRAFIA	61
--	--------------	----

Introducción

La generación de residuos biológicos, químicos o físicos está provocando daños y desequilibrios en nuestro entorno ambiental. Los efectos más graves de la contaminación ocurren cuando la entrada de sustancias al ambiente rebasa la capacidad de los ecosistemas para asimilarlas y/o degradarlas, o los mecanismos naturales de degradación no existen.

En la actualidad la contaminación de los medios acuáticos por compuestos orgánicos e inorgánicos, disueltos o dispersos en el agua provenientes de descargas domésticas, agrícolas o industriales es la causa de la escasez y el deterioro de los recursos de agua creciente en México y el mundo. Entre los contaminantes de aguas de gran impacto en el medio ambiente están los colorantes.

Los colorantes, disueltos en las aguas residuales, representan un serio problema de contaminación, pues son moléculas complejas de alto peso molecular. La degradación de los colorantes es lenta y difícil ya que en la naturaleza no existen mecanismos adecuados para realizar su descomposición rápida, lo que provoca su acumulación en los ecosistemas generando fuentes de contaminación. La descarga de los colorantes en los cuerpos de agua es problemático, no sólo por razones estéticas, ya que éstos son muy solubles y producen una fuerte coloración del agua aun en cantidades pequeñas, sino también porque los colorantes (azoicos) y sus productos de degradación (aminas aromáticas) son cancerígenos y mutagénicos, como se ha demostrado en experimentos con animales. Además, al acumularse en sistemas acuáticos los colorantes interfieren en los procesos de la vida acuática ya que impiden el libre paso de la luz, lo que produce una disminución de la actividad fotosintética y afecta el contenido de oxígeno en el agua.[1]

Las industrias textil, alimenticia, de cosméticos etc. generan grandes volúmenes de aguas residuales con altas concentraciones de colorantes. Se estima que entre el 10-15% de los colorantes usados en estas industrias son arrojados en las aguas residuales. Las industrias generadoras de estas descargas, en la mayoría de los casos, no realizan tratamiento alguno, debido a los altos costos de funcionamiento de los sistemas de depuración convencionales, o por que no cuentan con sistemas adecuados de reducción de colorantes.

Así, existe la necesidad de encontrar mecanismos que ayuden a revertir este problema del deterioro de los recursos de agua, tratar el agua y aprovecharla en un segundo

uso. Esto implica desarrollar materiales capaces de degradar compuestos orgánicos que contaminan el agua.

En la actualidad existe un amplio espectro de tecnologías de recuperación de aguas contaminadas con colorantes, las cuales se diseñan para aislarlos o destruirlos alterando su estructura química. Para transformar compuestos orgánicos complejos, encontrados en aguas residuales, en productos finales más simples se usan, entre otros, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), la fotocatalisis heterogénea es una de éstos. En los últimos años se ha incrementado el interés en la aplicación de los semiconductores como fotocatalizadores para limpiar el medio ambiente, entre los que se encuentran el TiO_2 y SnS_2 .

Por otro lado, W. Du et al [2], R. Lucena et al [3], X.Hu et al. [4] reportan que el semiconductor SnS_2 es un fotocatalizador que se activa con luz solar y por lo tanto tiene buenas perspectivas de uso en el tratamiento de aguas residuales. Además, otros autores [5-8] informan que la actividad fotocatalítica de los semiconductores se puede mejorar cuando éstos se usan en forma de compositos, pues de este modo se mejora el aprovechamiento de la energía solar a través del efecto de la fotosensibilización. Combinando dos semiconductores, uno con buena respuesta fotocatalítica pero con banda prohibida en el ultravioleta y otro con esta en la región del visible, el segundo semiconductor al ser iluminado puede sensibilizar al primero, transfiriéndole electrones y así favorecer a los procesos de fotodegradación. Se ha encontrado por Y. C. Zhang et al [9] que nanocompositos de SnS_2 y SnO_2 usados para la degradación de naranja de metilo bajo la irradiación de la luz visible ($\lambda > 420$ nm) muestran un alto rendimiento fotocatalítico y notable estabilidad. En el uso de compositos de TiO_2 - SnS_2 en el rango visible se ha encontrado una alta actividad en la reducción fotocatalítica de Cr (VI) (J. Wang et al [6]) y la degradación de colorantes orgánicos (rodamina B y naranja de metilo) y fenoles (4-nitrofenol) (Z.Zhang, et al [7]). La actividad de este fotocatalizador mejoró en comparación a la del SnS_2 y la del TiO_2 por separado (G. Hann et al [8]).

En esta tesis se crecieron y caracterizaron compositos formados por los semiconductores TiO_2 y SnS_2 con el objetivo de determinar su capacidad para fotodegradar con luz visible aguas contaminadas con azul de metileno. Este colorante se eligió debido a que es utilizado como material estandar en los estudios de fotodegradación. Así, se crecieron los compositos combinando las técnicas de Baño Químico y Sol-Gel inmersión.

Las películas $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ se obtuvieron variando la cantidad del polvo de SnS_2 adicionada a la solución del crecimiento del TiO_2 . Una vez caracterizadas, se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas en la degradación de azul de metileno empleando la luz visible, los resultados se compararon con los del TiO_2 y la fotólisis para determinar su eficiencia. Se determinó que hay una cantidad óptima de SnS_2 que permite alcanzar la mayor fotodegradación y que todos los compositos son más eficientes que la fotólisis y el TiO_2 .

El orden de presentación de este trabajo es el siguiente:

En el Capítulo 1 se presentan los conceptos generales, las técnicas experimentales de crecimiento y los principios de las técnicas de caracterización.

En el Capítulo 2 se describen los parámetros de crecimiento, las condiciones de caracterización de los compositos y los equipos utilizados.

En el Capítulo 3 se reportan los resultados y la discusión de la caracterización y de la fotodegradación. Finalmente, se dan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

Información general

1.1 Colorantes

Desde el año 1856, cuando se reportó el primer colorante sintético, se han producido más de 10,000 tipos de colorantes. Actualmente se producen en el mundo más de 7×10^6 toneladas de colorantes al año [10]. En México en el año 2008 se produjeron, según datos de INEGI, 153,133 toneladas de pigmentos y colorantes, y además 110,083 fueron importadas. Aunque la producción industrial nacional mantiene una trayectoria descendente en los últimos años, siguen empleándose cantidades grandes de colorantes en la industria del país.

Los colorantes pueden ser clasificados por su aplicación o constitución química [11]. De acuerdo a su aplicación se clasifican en ácidos, básicos, directos, dispersos, reactivos etc., la clasificación se basa en las condiciones en las cuales se efectúa el proceso de tintura. La segunda se hace en base al grupo principal cromóforo que constituye el colorante. Las moléculas de la mayor parte de los colorantes artificiales están constituidas por anillos aromáticos como soporte químico y tres grupos funcionales: el cromóforo, el auxocromo y el solubilizador. Los grupos cromóforos son los radicales químicos responsables de la aparición del color, estos grupos pueden formar conjuntos con el anillo bencénico. El anillo puede llevar varios grupos cromóforos.

Los principales grupos cromóforos conocidos son los siguientes radicales:

Etileno	($>C=C<$)	Azoico	($-N=N-$)
Carbonilo	($>C=O$)	Nitroso	($-N=O$)
Tiazólico	($>C=S$)	Nitro	($-NO$)
Imino	($>C=N$)		

Los grupos auxocrómos o potenciadores del color son radicales que convierten al cromógeno en colorante, adicionando sobre la molécula cromática otros grupos atómicos

que le dan la oportunidad de disociarse electrolíticamente o formar sales. Estos radicales generalmente poseen carácter ácido o básico y son los responsables de que el colorante tenga afinidad por la estructura que va a teñir. Los grupos auxocrómos de importancia son: hidroxilo -OH, carboxilo -COOH, amino -NH₂, sulfhidrilo -SH y determinados iones derivados del Fe, Cr, Al y del Mo. El grupo solubilizador le da a la molécula de colorante afinidad a solventes diversos y está representado por iones como SO₃⁻³, Na⁺, NH₃⁺, Cl⁻ etc.

Los principales colorantes utilizados en el ámbito mundial en la industria textil, papelería, alimenticia, cosmética y farmacéutica son los de tipo azo, de los que existen aproximadamente 3000 tipos [12]. El término “colorantes azo” es aplicado a los colorantes que se caracterizan por la presencia de uno o varios grupos cromóforos azo (-N=N-) en su molécula. La gran variedad de colorantes de este tipo se debe a la variación en el número de grupos azo contenidos en su molécula y a la naturaleza de su síntesis. Los colorantes azo son compuestos orgánicos que tienen diversas y complejas estructuras, su origen es sintético, muchos poseen una alta solubilidad en agua, son muy resistentes a la acción de sustancias químicas y a algunos procesos físicos, además dada su estabilidad son difíciles de biodegradar con luz o mediante el ataque de microorganismos. En la figura 1.1 se presentan algunos ejemplos de colorantes azo usados en la industria [11].

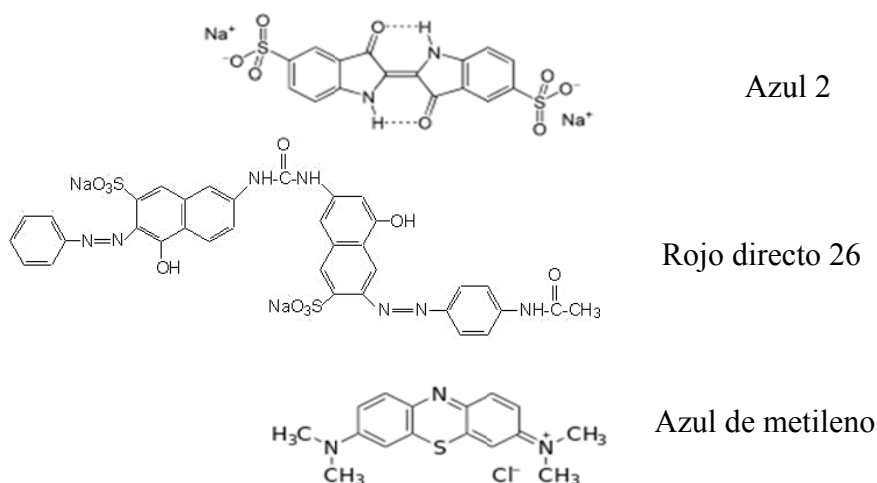


Figura 1.1 Ejemplos de colorantes usados en la industria.

La solución acuosa de cloruro de metiltionina, conocida comercialmente como el azul de metileno (AM), también es un colorante azoico y se considera un compuesto

estándar para evaluar la capacidad fotocatalítica de los catalizadores, ya que es muy soluble en agua lo que permite trabajar con bajas concentraciones, tiene la estructura semejante a varios de los colorantes que constituyen los desechos industriales, no es tóxico en bajas concentraciones (DL_{50} oral rate es de 1180 mg/kg) [13]. Todas estas características del AM permiten elegirlo como molécula modelo para el trabajo.

1.2 Tecnologías de tratamiento

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas residuales de diversos orígenes ha impulsado el desarrollo de tecnologías de purificación. La aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de los efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente usando un amplio espectro de tecnologías de recuperación diseñadas para aislar o destruir los contaminantes, alterando su estructura química, y también para recuperar si es posible algún material de cierto valor económico. Materiales peligrosos se modifican de tal forma que llegan a ser no tóxicos. Se distinguen tecnologías a base de procesos físicos, químicos y biológicos [14]. El proceso de descontaminación, dependiendo de la eficacia esperada del tratamiento, consiste en combinación de distintas técnicas. Existen varios niveles de purificación de las aguas residuales:

- Pretratamiento: son los tratamientos físicos considerados como la primera etapa de la descontaminación y consisten en remover sólidos presentes.
- Tratamientos primarios: tratamientos físico-químicos indicados para residuos inorgánicos disueltos o en suspensión, sedimentándolos y removiéndolos como lodo.
- Tratamientos secundarios: estos tratamientos esencialmente son biológicos y emplean intencionalmente bacterias benéficas para consumir otra parte de contaminantes que no fueron removidos.
- Tratamientos terciarios: tratamientos especiales complementarios que se pueden utilizar después de todos los anteriores, cuando ya se ha logrado eliminar un 85% de los contaminantes.

Los tratamientos terciarios son los que más avances han tenido, son muy variados y se adaptan a las características del agua contaminada. Los tratamientos de aplicación

habitual (primarios y secundarios) a veces resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso ulterior del efluente tratado y en los países industrializados se está recurriendo cada vez más al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs), poco aplicados y menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los PAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala.

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue establecido en 1987 [15], los PAOs se definieron como procesos de generación y uso de especies transitorias, principalmente del radical hidroxilo (OH^*) que posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Los PAOs se clasifican en [16]:

- procesos no fotoquímicos (ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidación electroquímica, radiólisis etc.)
- procesos fotoquímicos (fotólisis del agua con el ultravioleta en el vacío (UVV), UV/peróxido de hidrógeno, UV/ O_3 , foto-Fenton, fotocatalisis heterogénea etc.)

Los PAOs no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Los PAOs fotoquímicos originan el radical hidroxilo transformando las especies químicas mediante la irradiación luminosa. Las ventajas de los PAOs sobre los métodos convencionales de purificación son las siguientes:

- no sólo se cambia de fase el contaminante, sino que se transforma químicamente.
- generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante; en cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- usualmente no generan barros, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición, ni se forman subproductos de reacción (o se forman en baja concentración).

- son muy útiles para contaminantes que resisten otros métodos de tratamiento y sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppm).
- en muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

Los PAOs son especialmente útiles como procesos de postratamiento de las aguas antes de la descarga final y como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación. La explicación de la eficiencia de las técnicas PAOs consiste en que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y velocidad de oxidación por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo OH^\bullet que tiene propiedades adecuadas para atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 1000 veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 .

1.3. La Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea comparte con los otros PAOs la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción (directa o indirecta) de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) [17]. En la superficie del contacto interfacial entre sólido y la solución ocurren las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [18]. La excitación del catalizador puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa, cuando éste absorbe los fotones de energía.
- Por excitación de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que son capaces de donarle electrones (la fototransformación y el fotodepósito de metales, cuando las especies iónicas se convierten en su forma sólida metálica y se depositan sobre la superficie del semiconductor, o se transforman en otras especies solubles).

En la figura 1.2 se presentan esquemáticamente los procesos que ocurren en una partícula de catalizador cuando ésta es excitada directamente con luz suficientemente energética. En un catalizador – semiconductor iluminado con la luz solar de energía igual o

mayor que la de su banda prohibida - los electrones transitan de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose los huecos en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco, cuya vida media está en el rango de los nanosegundos, deben migrar a la superficie y reaccionar con especies disueltas. La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica hacia la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno del semiconductor. El ion OH^- del agua reacciona con los huecos para formar radicales libres de hidroxilo OH^\bullet , capaces de oxidar las moléculas orgánicas. El oxígeno disuelto, al reaccionar con los electrones, forma los radicales del superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, estos participan en las reacciones de reducción [19].

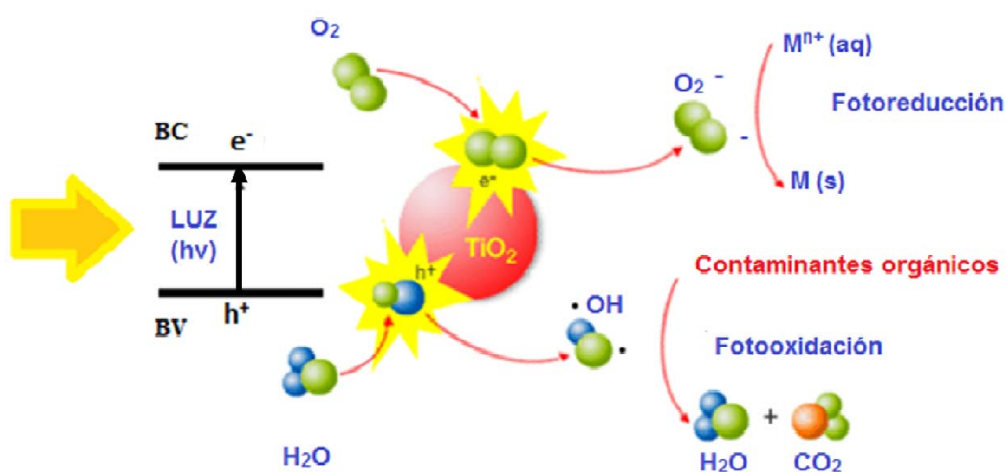


Fig. 1.2 Procesos que ocurren en la interfaz catalizador-electrolito bajo iluminación.

El proceso de la fotocatalisis es superficial [20]. En la superficie se disminuyen los números de coordinación de los elementos, la reactividad química de los átomos de superficie es mayor que la de los del interior del cristal, aumentando en aristas, vértices y otros tipos de defectos, con menores números de coordinación todavía, debilitando así el enlace.

1.4 Semiconductores

Como catalizadores para fotodegradación se han empleado mucho los semiconductores. Estos pueden ser elementales, del grupo IV de la tabla periódica, y compuestos, los cuales son formados por una combinación de los elementos de distintos grupos [21]. Un semiconductor es un sólido amorfo, policristalino o monocristalino cuya conductividad se encuentra entre la de un material conductor y un aislante y puede crecer significativamente con aumento de la temperatura, del contenido de impurezas del material, o bien por iluminación.

Las propiedades eléctricas de los semiconductores se explican por la teoría de las bandas, que proviene de la teoría de los orbitales moleculares (TOM). En esta teoría se considera el enlace metálico como un caso extremo del enlace covalente, en el que los electrones de valencia son compartidos de forma simultánea por todos los cationes. Al formarse un sólido, los átomos constituyen una red tridimensional infinita cristalina. Debido a la proximidad de los átomos desaparecen los orbitales atómicos (o estados energéticos atómicos) y mediante su traslape se forman orbitales moleculares con energías muy parecidas, resultando entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos o “bandas de energía”. La banda ocupada por los orbitales moleculares con los electrones de valencia es la banda de valencia, mientras que la banda formada por los orbitales moleculares vacíos es la banda de conducción. Entre las bandas de valencia y conducción hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”. Cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida”. La diferencia en propiedades conductoras de los materiales semiconductores se relaciona con el ancho de la banda prohibida y la probabilidad de los electrones de pasar a través de dicha banda. Los aislantes poseen $E_g > 4$ eV, en los semiconductores $E_g < 4$ eV, en los metales las bandas de valencia y conducción se traslapan.

Los semiconductores se dividen, tomando en cuenta la estructura de bandas de energía (ver Fig.1.3), en semiconductores de banda directa o indirecta. En los semiconductores de banda directa el mínimo de la banda de conducción en el espacio del vector \mathbf{k} está justo en el valor $\mathbf{k} = 0$ y coincide con el máximo de la banda de valencia. En los de banda indirecta el mínimo de la banda de conducción está alejado del valor $\mathbf{k} = 0$ en

donde se localiza el máximo de la banda de valencia (el proceso de la migración de los electrones es distinto).

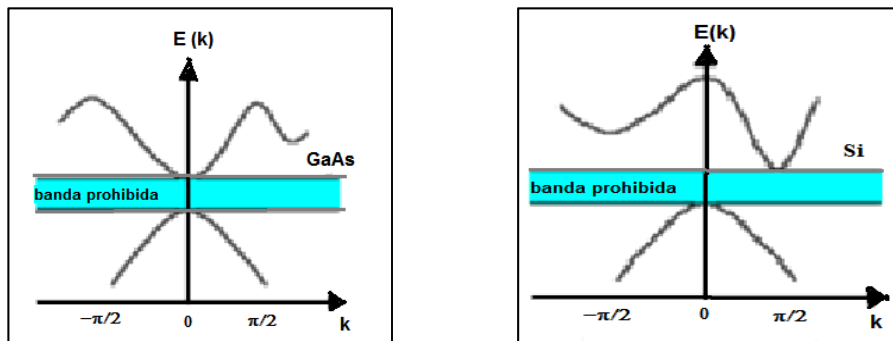


Figura 1.3 Esquema que representa los semiconductores de banda directa e indirecta.

Además, los semiconductores pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que se encuentran sin ningún material adicional que se pueda considerar como una impureza y que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente. Los semiconductores extrínsecos son aquellos a los que se les ha introducido un elemento contaminante o impureza, que cambia las propiedades de conducción de los materiales intrínsecos, reduciendo su resistividad. La consecuencia de impurificar con materiales, llamados aceptores, es la aparición de un hueco por cada átomo de impureza introducido en el cristal, generándose un material tipo *p*, como se muestra en la figura 1.4a. Si el material dopante es donador, sobra un electrón débilmente ligado por cada átomo de impureza, que podría pasar a la banda de conducción, dando como resultado un material del tipo *n*.

1.4.1 Dióxido de Titanio (TiO₂)

Existen varios semiconductores de banda ancha con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. El potencial de reducción de los huecos h⁺ de la banda de valencia de estos semiconductores es termodinámicamente adecuado para oxidar cualquier molécula orgánica. Estos materiales son económicamente accesibles, incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza, pueden excitarse con la luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar ($\lambda > 310$ nm).

En particular el dióxido de titanio TiO_2 [22] es uno de los semiconductores que más se ha estudiado y tiene mejores perspectivas para ser utilizado como fotocatalizador. El TiO_2 es un polvo de color blanco, utilizado como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, como absorbente de rayos UV en productos cosméticos, como recubrimiento anticorrosivo por su estabilidad, como componente de los productos en la industria cerámica. El TiO_2 es un material inocuo, relativamente barato, resistente a la fotocorrosión, además presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano. El potencial redox del TiO_2 correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción en contacto con una solución es 3.2 y 0, respectivamente.

El dióxido de titanio posee cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura octaédrica o ditetragonal), anatasa (estructura octaédrica o ditetragonal), brookita (estructura ortorrómbica) y una estructura de alta presión del tipo $\alpha\text{-PbO}_2$. El rutilo y la anatasa son las formas cristalinas que más importancia tienen como fotocatalizadores y se diferencian por el ensamble de la cadena de octaedros y por la distorsión de cada octaedro. En la superficie de la anatasa los átomos tienen menor número de coordinación, son más reactivos, en comparación con el rutilo, favoreciendo la disociación de las moléculas del agua. La fase anatasa de TiO_2 es la estructura con mejores propiedades fotocatalíticas [23]. El TiO_2 es un semiconductor del tipo n, que presenta banda prohibida directa con valor de la brecha de energía prohibida de 3.08 eV (anatasa) y 3.18 eV (rutilo). Los parámetros de su red son: $a = b = 4.5845 \text{ \AA}$, $c = 2.9533 \text{ \AA}$ (rutilo) y $a = b = 3.7330 \text{ \AA}$, $c = 9.370 \text{ \AA}$ (anatasa) [24].

1.4.2 Sensibilización

La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , pues este sólo es activo en la región del ultravioleta cercano (388 nm) y aprovecha un porcentaje cercano al 5 % de la intensidad integrada de la luz solar. Para ampliar la región utilizable de espectro solar, y así la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han utilizado semiconductores con menor banda prohibida para sensibilizar al TiO_2 [25 - 27]. Es decir, se han creado materiales de semiconductores acoplados (compositos), para obtener el efecto de la fotosensibilización

(ver Fig.1.4). Aquí, se utilizan los portadores originados en el semiconductor de menor banda prohibida, los cuales se trasladan al otro, logrando así extender la respuesta de fotocatalizador a irradiaciones menos energéticas y mejorando el aprovechamiento de la energía solar de máxima intensidad integrada. De este modo se logra también aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas, reduciendo la recombinación de fotoelectrones y huecos, lo que conduce al aumento de la actividad fotocatalítica.

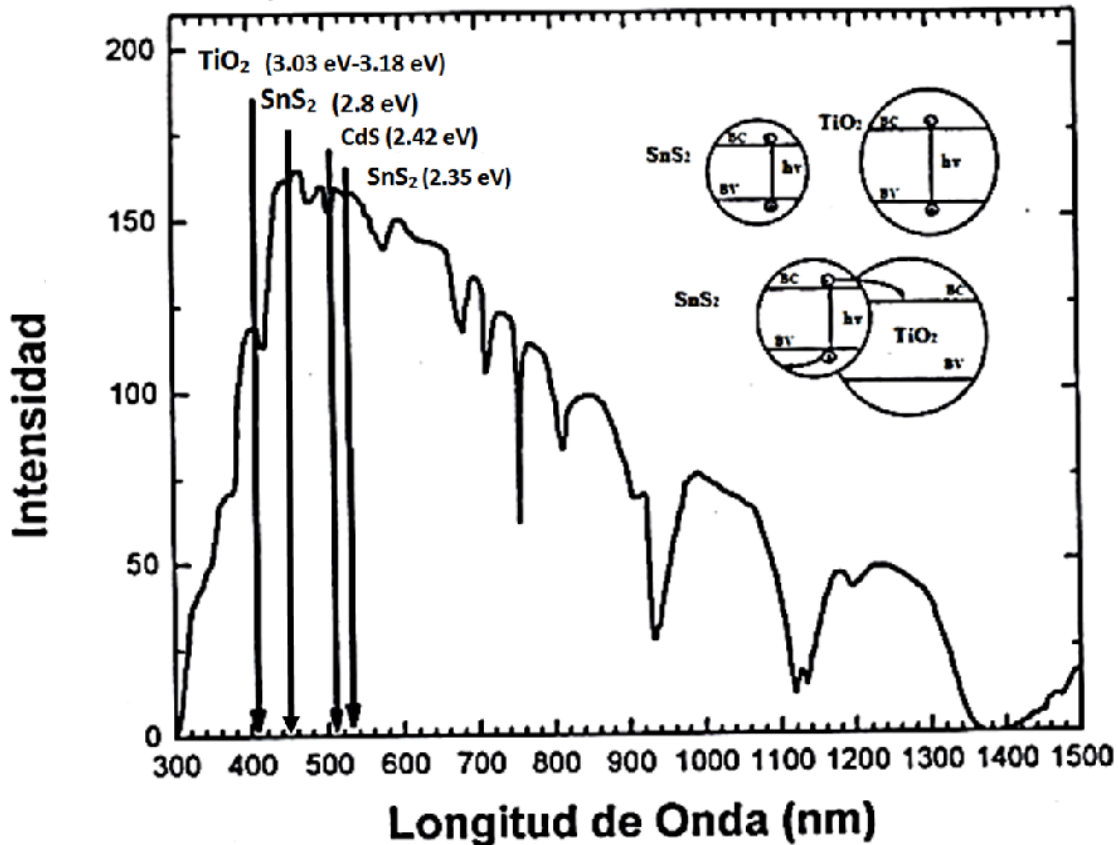


Figura 1.4 Espectro de la radiación solar y energías de banda prohibida de TiO_2 , CdS , SnS_2 y mecanismo de transferencia de portadores en el compuesto $\text{TiO}_2 - \text{SnS}_2$.

A semejanza de lo que ocurre cuando dos semiconductores se unen, en la representación esquemática, los niveles de Fermi de los materiales del compuesto se igualan originando así el reacomodo de las bandas de conducción, lo que permite la transferencia de carga en la dirección adecuada.

Un semiconductor que se ha utilizado como la fase dispersa en la matriz de TiO_2 para mejorar su fotoactividad es el sulfuro de cadmio (CdS). El CdS es un material con un

intervalo de absorción óptica amplio, sensible a la radiación visible, pues su energía de banda prohibida coincide con el valor de energía que tiene la mayor intensidad integrada de la emisión solar (2.42 eV, 516.6nm). Debido a estas características el CdS se usa para sensibilizar al TiO₂ o individualmente como fotocatalizador [28]. Sin embargo, el mayor problema al emplear el sulfuro de cadmio es la posible disociación debido a la fotosensibilidad que presenta. La disociación de CdS por la fotosensibilidad conduce a la reducción de Cd²⁺ a Cd elemental, un metal pesado que tiene efectos adversos para el medio ambiente y está clasificado como nocivo para la salud humana (la presencia del Cd elemental en el organismo humano afecta su densidad ósea, sistema cardiovascular, riñones y provoca cáncer). Actualmente, se realizan investigaciones sobre semiconductores con propiedades físicas y químicas que permitan reemplazar al CdS [29]. Entre estos semiconductores están los calcogenuros metálicos, en especial los compuestos de azufre, formados por los elementos Sn y S, (SnS, Sn₂S₃ y SnS₂), el disulfuro de estaño SnS₂ (2.3eV, 539nm) en particular.

1.4.3 Disulfuro de Estaño (SnS₂)

Si el disulfuro de estaño (SnS₂) se obtiene por el método de precipitación su forma es en polvo de color amarillo; este polvo por la acción del calor se vuelve café. Este material está compuesto por elementos abundantes en la naturaleza, lo que lo convierte en un material barato. En general el estaño y sus sales inorgánicas simples no son tóxicos. El SnS₂ se conoce con el nombre de oro musivo a causa de su color amarillo y se usa tradicionalmente en forma de polvo para broncear artículos de madera. Este material se investiga para ser utilizado como componente de baterías de ion Litio, como fotocatalizador para el tratamiento de aguas, en celdas solares, etc. [30]. El SnS₂ cristaliza como mineral Berendtitita [31]. Los dos politipos más comunes de la Berndtitita son 2T (sistema cristalino trigonal) y 4H (sistema cristalino hexagonal). La estructura del SnS₂ se compone del tal modo, que el átomo del metal se coordina de forma octaédrica con los átomos calcogenos, formandose las capas bidimensionales constituidas por los átomos de metales entre los átomos calcogenos. Diferentes politipos de SnS₂ se producen por distintos tipos de apilado de capas bidimensionales. Los politipos se caracterizan por tener dos parámetros de la celda elemental iguales y el tercero es variable. Los politipos se señalan con las letras del

alfabeto latino, que corresponden a su sistema cristalino, delante de los cuales está la cifra, que señala el número de capas. Por ejemplo el sistema hexagonal que consiste de 4 capas se señala 4H, trigonal de dos capas 2T.

El SnS_2 es un semiconductor de tipo **n** con una banda de energía prohibida directa de 2.35 eV. Los parámetros de red de la Berendtita 2T son: $a = b = 3.639 \text{ \AA}$, $c = 5.868 \text{ \AA}$; los parámetros de red de la Berendtita 4H son: $a = b = 3.650 \text{ \AA}$, $c = 11.811 \text{ \AA}$ [32]. Las propiedades físicas y químicas de SnS_2 permiten utilizarlo para reemplazar al CdS en la sensibilización del TiO_2 , ya que el SnS_2 no produce residuos peligrosos que tengan efectos adversos para el medio ambiente y la salud humana.

1.5 Compositos

Un composito es un material compuesto por una mezcla de distintos materiales, que posee interfaz definida entre sus componentes, incorporando sus propiedades físicas y químicas para lograr mejorar algunas características determinadas. Los componentes del composito mantienen sus identidades químicas y físicas por lo menos a un nivel microscópico [33].

Los compositos están constituidos de una matriz y un huésped, insolubles entre sí (ver Fig.1.5). Las propiedades de los compositos se determinan por las características de los compuestos constituyentes, tamaño de las partículas, morfología del sistema y naturaleza de la superficie de separación. Los compositos se clasifican según tipo de matriz (cerámica, metálica, polímero, carbono), tipo de huésped (fibras, partículas), por forma (películas, fibras, partículas) y por tipo de refuerzo (continuo (fibras) o discontinuo (partículas dentro de matriz)).

Por lo que se refiere al compuesto $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$, se busca obtener un material con las propiedades electrónicas y ópticas de TiO_2 , que al mismo tiempo presente la absorción en la región visible tan buena como la del SnS_2 . El composito $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ presenta un intervalo de absorción óptica tan amplio como el del $\text{TiO}_2\text{-CdS}$, esto lo hace susceptible de ser aplicado como fotocatalizador en la región del ultravioleta y visible, como ocurre con el $\text{TiO}_2\text{-CdS}$.

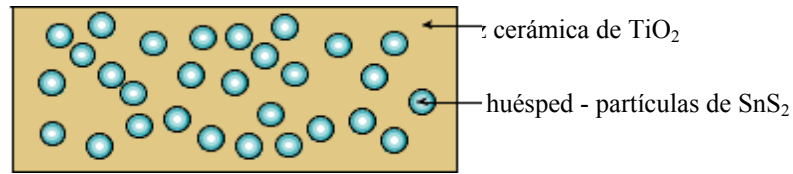


Figura 1.5 Material compuesto $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$.

1.6 Técnicas de crecimiento

En actualidad existe una gran variedad de técnicas usadas con éxito para la síntesis de semiconductores (polvos y películas), entre las que se pueden mencionar: depósito de vapor químico (CVD - Chemical Vapor Deposition) [34], evaporación térmica (PVD - Physical Vapor Deposition) [35], rocío pirolítico [36], [37], epitaxia por emisión molecular (MBE – Molecular Beam Epitaxy) [38], síntesis hidrotermal [39], depósito por baño químico (CBD-Chemical Bath Deposition) [40], técnica de Sol-Gel [41]. Por su sencillez, bajo costo y resultados reportados, para este trabajo se emplean las siguientes técnicas de síntesis:

- Método de baño químico
- Método de Sol-Gel inmersión

1.6.1 Método de baño químico

El método de baño químico (BQ) [40] es uno de los más simples de implementar para la preparación de los calcogenuros, tales como sulfuros y selenuros, en forma de nanopartículas, películas delgadas o polvos. Esta técnica permite preparar materiales a presión atmosférica, temperatura ambiente y bajo costo. En el método BQ la síntesis del material se realiza por precipitación. La técnica consiste en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo en una mezcla de reacción, que contiene las soluciones acuosas diluidas de las fuentes de iones metálicos e iones de calcogenuro y un agente “acomplejante”. Los componentes iónicos metálicos, cuando se disuelven en agua, se disocian en sus correspondientes iones, de manera que en la solución éstos se encuentran

libres. El anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. El agente “acomplejante” tiene la función de apartar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente: $M^{n+} + A \rightarrow M(A)^{n+}$, donde M^{n+} es el ion metálico, A es el agente “acomplejante” y $M(A)^{n+}$ es el ion complejo. Los iones metálicos y calcogenuros reaccionan en el volumen de la solución obteniéndose un precipitado del compuesto deseado. Este es el método que se ha elegido para la síntesis del SnS_2 .

1.6.2 Método Sol-Gel

La técnica Sol-Gel ha sido estudiada desde los años 80 y sigue siendo de interés especial. Las películas de TiO_2 obtenidas por este método han mostrado tener buenas propiedades eléctricas y ópticas [41]. En comparación con otros métodos, la técnica Sol-Gel tiene las ventajas de ser muy flexible, simple, de buena reproducibilidad, de bajo costo y fácil, ya que los precursores se procesan a temperatura ambiente y presión atmosférica. Además, la técnica brinda la posibilidad de depositar grandes áreas. Las películas resultantes son homogéneas, de buena adherencia, cubren por completo al sustrato. De manera que este método es el propuesto para obtener las películas de composites en el presente trabajo.

El método Sol-Gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica [42]. El proceso incluye cuatro pasos: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición térmica, y se puede dividir en dos etapas de formación de gel y postgelación (ver Fig. 1.6).

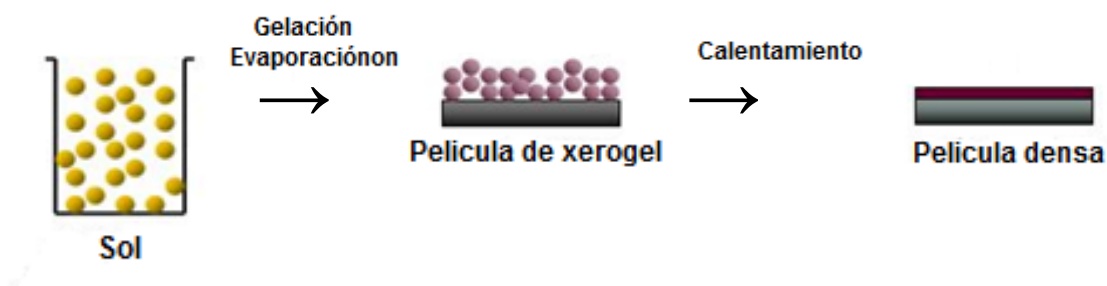
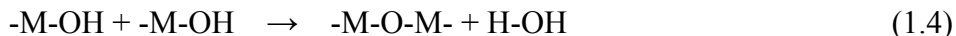
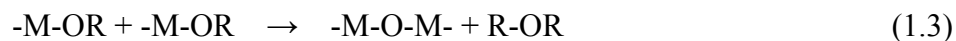
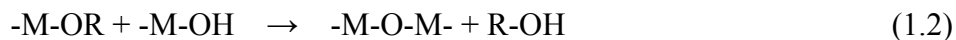
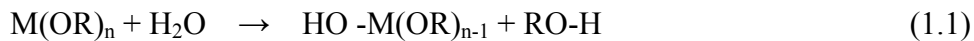


Figura 1.6 Diagrama esquemático del método Sol-Gel.

Las reacciones más importantes que ocurren durante la formación del Sol y su transición a Gel son las de hidrólisis y condensación.



Los compuestos precursores metal-orgánicos (alcóxidos metálicos), que contienen a un radical alquilo (R) unido al átomo metálico (M) a través del átomo de oxígeno (M-O-R), experimentan reacciones de hidrólisis y policondensación para formar un Sol, una suspensión coloidal de partículas sólidas que está en esta condición gracias al movimiento browniano. En esta etapa, en el sistema están presentes cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el solvente líquido. Posteriormente, durante la continuación de la reacción de policondensación, ocurre la transición de Sol a Gel, o alcogel, un sólido con la consistencia de una gelatina, constituido por la fase líquida (el solvente del Sol) atrapada e inmovilizada por la fase sólida en forma de una red tridimensional porosa de partículas pequeñas de óxido. En la postgelación, proceso de secado de alcogel, se presenta una contracción de la red, dando como resultado un gel de mayor consistencia, que posteriormente se transforma por deshidratación en sólido conocido como xerogel. La síntesis se finaliza con un tratamiento térmico, durante la descomposición térmica se elimina el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización (comúnmente a anatasa, aunque a pH muy bajo puede conducir a rutilo [43]). El xerogel se convierte en una estructura cerámica, un óxido metálico denso.

1.7 Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados necesitan la caracterización apropiada para asegurar que el material se obtuvo, comprobando la calidad y determinando sus propiedades. Existen diversas técnicas experimentales de caracterización que se pueden clasificar en dos grupos principales: las técnicas destructivas, que producen un cambio permanente en las

propiedades del material analizado, y las técnicas no destructivas que no lo producen o es mínimo.

Las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo no son destructivas : la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), la difracción de rayos-X (DRX), la espectroscopía micro Raman, la espectroscopía de absorción en el rango ultravioleta y visible (UV-Visible).

1.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y obtención de las imágenes a muy altas magnificaciones de las superficies de los materiales para estudiar su morfología y topografía [44]. La técnica SEM consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones con energías de hasta 30 keV que barre una determinada área de ésta para formar una imagen producida por la dispersión de los electrones. Al hacer incidir un haz de electrones sobre un sólido (ver Fig.1.7a), se producen dos tipos de interacción entre los electrones del haz primario y los átomos del material, las de tipo elástico y las inelásticas. Los electrones retrodispersados son resultado de una interacción elástica, mientras que los electrones secundarios y los rayos-X característicos se producen en una interacción de tipo inelástico. Mediante la transferencia de energía de los electrones del haz primario a los átomos del material en estudio se pueden desprender electrones de valencia débilmente ligados al núcleo, electrones secundarios. Un detector de electrones secundarios (tipo Everhard Thormley) permite, mediante la conversión de la energía de estos electrones en señales eléctricas, obtener imágenes sobre las características morfológicas y topográficas de la muestra en estudio.

El microscopio SEM está compuesto (ver Fig.1.7b) de un cañón de electrones con un filamento emisor, un sistema de lentes electromagnéticas que focaliza y reduce el haz de electrones proveniente del filamento, un sistema de barrido que hace recorrer la superficie de la muestra al haz de electrones una vez que esté focalizado, un sistema para coleccionar y amplificar los electrones emitidos y transformarlos en una señal eléctrica y un sistema de vacío que mantiene la presión en el orden de 10^{-5} torr.

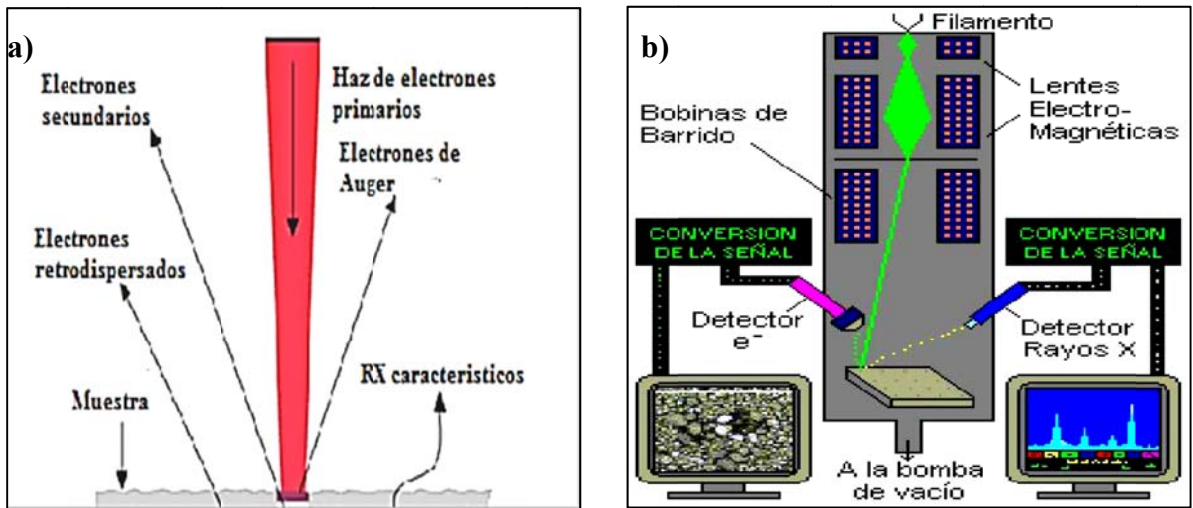


Figura 1.7 a) Interacción del haz de los electrones primarios con la muestra.
 b) Esquema del equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM).

1.7.2 Espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía (EDS)

El microanálisis químico o EDS es una técnica que utiliza la dispersión energética de los rayos-X, emitidos por el material. Esta técnica es usada para identificar la composición elemental de una muestra [45, 46]. Al hacer incidir un haz de electrones de suficiente energía sobre un sólido, se producen, en una interacción de tipo inelástico entre el haz y la muestra, los rayos-X característicos además de los electrones secundarios y los electrones de Auger (ver Fig. 1.8). Cuando los electrones primarios del haz incidente son suficientemente energéticos, éstos pueden penetrar el interior del átomo y arrancar electrones de las capas internas. El estado de ionización que se genera es inestable y electrones de capas superiores brincan para llenar el hueco producido. Si durante este proceso participan dos niveles de energía se produce un rayo-X característico del elemento que fue ionizado y de los niveles que participan; mediante estos valores de energía se puede identificar la composición química del material así como la distribución de los elementos presentes, ya que los elementos de la Tabla Periódica que emiten rayos-X lo hacen con cantidades únicas de energía. Este es el principio de la técnica EDS.

El sistema de análisis EDS trabaja como un equipo integrado a un microscopio electrónico de barrido, ya que aprovecha las energías características de los rayos-X emitidos. Para el análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X se requiere mantener al detector a una temperatura cercana a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para reducir las interferencias electrónicas. La corriente que se produce a través de los fotones individuales de rayos-X se amplifica en el detector y se introduce en un analizador. Para determinar las concentraciones de los elementos presentes, se aplica a las intensidades medidas una corrección tipo ZAF que toma en cuenta al número atómico Z , la absorción A y la fluorescencia F .

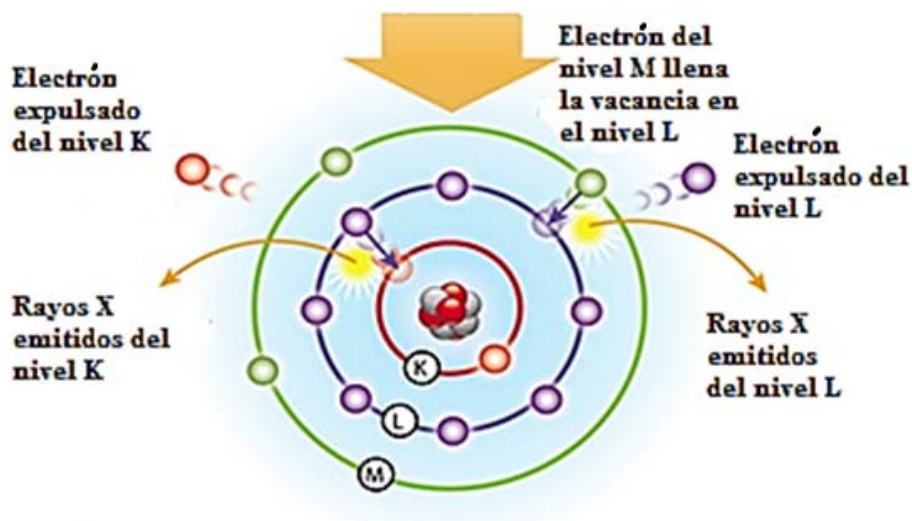


Figura 1.8 Diagrama esquemático de la generación de los rayos-X característicos, resultado de la interacción del haz energético con el átomo.

1.7.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución basada en las vibraciones, que proporciona información química y estructural del material, permitiendo así su identificación [47], [48]. Cuando se analizan áreas muy pequeñas de la muestra, la técnica se denomina espectroscopia micro-Raman. El análisis se basa en el examen del haz dispersado por un material al incidir sobre él un haz monocromático de un láser. Una

pequeña porción de la luz incidente es dispersada inelásticamente (presenta frecuencias distintas del incidente) y a esta se le denomina dispersión Raman (ver Fig. 1.10).

El proceso de la dispersión Raman ocurre debido a que el haz al interactuar con el material cambia el estado actual (vibracional o rotacional) del material a otro distinto, cambiando su polarizabilidad. El modo vibracional es característico para distintas moléculas o estructuras cristalinas, lo que permite identificar a las especies presentes en la muestra. La anchura media, la posición y la intensidad del pico de la línea Raman están relacionadas con la calidad cristalina y composición del material.

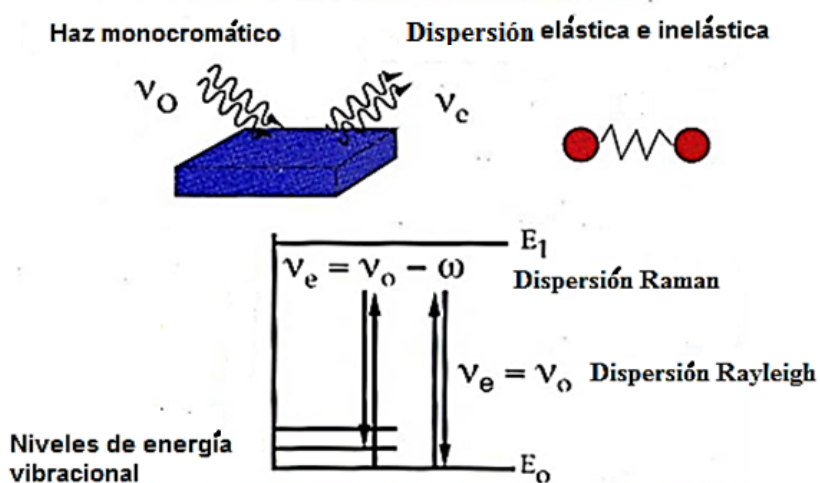


Fig.1.10 Esquema del fenómeno de la dispersión Raman.

1.7.4 Absorción óptica y reflectancia difusa

La espectrometría de absorción en ultravioleta-visible (UV-Vis) es una de las técnicas más usadas que se basa en la absorción de radiación por la materia en el rango de longitudes de onda entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano (180-1100 nm) [48]. La determinación de la absorción luminosa en este rango permite evaluar el coeficiente de absorción, la energía de banda prohibida E_g (películas delgadas de semiconductores), identificar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes y se aplica en el análisis cuantitativo de soluciones determinando las concentraciones de las especies disueltas.

Cuando un haz de luz monocromática incide perpendicularmente sobre un material, fracciones de la potencia incidente (I_0) serán reflejadas (R), transmitidas (T) o absorbidas

por el material. Un fotón de la luz puede ser absorbido y su energía es transferida a un electrón de la banda de valencia, excitándolo hacia la banda de conducción, si su energía es mayor que la banda prohibida del material E_g . La intensidad del haz después de atravesar el material es: $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, donde α es el coeficiente de la absorción y x es el grosor de la muestra. El espectrofotómetro determina la relación I_T/I_0 , la fracción de radiación incidente que consigue atravesar la muestra que se define como la transmitancia T , lo que permite definir la absorbancia $A = -\log I_T/I_0 = -\log T$.

En el caso de que la muestra sea líquida, el cambio de intensidad del haz incidente, después de atravesar el material, depende de la distancia recorrida x y de la concentración C de la especie absorbente que está presente en la disolución. Si la radiación atraviesa una capa de espesor infinitamente pequeño (dx) de disolución que contiene una especie absorbente, la disminución de intensidad $dI = -k I C dx$, donde k es una constante de proporcionalidad. Integrando la expresión $dI/I = -k C dx$,

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^x k C dx, \quad (1.5)$$

$$\ln (I/I_0) = -k C x = 2.3 \log (I/I_0), \quad (1.6)$$

donde,

$$\log (I/I_0) = -\log T = A \quad (1.7)$$

por lo tanto $A = \varepsilon \times C \times x$, siendo la constante $\varepsilon = -k / 2.3$ el coeficiente de extinción molar característico para cada sustancia absorbente, que depende de la longitud de onda.

La expresión para absorbancia $A = \varepsilon \times C \times x$ es una de las formas de la ley de Beer-Lambert y se considera el fundamento de la espectroscopía de absorción UV-Visible para soluciones.

El espectrofotómetro (ver Fig. 1.11) consiste de una fuente de la energía radiante, un selector de longitudes de onda, un detector y un procesador de señales y lectura. La fuente envía la radiación de la longitud de onda seleccionada a través de la muestra, la radiación transmitida se mide por la unidad de detección y procesamiento de la señal.

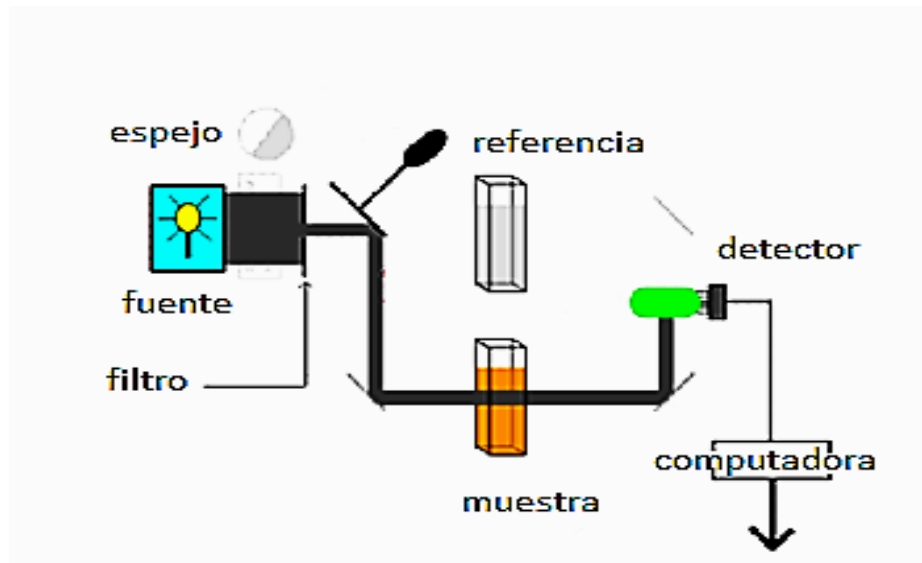


Figura 1.11 El esquema del equipo de la espectroscopia UV-Visible.

En el caso de muestras sólidas no es posible aplicar la ley de Beer-Lambert, la absorbancia se determina por $A = \alpha x$, donde x es el espesor de la muestra y α el coeficiente de absorción. α se expresa utilizando la ecuación de Bouguer-Lambert: $\alpha = -1/x \ln(I_T/I_0)$. Para las transiciones de la banda directa (descripción semi clásica) $\alpha = \text{const}(h\nu - E_g)^{1/2}$. Como $\alpha h\nu = -\ln I_T/I_0$, en el experimento de transmitancia se determina la absorción. En la descripción cuántica $\alpha h\nu = \text{const}(h\nu - E_g)^{1/2}$, $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu - E_g$. Al graficar $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del haz incidente E , se puede conocer el valor de la brecha de energía E_g , encontrando el punto de intersección de la línea recta que se ajusta al cambio de la pendiente de absorción más pronunciado, al extrapolar esta recta se corta al eje de energía donde $\alpha h\nu^2 = 0$, por lo que $h\nu = E_g$.

Así, los experimentos permiten obtener, además de la absorción, el valor aproximado de la energía de la banda prohibida, identificando de este modo la presencia de los materiales [49]. La determinación del valor aproximado de E_g se basa en que el espectrofotómetro mide la fracción de radiación incidente que consigue atravesar la muestra, o transmitancia. Las medidas de transmitancia son posibles, si la muestra en forma de película sobre un sustrato es suficientemente translúcida, permitiendo el paso de la luz incidente.

Para las muestras que no permiten el paso de la luz o que son muy dispersivas (polvos, películas gruesas), la absorción luminosa se determina, por medio de la técnica de

reflectancia difusa [50]. La señal de transmitancia ($T=I/I_0$) viene inmersa en la reflectancia difusa, debido a que al ser dispersado el haz incidente en el material analizado, éste atraviesa algunos granos de la muestra y parte del mismo puede nuevamente ser dispersado y abandonarla, por lo tanto el haz al haber atravesado parte de la muestra tiene información sobre la absorción (ver Fig. 1.12a).

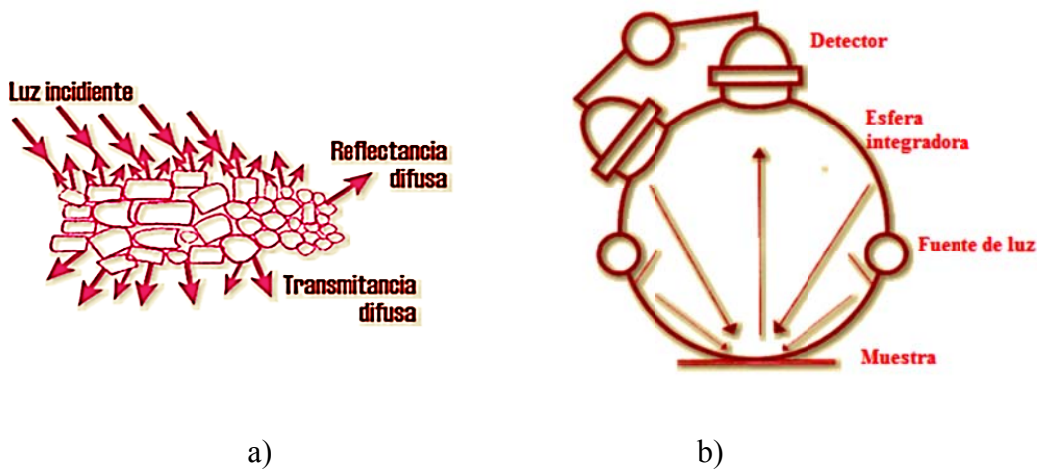


Figura 1.12 a) Representación esquemática del fenómeno de la reflectancia difusa
 b) Esquema de equipo de la espectroscopia de Reflectancia Difusa

Kubelka y Munk [51] sugirieron, que el fenómeno de la dispersión, igual que el de la absorción, es de primer orden. A la expresión que determina el cambio de la intensidad por la absorción en caso de que no existiera dispersión $dI = -\alpha I dx$, se le agregan otros términos: $dI = -\alpha I dx - S I dx + S J dx$, donde S es el coeficiente de dispersión o coeficiente de Kubelka-Munk, I el flujo de radiación incidente y J el flujo de radiación reflejada. La transmitancia y reflectancia se definen como $T = I_T/I_0$, $R = J_r/I_0$.

Al resolver las siguientes ecuaciones diferenciales (ver Fig. 1.13):

$$dI(x)/dx = (K + S)I(x) - SJ(x) \quad (1.8)$$

$$dJ(x)/dx = -(K + S)J(x) + SI(x) \quad (1.9)$$

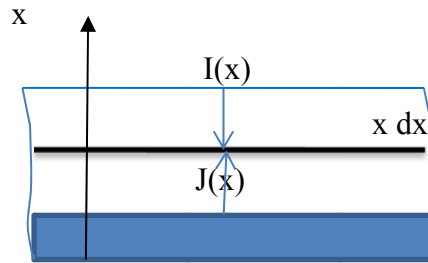


Figura 1.13 Representación esquemática del proceso de interacción de la luz con el material en la formulación de Kubelka-Munk.

las funciones R y T están en función de cuatro parámetros: el coeficiente de dispersión S , el coeficiente de absorción α , el espesor de la capa L y la reflectancia del material detrás del recubrimiento R_g . Las soluciones se expresan como:

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \coth(bSL))}{a - R_g + b \coth(bSL)}, \quad T = \frac{b}{a \sinh(bSL) + b \cosh(bSL)}, \quad (1.10)$$

$$a = \frac{S + \alpha}{S}, \quad b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (1.11)$$

Mediante el formalismo desarrollado por Kubelka-Munk (KM) se obtiene una función que es directamente proporcional a la absorbancia de la muestra. Así, para los materiales que no permiten el paso de la luz, el valor de energía E_g se estima usando el procedimiento que para los materiales traslucidos. El coeficiente de absorción α se cambia por el coeficiente de KM: $(KM \cdot h\nu)^2 \approx (h\nu - E_g)$. Graficando $(KM \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$, en la intersección de la recta ajustada al cambio abrupto de la curva de absorción con el eje de energía se encuentra la energía E_g . La reflectancia difusa es una técnica de análisis directo, no destructiva, rápida, económicamente accesible y fácilmente reproducible. Para el análisis de la espectroscopia por método de reflectancia difusa se emplea el Espectrofotómetro UV-Visible, al que se acopla el accesorio de reflectancia difusa, que consiste de una esfera integradora (ver Fig. 1.12b).

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de los materiales

En este capítulo se describen los dispositivos experimentales y métodos de preparación de las soluciones para el crecimiento de polvo de SnS₂, películas de TiO₂ y del composito TiO₂-SnS₂.

2.1 Lavado de sustratos.

La limpieza de sustratos es importante ya que de ésta depende la adherencia de las películas. Los portaobjetos de vidrio (Corning), usados como sustratos para depositar las películas, se introducen inicialmente en el equipo ultrasónico sumergidos en un vaso con acetona durante 15 min. Posteriormente, se tallan con esponjas en forma circular con un detergente comercial y se enjuagan con agua desmineralizada. A continuación, se depositan en un recipiente con el jabón concentrado, 10 min de cada lado, se enjuagan con agua desmineralizada y se colocan en una solución de ácido nítrico en agua desionizada, en proporción 1:4, por 10 min de cada lado. Al terminar el lavado, los sustratos se enjuagan con el agua desionizada, se secan y se almacenan evitando que los sustratos se toquen entre sí para no rallar la superficie. El vaso se cubre con Kleen Pack para proteger los sustratos del polvo, ya que éste pueden provocar un mal depósito.

2.2 Síntesis del polvo de SnS₂

La elección de la metodología utilizada para obtener el polvo de SnS₂ se basa en los trabajos previos del cuerpo académico de Materiales Fotocatalíticos y Fotoconductivos del IFUAP (CA-MFF) [52]. Los reactivos que se usaron para la síntesis se especifican en la tabla 2.1. Como fuente de cationes de Sn⁴⁺ se usó tetracloruro de estaño pentahidratado SnCl₄·5H₂O. La tioacetamida CH₃C(S)NH₂ se ocupó como fuente de los aniones de S²⁻. El acomplexante aplicado fue ácido clorhídrico HCl y el agua desionizada se adicionó como

solvente hasta alcanzar el volumen de 50 ml. La solución de crecimiento para SnS_2 se preparó mezclando los precursores, en el dispositivo presentado en la figura 1.2. En la tabla 2.1 se dan los detalles de los compuestos utilizados y su preparación para el baño de crecimiento.



Figura 2.1 Dispositivo utilizado para la síntesis de SnS_2 por el método de Baño Químico.

Tabla 2.1 Reactivos usados para la síntesis del SnS_2 .

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Concentración (mol/l)	Masa / Volumen (g/ml)
Tetracloruro de estaño pentahidratado $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98	0.0689	2.4180
Ácido clorhídrico HCl	Productos químicos Monterrey	38		2
Tioacetamida	Sigma Aldrich	98	0.1378	1.0352

CH ₃ C(S)NH ₂				
-------------------------------------	--	--	--	--

Las siguientes reacciones describen el mecanismo de formación del SnS₂.

- A. Inicialmente al vaso de reacción se agregó tetracloruro de estaño, disuelto en 28 ml de agua desionizada. Los cationes Sn⁴⁺ son producto de la disociación de SnCl₄·5H₂O en el agua.



- B. Luego a la solución se adicionó el ácido clorhídrico. Los cationes Sn⁴⁺ se combinan con el HCl para formar el ácido cloroestánnico H₂[SnCl₆] como complejo de estaño, cuya formación y disociación son reversibles.



- C. Posteriormente al vaso se agregó tioacetamida, disuelta en 20 ml de agua desionizada. La tioacetamida se hidroliza en la solución acuosa, formando ácido sulfhídrico H₂S y acetamida .



- D. El H₂S se disocia para formar aniones de S²⁻



- E. Los iones Sn⁴⁺ y S²⁻ reaccionan en el volumen de la solución obteniéndose un precipitado del SnS₂.



La mezcla se mantuvo a 25 °C durante 5 h, con agitación constante y una rapidez de 350 rev/min, homogeneizando así la solución. El pH de la reacción se mantuvo en 0.2. Posteriormente, el vaso de reacción con la solución se quedó a temperatura ambiente durante 2 semanas para terminar el proceso de síntesis del SnS₂ y lograr la formación de los polvos. Al final se obtuvo el precipitado de SnS₂ de color amarillo, como se observa en la figura 2.2. Dada la capacidad del instrumental usado para la síntesis, se realizaron dos crecimientos con los mismos parámetros. Los equipos utilizados en la síntesis se describen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Equipo requerido para la síntesis y preparación de los polvos de SnS₂.

Equipo	Marca
Balanza analítica	Ohaus modelo Explorer
Equipo para controlar temperatura	Polyscience,
Parrilla con agitador magnético	Barnstein Termolyne, modelo Cimarec
pH-metro	Fisher Scientific, modelo AB15 Plus
Cubeta de ultrasonido	NEY Ultrasonic 57 H
Centrifuga	Spectrafuge 16 M
Horno tubular	Barnstein Termolyne, modelo F21130

Al terminar la reacción, la solución se filtró, usando el filtro de marca Macherey-Nagel Rundfilter 100 G16, que detiene partículas de tamaño mayor a 10 nm. El polvo obtenido se lavó hasta alcanzar un pH=5, se secó, se separó del filtro y se molió. Se realizaron dos moliendas del polvo durante 25 min en un mortero de Ágata.

En base a investigaciones previas del CA-MFF se aplicó un tratamiento térmico al polvo de SnS₂ con el objetivo de estabilizarlo y mejorar su cristalización (esto se comprobó mediante DRX).



Figura 2.2 Filtración de la solución, pulverización del material, lavado del polvo.

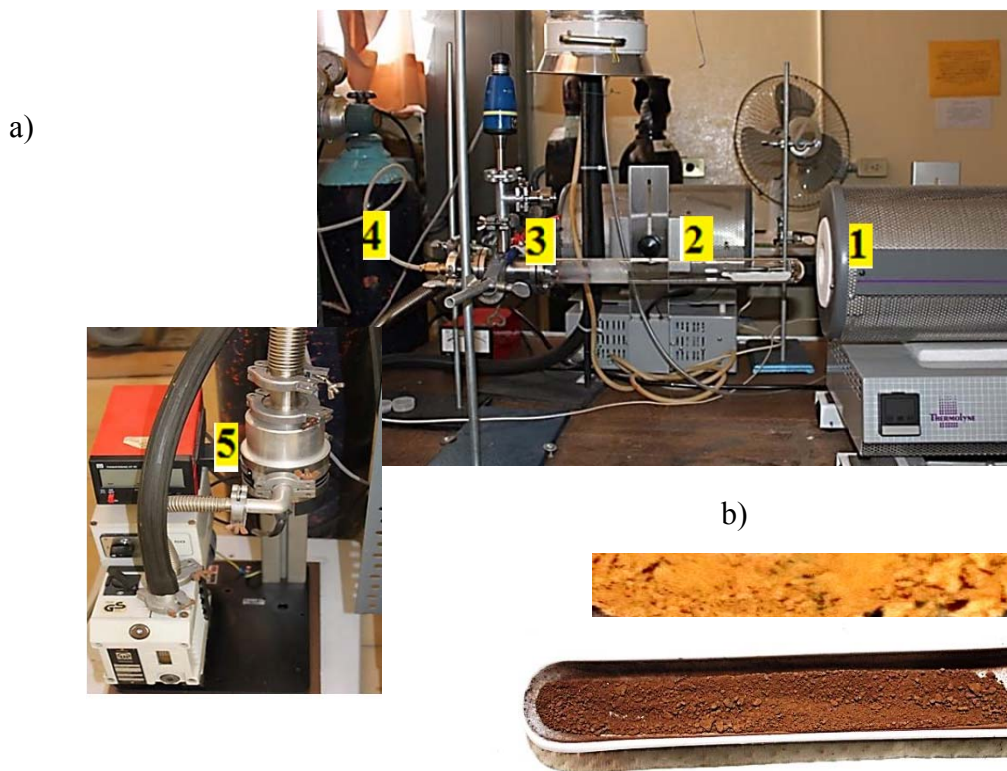


Figura 2.3 a) Dispositivo experimental para el tratamiento térmico del SnS_2 . 1- horno tubular, 2- tubo de cuarzo o cámara de tratamiento, 3- conector a las bombas de vacío, 4- tanque de Ar, 5- bombas del vacío. b) polvo de SnS_2 tratado térmicamente.

Las dos porciones del polvo obtenido se mezclaron antes de tratarlo térmicamente, homogenizando así el material y asegurando que al sintetizar los compositos se usara polvo de SnS₂ del mismo tipo.

Para la realización del tratamiento se armó un dispositivo con dos bombas (mecánica y turbo), un tubo de cuarzo, un conector, un tanque de argón (Ar) y un horno, como se muestra en la figura 2.3.

Inicialmente en el tubo de la reacción se mantuvo una presión de 3×10^{-2} mbar, posteriormente, el tubo se llenó con el Ar, el vacío se bajó hasta 8 mbar, la cámara se purgó 3 veces con Ar. El polvo de SnS₂ se mantuvo a 400 °C durante 2 h con presión inicial de 8 mbar y presión final de 9 mbar. Al finalizar el proceso el polvo tratado térmicamente cambio el color de amarillo a café oscuro (Fig. 2.3 b).

2.3 Síntesis de la película de TiO₂

La elección de la metodología utilizada para obtener los copositos se basa en los trabajos previos del CA-MFF [53]. Para sintetizar la película del composito, inicialmente se prepara la solución del crecimiento, obteniéndola mediante la disolución de sales metálicas que contienen los precursores deseados, en un solvente. Posteriormente, el producto de la reacción se deposita en el sustrato. Para preparar la solución del crecimiento de TiO₂ se mezcló, en un vaso de reacción de 50 ml, el n-butanol (C₄H₉OH), el ácido acético glacial (CH₃COOH) y el tetrabutoxido de titanio (Ti(OC₄H₉)₄), como se especifica en la tabla 3.3.

Tabla 2.3 Reactivos para la síntesis del TiO₂.

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Volumen (ml)
C ₄ H ₉ OH	Sigma Aldrich	99.4	36.0
CH ₃ COOH	Omnichem	99.7	3.6
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Sigma Aldrich	97.0	5.0

Como resultado de la mezcla se formó una solución transparente con pH = 5 que se mantuvo en agitación con una rapidez de 350 rev/ min, a temperatura ambiente y durante

0.5 h para homogeneizarla (Fig.2.4). El pH de la reacción juega un papel muy importante determinando las velocidades de hidrólisis y condensación y también influye sobre la estructura cristalina del TiO_2 . Por lo general, el medio muy ácido ayuda a la formación de la fase rutilo, mientras que los medios poco ácidos o básicos orientan hacia la formación de la fase anatasa.

Para obtener las películas de TiO_2 , dos sustratos unidos (asegurando así formación de la película de un solo lado de cada sustrato) se sumergen en la solución del crecimiento a una rapidez constante de 13.1 cm/min. Los sustratos permanecen en la solución durante 15 min y se extraen con la misma rapidez. El sistema usado en el proceso de las inmersiones (ver Fig. 2.5) consiste de un motor, que permite bajar y subir los sustratos sujetos por un clip y amarrados con el hilo al mecanismo giratorio controlado por el motor, un soporte y un dispositivo usado para controlar la rapidez y dirección del movimiento de los sustratos al bajar o subir.



Figura 2.4 Dispositivo utilizado para la preparación del TiO_2 .

Al retirar la película de la solución, ésta se somete a un secado en flujo de aire de 4 cm^3/min en un horno tubular a 100 °C por 15 min (ver Fig. 2.6), favoreciendo así la evaporación del Sol y formación del Gel. El mismo procedimiento de inmersión por 15 min y secado de 15 min se repitió 10 veces. Para obtener las películas semiconductoras de TiO_2 , los sustratos con el xerogel se sometieron a un tratamiento térmico. Éste se realizó en el horno tubular con un flujo de aire de 4 cm^3/min a 400 °C durante 24 h (Fig. 2.6). La

rapidez del calentamiento del horno fue de 5 °/min, y la del enfriamiento 2.3°/min. Como resultado del tratamiento se formó una película uniforme de color blanco.

El mecanismo de formación del TiO₂ se describe con la siguiente reacción:

El Ti(OC₄H₉)₄, reaccionando con el ácido acético en presencia de n-butanol, forma un complejo organometálico de titanio:



Una vez obtenido el gel, se aplica el tratamiento térmico para sintetizar al TiO₂, es decir,

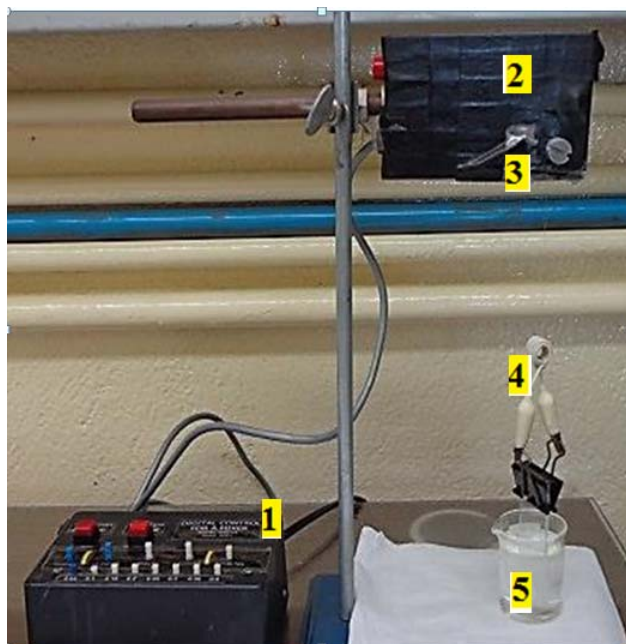
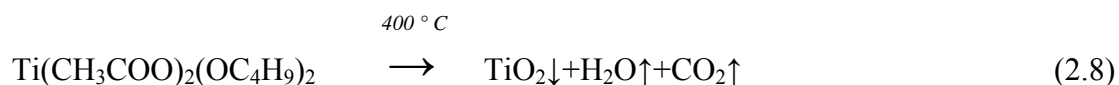


Figura 2.5 Dispositivo de inmersión de los sustratos: 1 – dispositivo controlador del movimiento, 2 – motor, 3 – mecanismo giratorio, 4 – hilo y clip-sujetador, 5 – vaso con solución.

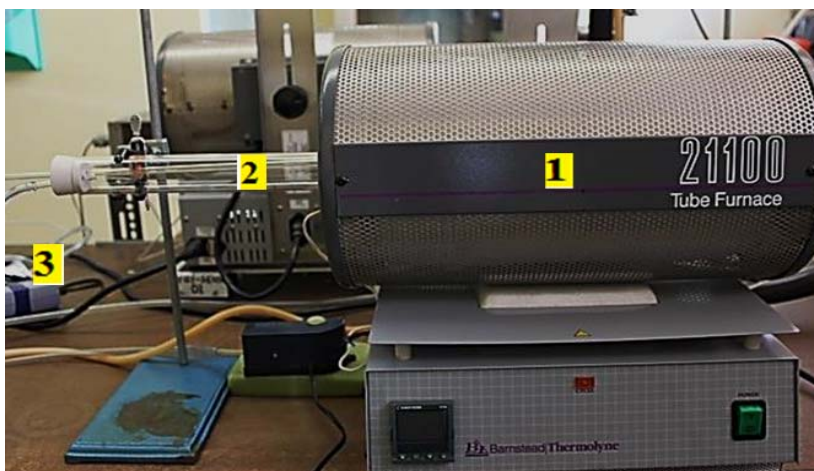


Figura 2.6 Sistema experimental para el secado y tratamiento térmico de las películas: 1- horno tubular, 2- cámara de secado, 3- bomba de aire.

2.4 Síntesis del composito

El procedimiento descrito para obtener las películas de TiO_2 se empleó para la producción de los compositos de $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ (ver Fig. 2.8), adicionando a la solución del

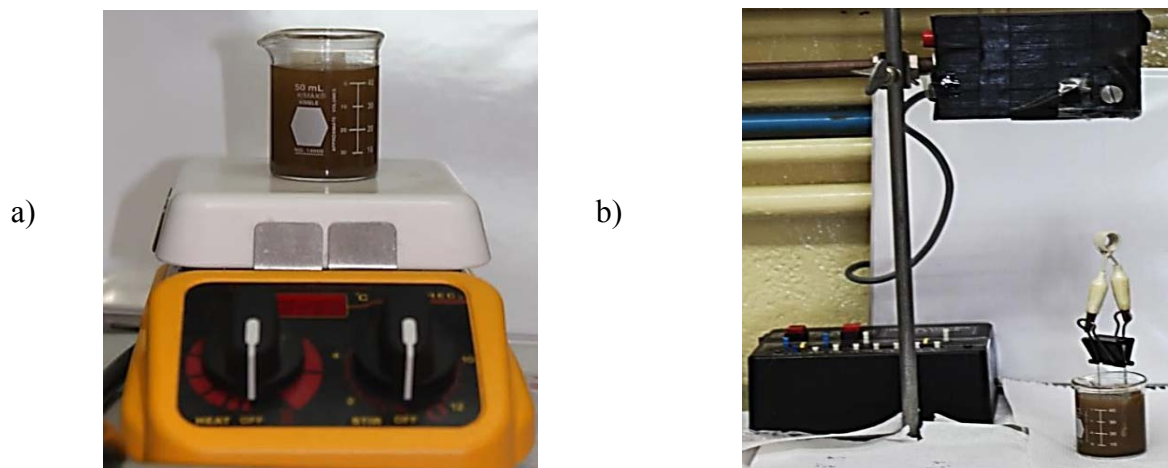


Figura 2.8 a) solución para la síntesis del composito b) síntesis de las películas del composito por medio de sol-gel inmersión.

crecimiento de TiO_2 diferentes cantidades de SnS_2 preparado en polvo (ver Tabla 2.4) , obteniendo así películas compositas de diferente composición. Para la síntesis se aplicó vibración ultrasonica para dispersar las partículas de SnS_2 evitando su precipitación y para lograr una distribución homogénea del polvo en la solución.

A cada muestra preparada se le asignó un nombre relacionado con su composición, especificado en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Características de las muestras crecidas.

	Composito $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$	Composito $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$	Composito $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$	Composito $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$
Concentración de SnS_2 en la solución	0.05g/50ml	0.1g/50ml	0.25g/50ml	0.5g/50ml
Muestra	C_1	C_2	C_3	C_4

En la figura 2.9 se presentan imágenes de las películas de TiO_2 y compositos $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ (zonas blancas), como se puede ver, son relativamente homogéneas y no se aprecia claramente alguna diferencia entre ambos tipos de películas.

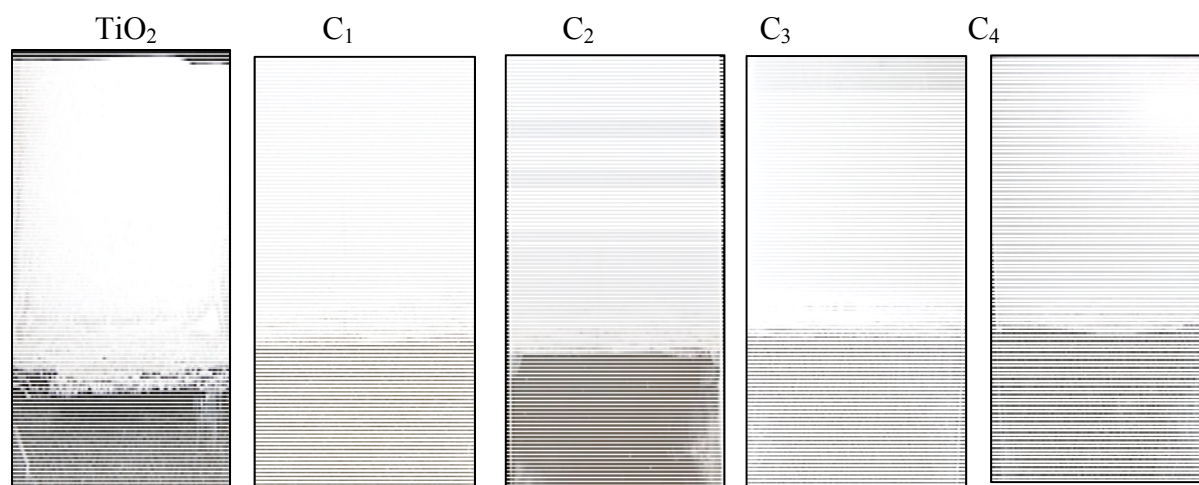


Figura 2.9 Películas obtenidas por Sol-Gel.

2.5 Análisis morfológico (SEM)

La morfología de las películas se analizó con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7800F con detector de electrones secundarios tipo Everhard Thormley.

La distancia de trabajo aplicada se varió entre 10 y 11 mm, el voltaje de aceleración del haz fue de 3 o 5 kV, dependiendo de los problemas de acumulación de carga, para obtener imágenes claras a diferentes ampliaciones. Las muestras se cortaron a un tamaño de 0.5 x 0.5 cm². Las imágenes se obtuvieron en diferentes puntos de la muestra a distintas ampliaciones, analizando la homogeneidad de la superficie y asegurando así que el estudio sea representativo.

2.6 Análisis de composición (EDS)

Esta técnica, en los modos de espectro y mapeo elemental, se aplicó para obtener información sobre la composición atómica de las muestras y la distribución de los elementos detectados en el primer modo. Para el estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido antes citado al cual está integrado un sistema EDS marca Oxford, modelo X-Max con detector de Si dopado con Li. Para obtener los espectros de energía dispersiva de rayos-X se aplicó un voltaje de aceleración al haz primario de 15 keV, para poder detectar las líneas energéticas correspondientes a los elementos de las películas. Para cada una de las muestras se tomaron mediciones en 10 puntos aleatorios, para lograr que el análisis sea representativo.

2.7 Análisis óptico de energía de banda prohibida (Absorbancia UV-Vis)

Las medidas de absorción de las muestras, en el modo de reflectancia difusa, se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz marca Varian, modelo Cary 5000, versión 1.12, dotado con una esfera integradora cubierta de teflón, que utiliza como blanco de referencia una tapa de teflón con reflectividad de 100 %. El análisis se realizó a una velocidad de barrido de 600 nm/min en un intervalo de 200 a 2000 nm. Se emplearon como

fuente UV una lámpara de deuterio (185-350nm) y como fuente Vis–NIR una lámpara de halógeno (350-3300 nm).

2.8 Análisis de Espectroscopía micro-Raman

Para realizar las medidas de la dispersión Raman se utilizó un equipo Horiba Jobin-Yvon modelo Lab RAMHR, calibrado con la línea fonónica del Si monocristalino (520.7 cm^{-1}) a temperatura ambiente. Las películas y polvos se colocaron en el portamuestras del microscopio óptico, el cual permite movimientos en las direcciones X-Y-Z, la muestra enfocada se excitó con la línea de 632.8 nm de un láser de Helio-Neón con incidencia casi normal a la superficie y el espectro se obtuvo en el intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} . El microscopio cuenta con objetivos con ampliificaciones de 10x, 50x, 100x. Para obtener resultados representativos se tomaron en promedio 20 espectros para cada muestra.

2.9 Análisis de la Actividad Fotocatalítica

Para determinar la absorbancia de la solución de azul de metileno y así determinar la degradación del mismo, se utilizó un espectrofotómetro de UV/VIS/NIR de doble haz Perkin-Elmer modelo LAMBDA 35 (ver Fig 2.10). Las medidas de absorción se realizaron en la región de 420 a 850 nm, correspondiente a las longitudes de onda en el rango visible del espectro de radiación electromagnética. Las medidas fueron efectuadas en tiempo real. Para el estudio se preparó 150 ml de la solución de azul de metileno con una concentración de 15 ppm, utilizando la ecuación de dilución:

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (2.9)$$

donde C_1 - concentración conocida de la solución inicial concentrada, V_1 - volumen buscado de la solución concentrada, el que se usa para obtener la solución de concentración deseada, C_2 - concentración buscada, V_2 - volumen del solvente utilizado para la preparación de la solución diluida.

$$V_1 = (15\text{ppm} \times 100 \text{ ml})/500 \text{ ppm} = 3\text{ml} \quad (2.10)$$

Así, se ha utilizado 3 ml de la solución concentrada de AM de 500 ppm, diluyéndola en 100 ml del agua desionizada.



Figura 2.10 Espectrofotómetro UV-Vis-NIR empleado para el estudio de la degradación del AM.

El estudio de fotodegradación se realizó con un equipo que reproduce las condiciones de la degradación del colorante bajo la radiación solar (ver Fig. 2.11). El equipo consiste de una lámpara de tungsteno-halógeno de 150 watts acoplada a una óptica, que emite luz en la región visible; una bomba de aire Elite 801 con un flujo de aire de 4 cm^3/min ; un vaso de reacción de 20 ml que contiene la solución de azul de metileno y la película de composito colocada sobre un soporte metálico; otro soporte de altura ajustable para el vaso de reacción. Todos los componentes se encuentran dentro de una caja de madera con el propósito de aislar el experimento de la luz del ambiente.

Para el experimento se cortaron fragmentos de la película del tamaño $1 \times 1 \text{cm}^2$, los cuales fueron sumergidos en la solución a una profundidad 0.5 cm de la superficie. La fuente de la radiación se mantuvo a 1.5 cm con respecto al catalizador. El vaso de reacción, con 20 ml de la solución y la película de composito, se iluminó con la lámpara ($0.33 \text{ mW}/\text{cm}^2$) y a la solución se le inyectó el flujo de aire constante. Para analizar cómo evolucionaba la fotodegradación del colorante, se realizaron las mediciones de absorción de la solución iluminándola durante 0, 15, 30, 105, 225, 285 y 345 min (acumulativos). La

degradación de AM se determinó con la medida de absorbancia con respecto al tiempo de iluminación.

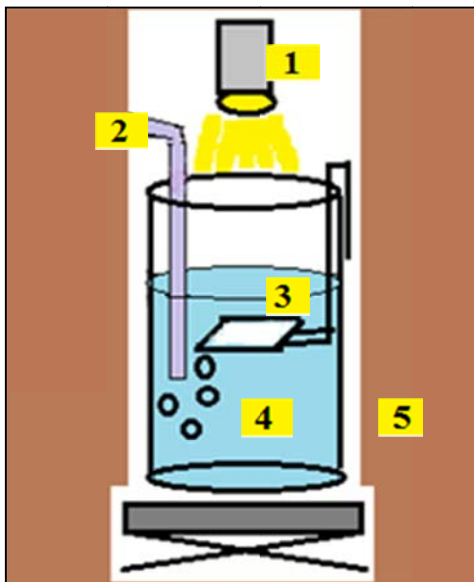


Figura 2.11 Dispositivo usado para la fotodegradación de AM: 1- lámpara de tungsteno-halógeno, 2 - flujo de aire, 3- película de compuesto sobre un soporte, 4 - solución de azul de metileno en el vaso de reacción y 5- caja de madera.

Capítulo 3

Resultados y análisis

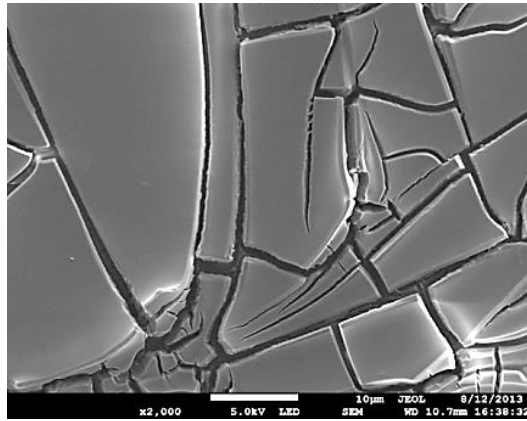
En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización morfológica, química, óptica y estructural de las películas obtenidas, con el objeto de correlacionar sus propiedades con la actividad fotocatalítica de las mismas. Además se presenta la discusión de los resultados.

3.1 Estudio de la morfología (SEM)

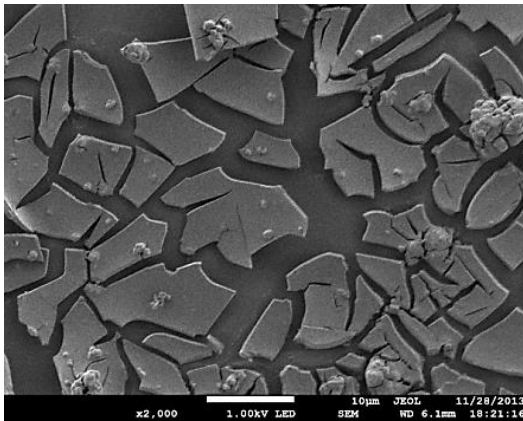
En la figura 3.1 se presentan las micrografías del TiO_2 y de los compositos C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , con amplificación de 2000x. La película de TiO_2 (Fig. 3.1a) muestra una superficie laminar agrietada, que cubre al sustrato y es relativamente uniforme. En las imágenes de las películas de los compositos (Figs. 3.1 b-e) se observa, en general, una morfología constituida por las láminas de TiO_2 con un mayor agrietamiento y con granos y aglomerados de forma irregular del SnS_2 , de diferentes tamaños, distribuidos aleatoriamente en toda la superficie. Claramente se nota la diferencia de morfología superficial entre los compositos, ya que la cantidad de material granular distribuido en la superficie e inmerso aumenta conforme se incrementa el contenido de SnS_2 en la solución del crecimiento del TiO_2 .

Un acercamiento a mayor amplificación en los agrietamientos de las diferentes muestras (ver Fig. 3.2 a y b) permite ver que las películas no son compactas, sino que tienen una estructura porosa (zonas marcadas con círculos). Esta porosidad aumentará el área superficial, lo que probablemente favorecerá el proceso de la catálisis. Además, la figura 3.2b muestra los aglomerados que están constituidos por pequeñas partículas casi esféricas cuya distribución no es compacta, el diámetro promedio de estas partículas está en el orden de 15 nm. Esta textura granular en la superficie también contribuye a aumentar el área superficial de los compositos.

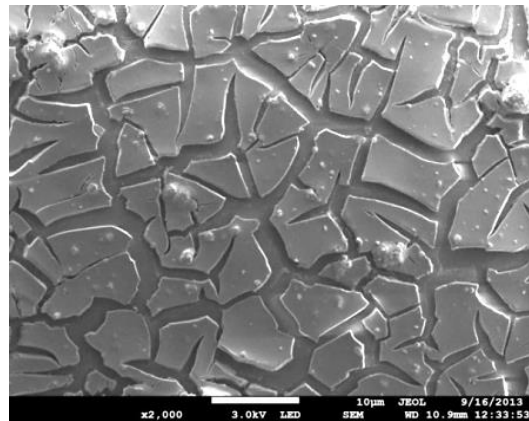
a) TiO₂



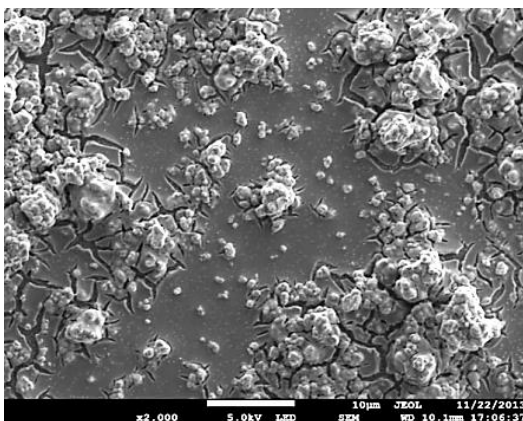
b) C₁



c) C₂



d) C₃



e) C₄

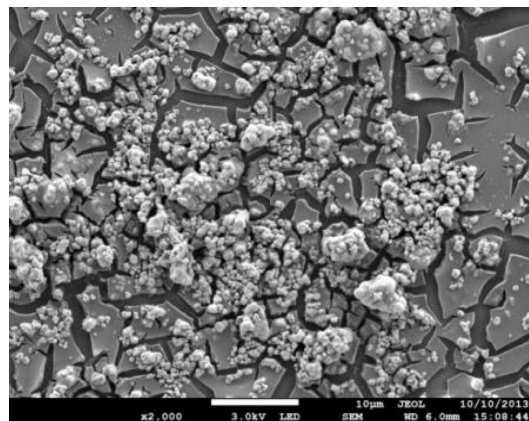
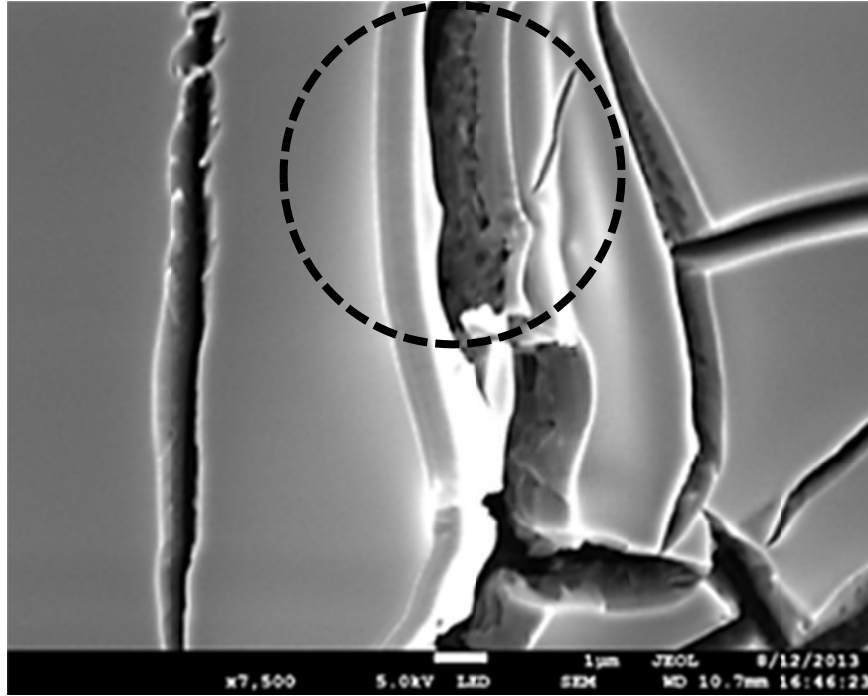


Figura 3.1 Comparación de morfología de las películas con 2000x.

a) TiO₂



b) C₄

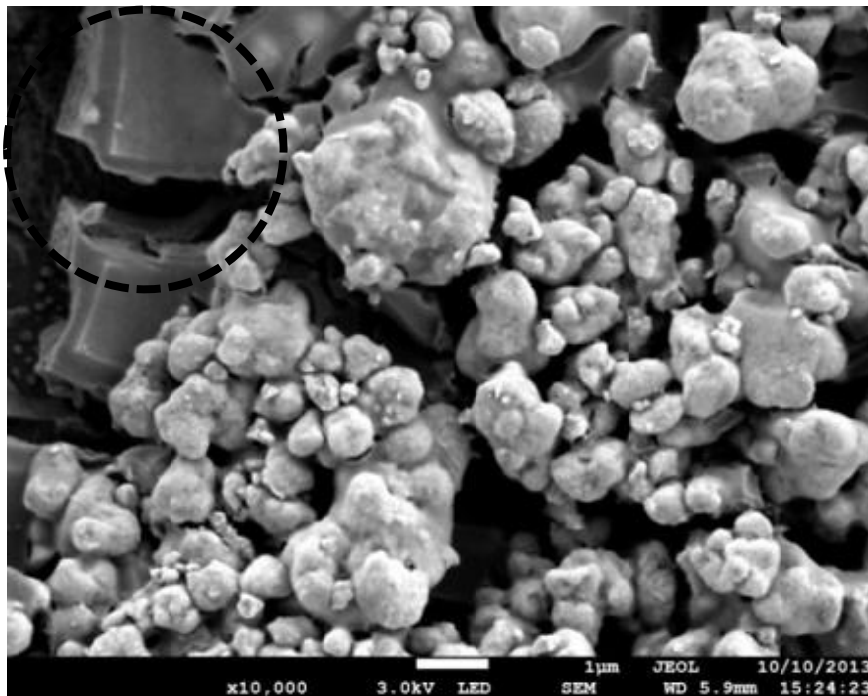
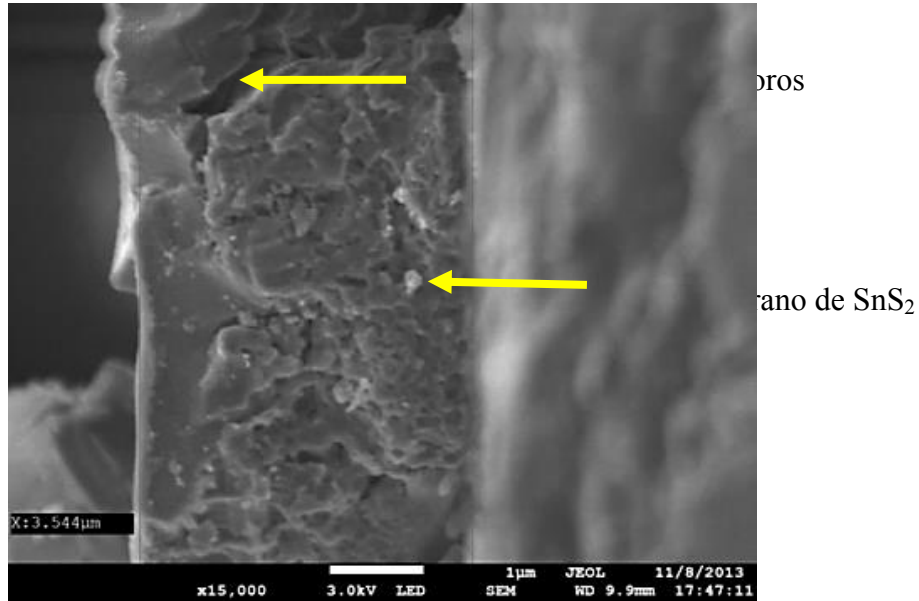


Figura 3.2. Micrografías con detalles de la porosidad, granos y aglomerados de las películas y tamaño de grano de SnS₂: a) TiO₂, b) C₄.

El análisis de las películas compuestas en el modo de sección transversal (ver Fig. 3.3) confirmó que éstas no son compactas, es decir que presentan poros y que los granos de SnS₂ están inmersos en la película de TiO₂ como se esperaba.

El espesor de algunos bloques de las películas compuestas varía entre 2 y 8 μm.

a) C₁



b) C₃

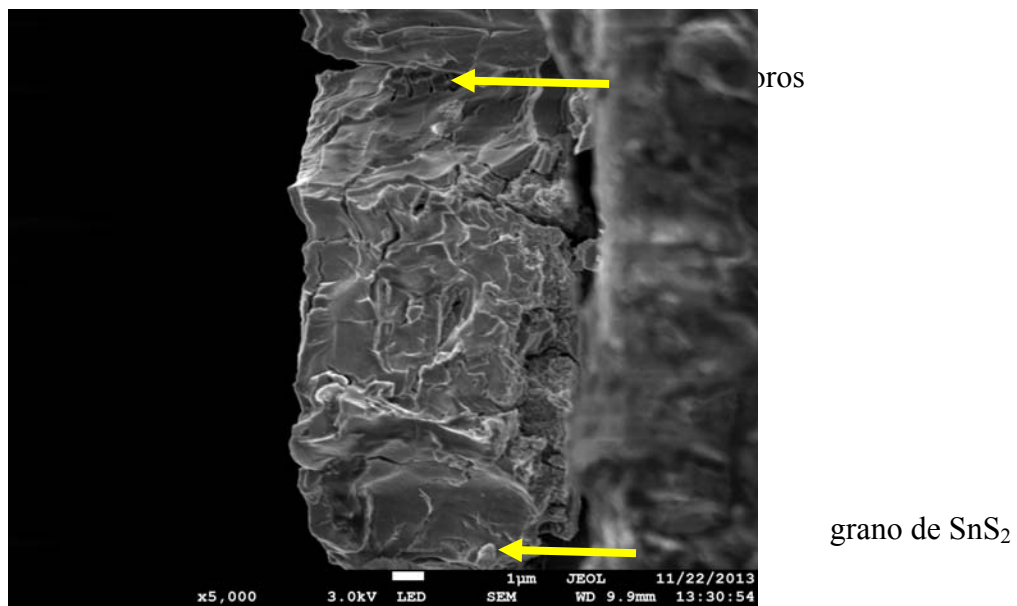


Figura 3.3 Sección transversal de películas compuestas: a) C₁, b) C₃.

3.2 Estudio de la composición (EDS)

La figura 3.4 presenta los espectros representativos de EDS obtenidos de las películas de TiO_2 , de los compositos C_1 , C_2 , C_3 y C_4 y del polvo SnS_2 . A cada muestra se le realizaron mediciones en 10 puntos diferentes, con el fin de obtener valores promedio de la composición. En general cada espectro presenta las señales de las especies atómicas que las caracterizan. Es decir, en la figura 3.4a son Ti y O, además de C y N presentes en los compuestos precursores de SnS_2 . Mientras que en espectros de los compositos C_1 , C_2 , C_3 y C_4 (Figs. 4.3 b-e) las especies mayoritarias son el Ti, O, Sn y S, aquí también se observan señales de C y N provenientes de los precursores de SnS_2 . Además, aparecen las señales de Na, Mg, Al, Si, K y Ca, que forman parte del sustrato. El valor promedio de los porcentajes atómicos de los elementos que constituyen las películas se presenta en la Tabla 3.1.

La cuantificación de los elementos presentes en la muestra se realizó con una amplificación de 2000x. Debido a que el espesor de las placas no es homogéneo, en aquellas placas con espesores inferiores a $2 \mu\text{m}$ se detectaron señales de O y Si provenientes del sustrato. Como la presencia del O proveniente del sustrato altera la cuantificación del O, éste no se pudo determinar de forma exacta ni en la película de TiO_2 , ni en los compositos. Considerando lo anterior, el TiO_2 obtenido no es estequiométrico. Por otro lado, el valor promedio de la razón atómica (S/Sn) no es de 2 en todos los compositos, es decir se presenta una deficiencia de S (Tabla 3.1), por lo que SnS_2 obtenido tampoco es estequiométrico. La razón atómica de los polvos de SnS_2 incorporados a la solución de crecimiento de TiO_2 era más cercana a la estequiometría (Tabla 3.1). Así la deficiencia de S puede atribuirse a que el tratamiento térmico ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ en el flujo de aire) para la formación del composito provoca la disociación del SnS_2 y en consecuencia S abandona la muestra. Por otro lado, el flujo de aire, el oxígeno presente en los precursores y la temperatura pueden generar la formación de compuestos tales como SnO_2 y Sn_2S_3 . La presencia de estos compuestos se observó en el análisis de micro-Raman.

La figura 3.5 presenta el resultado de EDS en el modo de sección transversal para el composito C_1 , el análisis se realizó en el punto señalado en la micrografía. El espectro muestra claramente la serie de picos correspondientes al Sn pero la señal del S es de muy baja intensidad dada la proporción que guardan estos elementos.

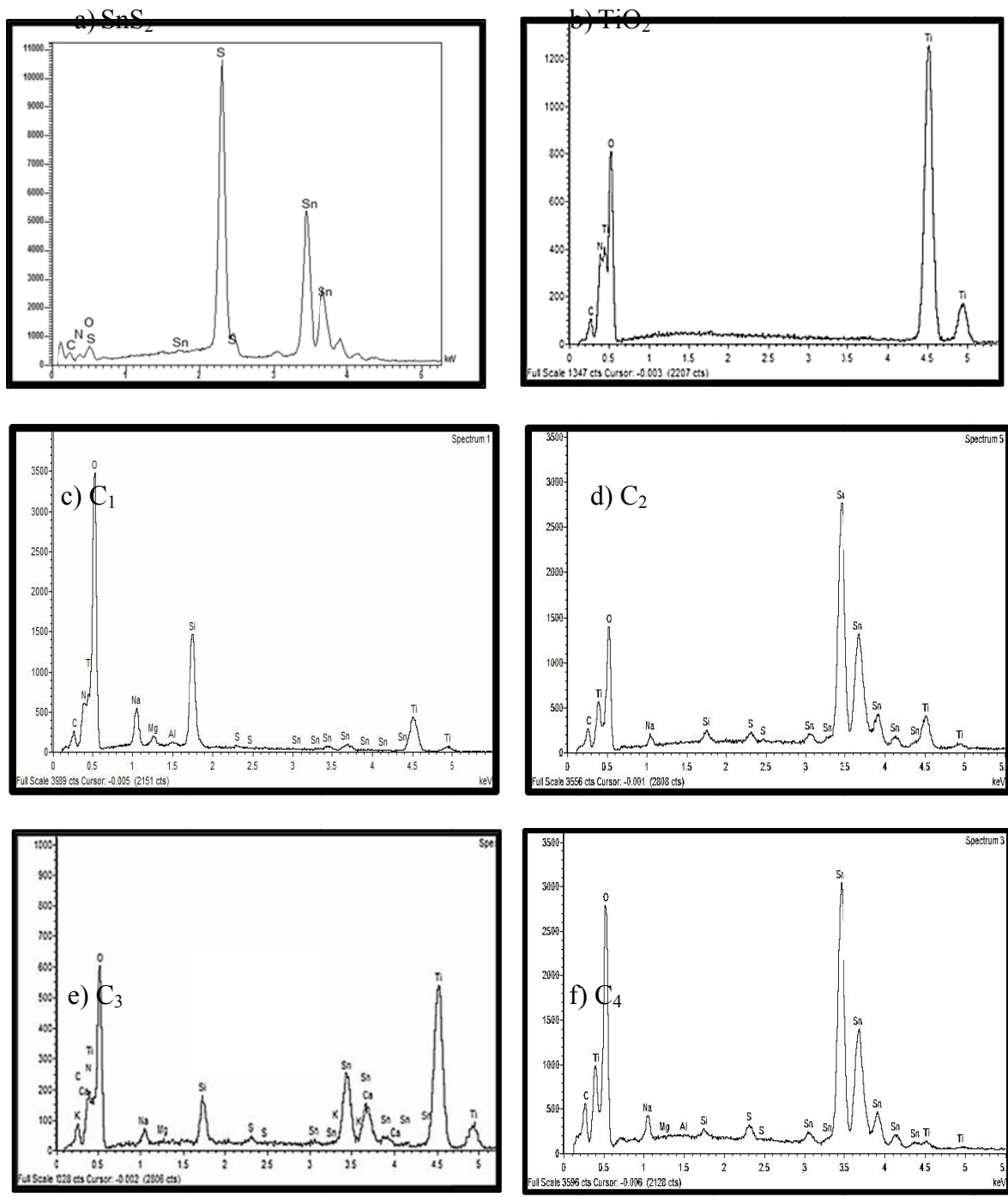


Figura 3.4 Análisis EDS del SnS₂ en polvo y de las películas TiO₂, C₁, C₂, C₃ y C₄.

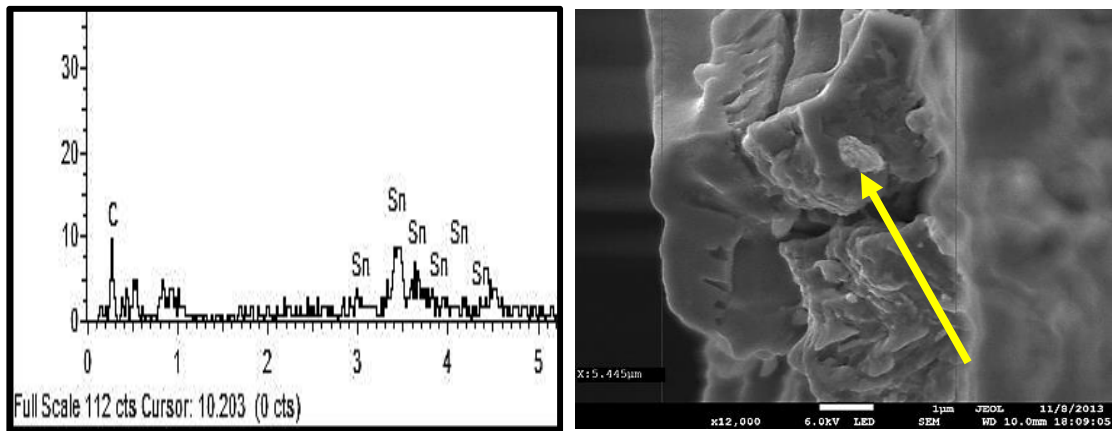


Figura 3.5 Análisis EDS en el modo de sección transversal para C₁.

Tabla 3.1 Composición química del SnS₂ en polvo y de las películas de TiO₂ y TiO₂-SnS₂.

Muestra	Porcentaje atómico, A%			
	Sn	S	Ti	O
SnS ₂	35.31	64.69	-	-
TiO ₂	-	-	23.14	76.86
C ₁	80.93	19.07	---	---
C ₂	93.76	6.24	---	---
C ₃	70.60	29.40	---	---
C ₄	90.32	9.68	---	---

3.3 Mapeo Elemental

Para obtener la distribución geográfica de los elementos que constituyen las películas C₁, C₂, C₃ y C₄ se realizó el análisis del mapeo elemental, que consiste en obtener las imágenes generadas por los rayos-X característicos de las especies atómicas que forman la muestra. Aquí se presentan los mapeos de los composites C₃ y C₄, los cuales son representativos del conjunto (Figs. 3.6 y 3.7). Las imágenes correspondientes al Sn presentan la mayor intensidad en comparación con la del S en los aglomerados en ambos composites, esto indica que existe una mayor cantidad del primero, resultado que confirma lo observado en el análisis por EDS. También se observan en regiones fuera de los aglomerados, pero la intensidad es baja, esto indica que los polvos también están distribuidos en toda la película,

sólo que su tamaño es reducido y no se observa claramente en este análisis. El titanio está distribuido por toda la superficie de la película, presentando la menor intensidad sobre las fracturas (película muy delgada) y en los aglomerados (debido al apantallamiento de éstos), lo mismo se observa sobre la distribución del oxígeno. El resultado de este análisis y de EDS lateral confirma la formación del composito ya que el dióxido de estaño se encuentra no solamente en la superficie, sino también en el volumen de la película

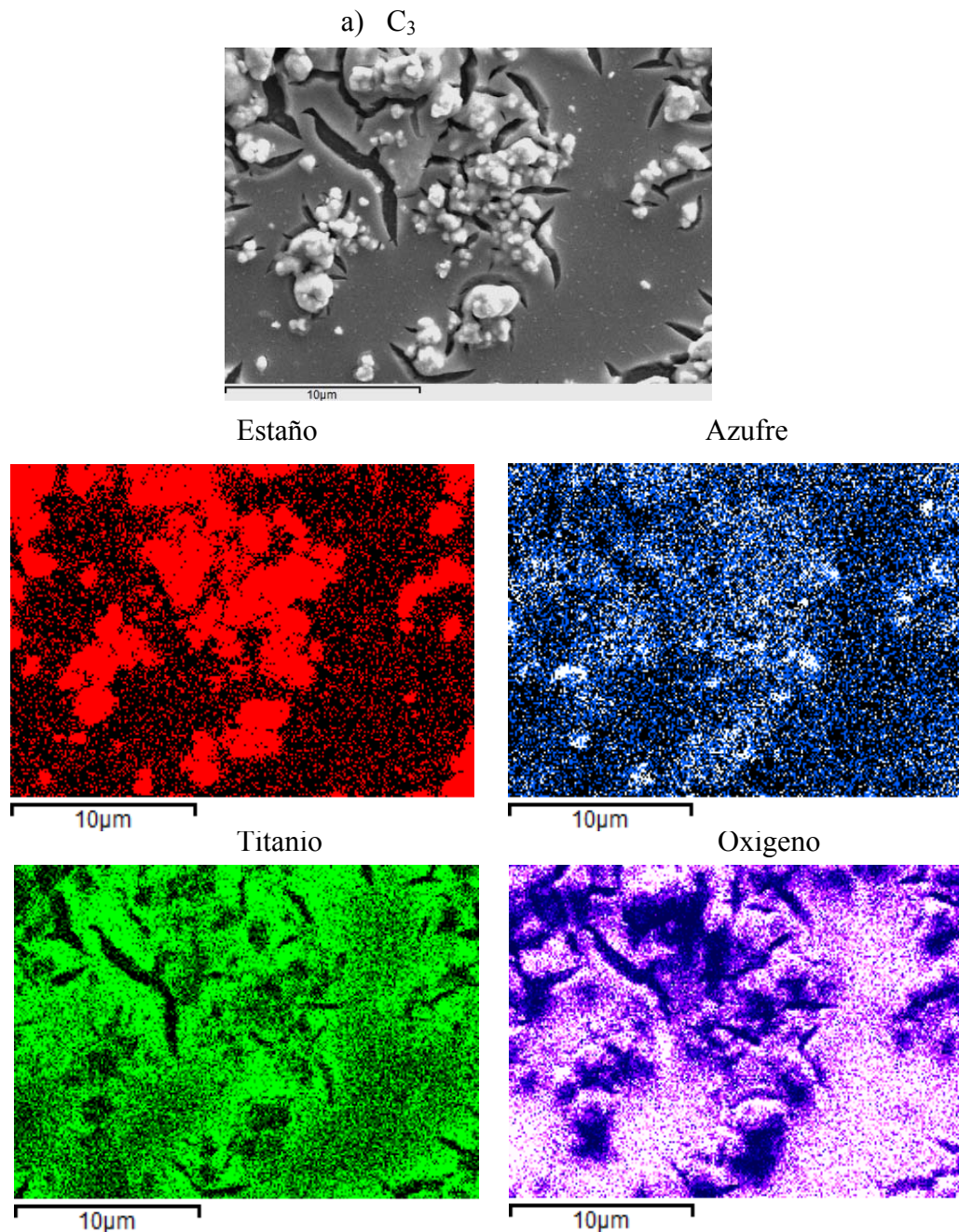
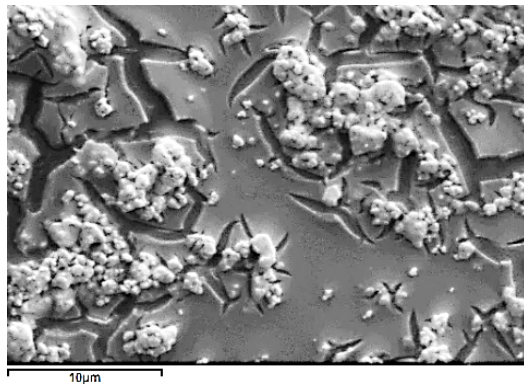


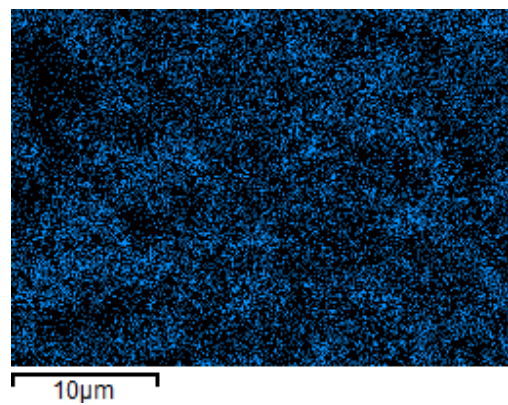
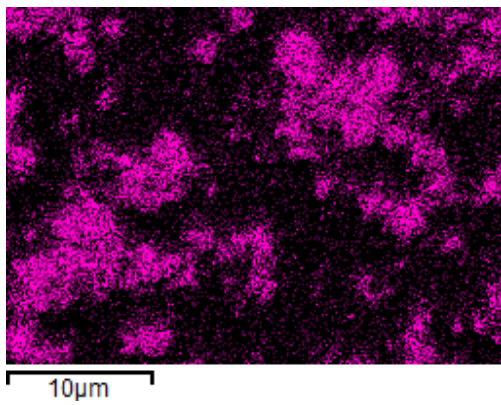
Figura 3.6. Mapeo elemental del composito C₃.

b) C₄



Estaño

Azufre



Titanio

Oxigeno

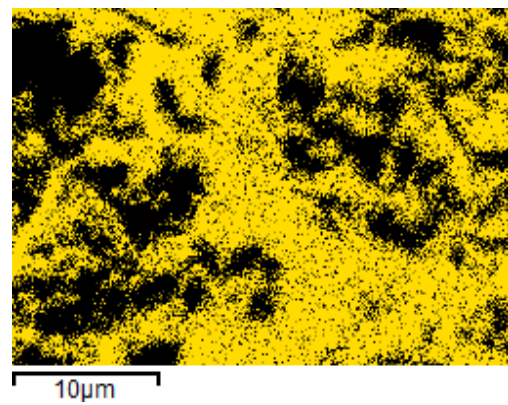
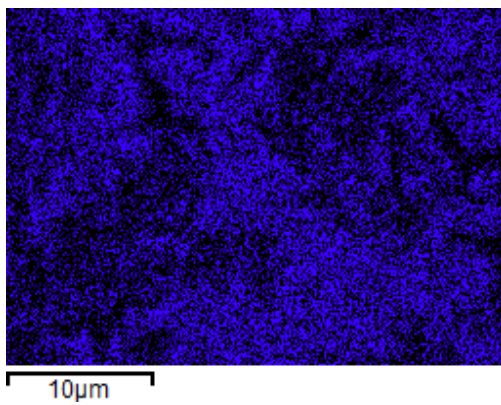


Figura 3.7. Mapeo elemental del compuesto C₄.

3.4 Espectroscopia de absorción

Debido a que las películas no eran especulares (dispersaban fuertemente la luz), las medidas se realizaron por la técnica de reflectancia difusa y se utilizó el formalismo de Kubelka-Munk. La presencia de TiO_2 y SnS_2 , se determinó utilizando la curva de absorción en ultravioleta y visible (UV-VIS) y la relación reportada para un semiconductor de banda prohibida directa, es decir $(\alpha h\nu)^2$ {o $(F(R)h\nu)^2$ } vs $E(h\nu)$. En la región donde la absorción sufre un cambio abrupto, se ajustó una recta y la intersección de ésta con el eje de la energía determina a E_g . En la figura 3.8 se presentan los espectros de absorción para los polvos de SnS_2 , las películas de TiO_2 y compositos. Como puede observarse, no aparecen los cambios en las regiones que corresponden a los semiconductores que forman al composito. En todas las muestras que contienen TiO_2 se presentan dos cambios en las curvas respectivas, uno en la región de 1 a 1.5 eV y el otro de 2.94 a 3.5. El cambio en la primera región no puede atribuirse a algún compuesto que involucre al S y Sn, ya que aparece en la muestra sin estos elementos, es probable que este cambio se deba a alguna impureza o defecto presente en el TiO_2 . Así, los ajustes para determinar la E_g de cada muestra fueron realizados en la segunda región. La ausencia de la E_g del SnS_2 , como era de esperarse en los compositos, se debe a que es apantallada por la absorción del TiO_2 . Los valores obtenidos para la banda prohibida de los materiales analizados se presentan en la tabla 3.2.

El valor de E_g para la película de TiO_2 está en buen acuerdo con el valor reportado para este material en bulto, sin embargo, el del SnS_2 en polvo presenta un corrimiento hacia mayor energía, es probable que los polvos estén constituidos de partículas de tamaño nanométrico, lo cual provocaría el incremento de la banda prohibida.

Las variaciones de la " E_g " de los compositos se pueden relacionar con la superposición de la absorción individual de cada compuesto y con los posibles defectos e impurezas que existen en estos, los cuales se manifiestan como colas de banda que se extiende hacia baja energía. Además, conforme se incrementa la cantidad de polvo al composito, la " E_g " se desplaza hacia menores energías, es decir hacia la E_g del SnS_2 lo cual indica que lo propuesto antes es correcto.

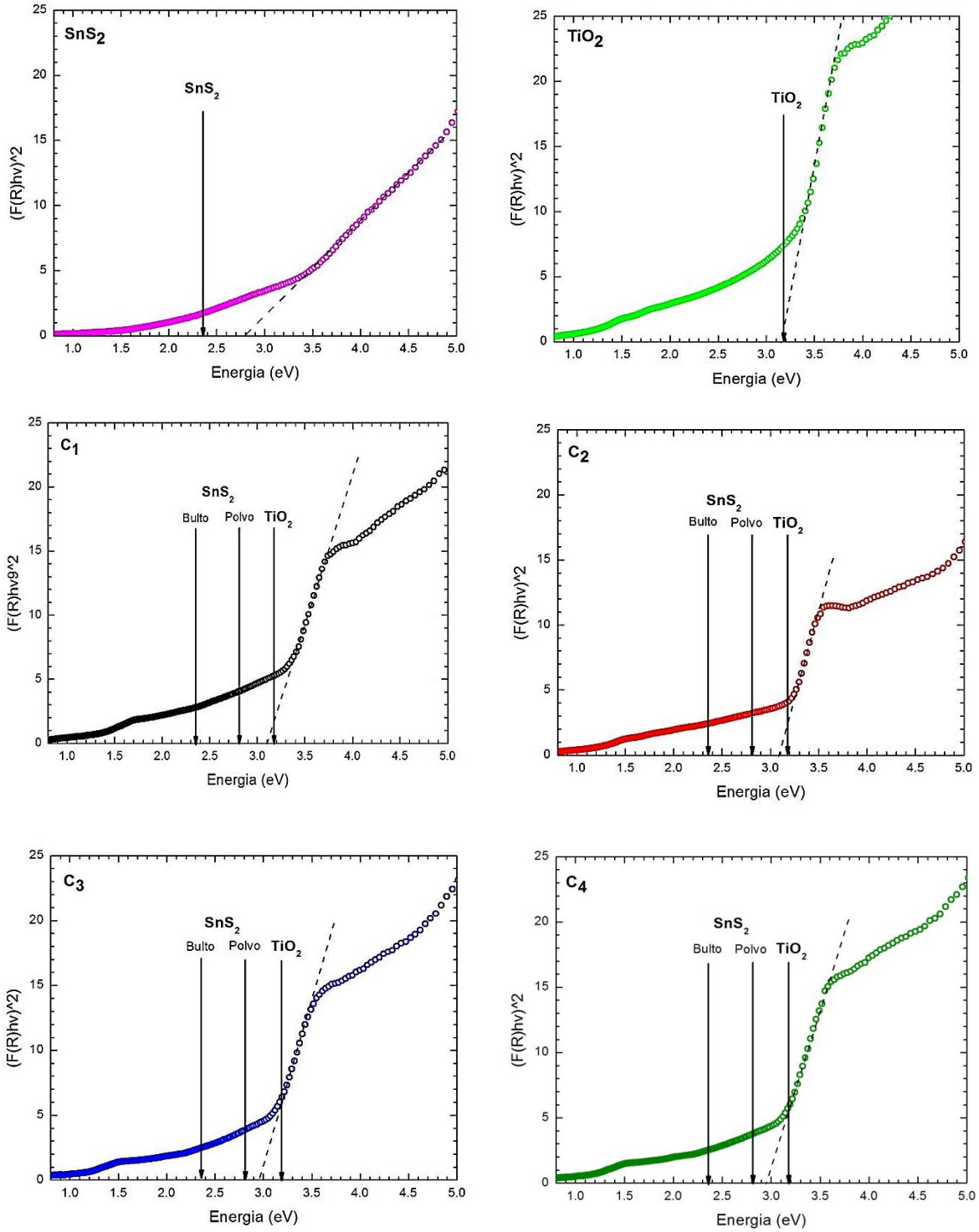


Figura 3.8 Espectros de $(\alpha hv)^2$ vs $E(hv)$ de las películas TiO_2 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 y SnS_2

Tabla 3.2 Valores de energía de la banda prohibida óptica de los materiales.

Compuesto	TiO ₂ bulto	TiO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	SnS ₂ polvo	SnS ₂ bulto
Eg(eV)	3.18	3.16	3.10	3.09	2.95	2.94	2.80	2.35

3.5 Espectroscopia micro-Raman

Como se mencionó, la espectroscopia Raman permite identificar los compuestos a través de sus fonones característicos. Así, en la figura 3.9 se presentan los espectros Raman de los materiales estudiados, a saber: películas de TiO₂, C₁, C₂, C₃, C₄, y del polvo de SnS₂. En las películas se observan las líneas fonónicas asociadas al TiO₂, ubicadas en 144, 197, 399, 519 y 639 cm⁻¹, las cuales están en correspondencia con las reportadas para la fase anatasa del material en bulto [54]. Esto confirma que la temperatura utilizada para la formación de las películas permite obtener la fase adecuada para aplicaciones en fotodegradación de este material, es decir, la fase anatasa. Además, en los espectros que corresponden a los compositos se observa el fonón principal del SnS₂ [55] ubicado en 314 cm⁻¹ (Fig. 3.10), el cual aumenta su intensidad conforme se incrementa la cantidad de polvo. Esto confirmaría, de principio, que a pesar de la pérdida de S durante el proceso de formación de los compositos se obtuvieron estos.

Además, en la región amplificada se observan los picos ubicados 244 y 251 cm⁻¹ los cuales se ubican muy cerca de los reportados para los compuestos SnO₂ y Sn₂S₃, respectivamente. Estos sólo se observan en compositos con la mayor cantidad de polvo de SnS₂, lo que indica que deben encontrarse en una concentración baja. Considerando que el tratamiento térmico para la formación de los compositos disocia al SnS₂, es probable que el S libre reaccione con el O del aire y con el liberado por los compuestos intermediarios y forme el óxido. Además, existe la posibilidad de que el SnS₂ se transforme con el tratamiento térmico para formar Sn₂S₃. Sin embargo, estos compuestos no se detectaron por las otras técnicas, aunque en el caso del óxido se observó por infrarrojo una línea asociada a esta en los polvos.

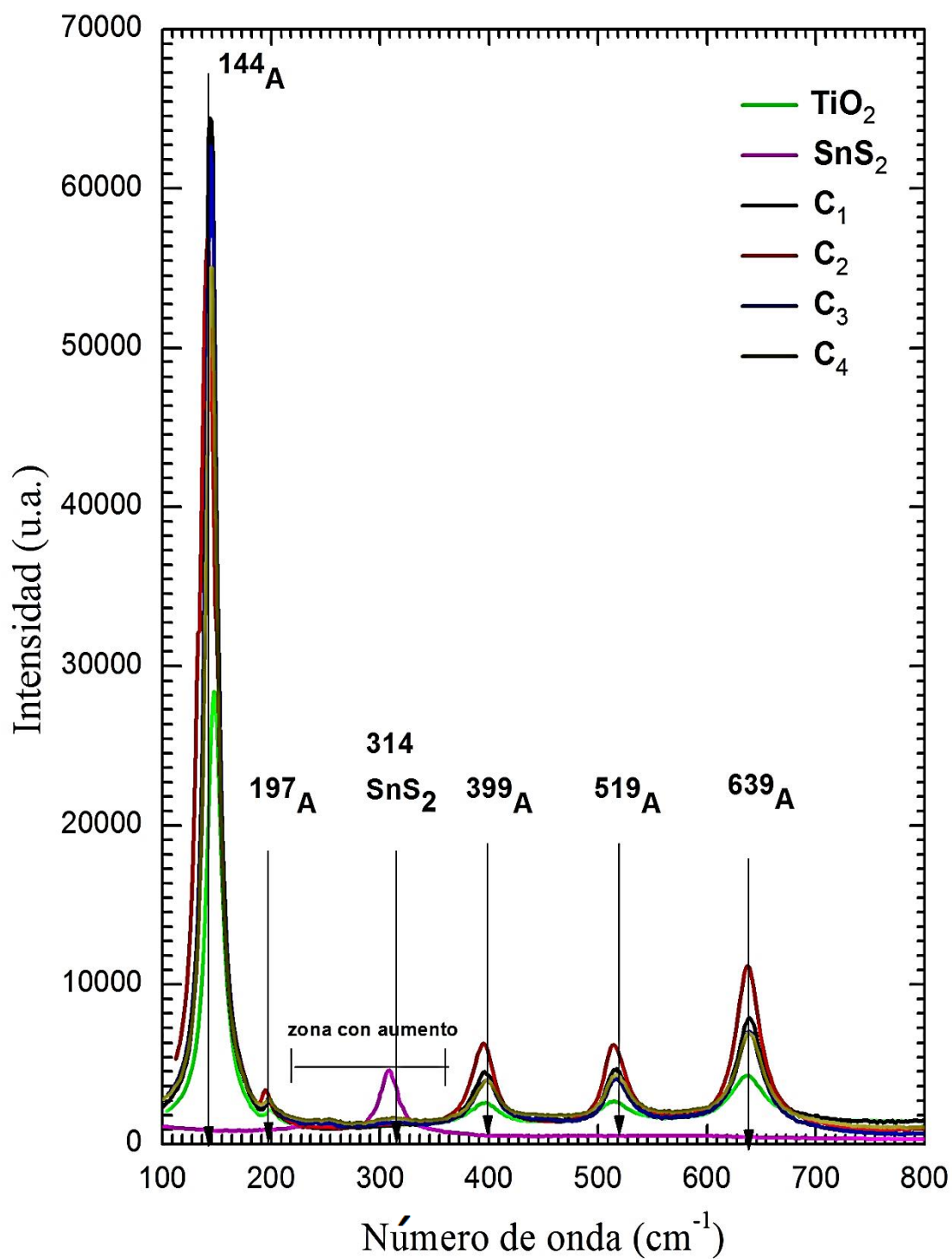


Figura 3.9 Espectros Raman de las muestras de SnS₂, TiO₂, C₁, C₂, C₃ y C₄.

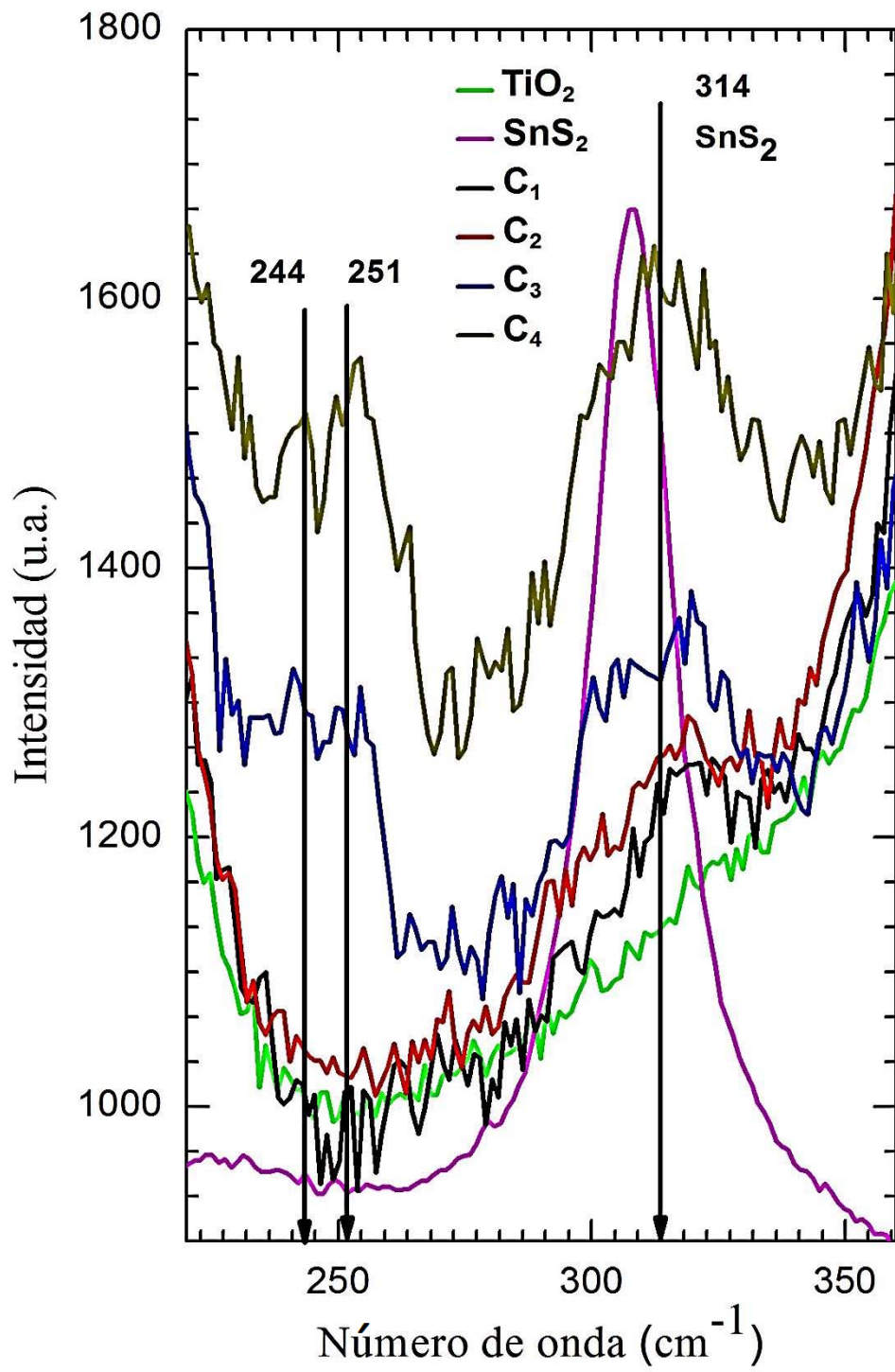


Figura 3.10 Zona aumentada del espectros Raman de SnS_2 , TiO_2 , C_1 , C_2 , C_3 y C_4 .

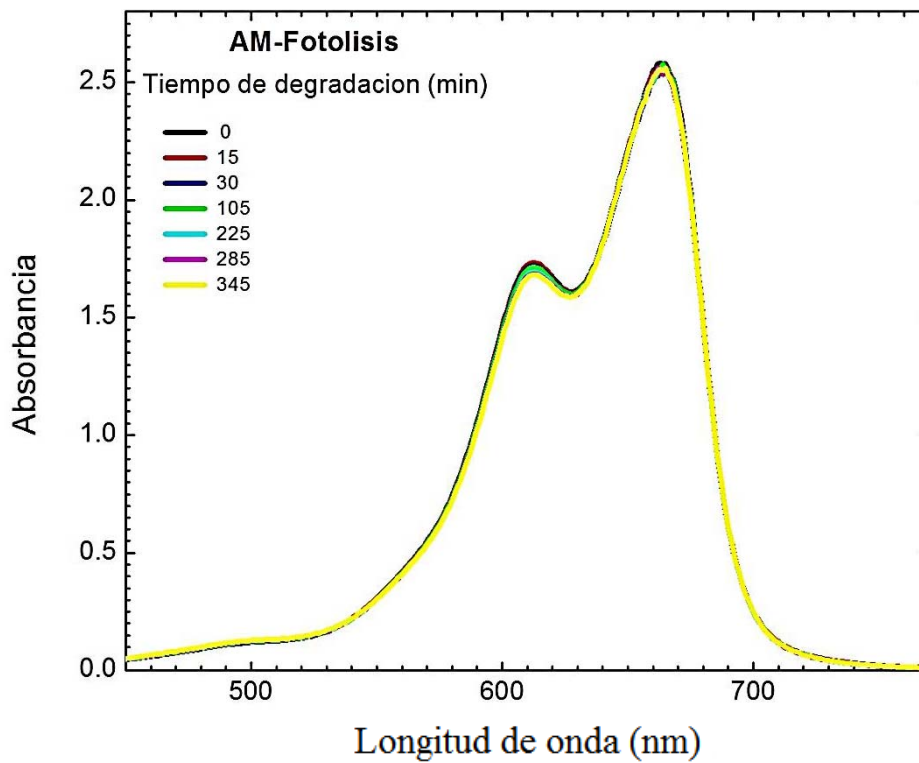
3.6 Fotodegradación de azul de metileno

En la figura 3.11 se presenta la absorción de las soluciones de azul de metileno sometidas a fotodegradación con las películas crecidas conforme se incrementa el tiempo de iluminación. En ésta se comparan la fotoactividad de las películas compositas entre sí y con la del TiO_2 y la fotólisis. La fotólisis de AM (Fig. 3.11a) y la degradación del colorante en presencia de TiO_2 (Fig. 3.11b) se llevó a cabo con el propósito de asegurar que la degradación observada en los compositos (C_1 - C_4) sea originada por estos en su totalidad. La fotólisis, es una prueba de degradación del AM sin catalizador y sin oxígeno, solamente con luz visible, se observó un porcentaje de degradación del colorante de 1.16 %. La disociación involucrada en el proceso de la fotólisis es resultado de la absorción de luz por el contaminante. Con TiO_2 como catalizador y usando luz en el rango visible e inyectando oxígeno, se obtuvo una degradación de 9.88 %. En este caso, la disminución probablemente se debe a la existencia de impurezas y defectos dentro de la banda prohibida del material (colas de banda observadas en absorción), lo cual es otra forma de sensibilizarlo.

Para los compositos (Figuras 3.12a-b y 3.13a-b), la disminución de los picos de absorción es notable en comparación con los anteriores, indicando así que éstos son más eficientes en el proceso de fotodegradación, como se esperaba [56]. Es decir, que la sensibilización del TiO_2 con el polvo de SnS_2 fue efectiva y mejoró la fotodegradación del colorante AM. En la tabla 3.3 se dan los porcentajes de degradación al término del tiempo del proceso.

En la gráfica 3.14 se presentan los cambios de la concentración relativa del AM en función del tiempo, reflejando la degradación del colorante. Lo más importante de esta grafica es el hecho de que el composito C_2 , con 0.1 g de SnS_2 en polvo, exhibe la mayor degradación del colorante. Esto indica que existe una cantidad óptima de polvo para que el proceso alcance la mayor eficiencia, entonces resulta necesario tratar de incorporar polvos de SnS_2 dentro del intervalo limitado por las cantidades presentes en los compositos C_1 y C_3 . Sin embargo, dicho estudio escapa a los objetivos propuestos en este trabajo.

a)



b)

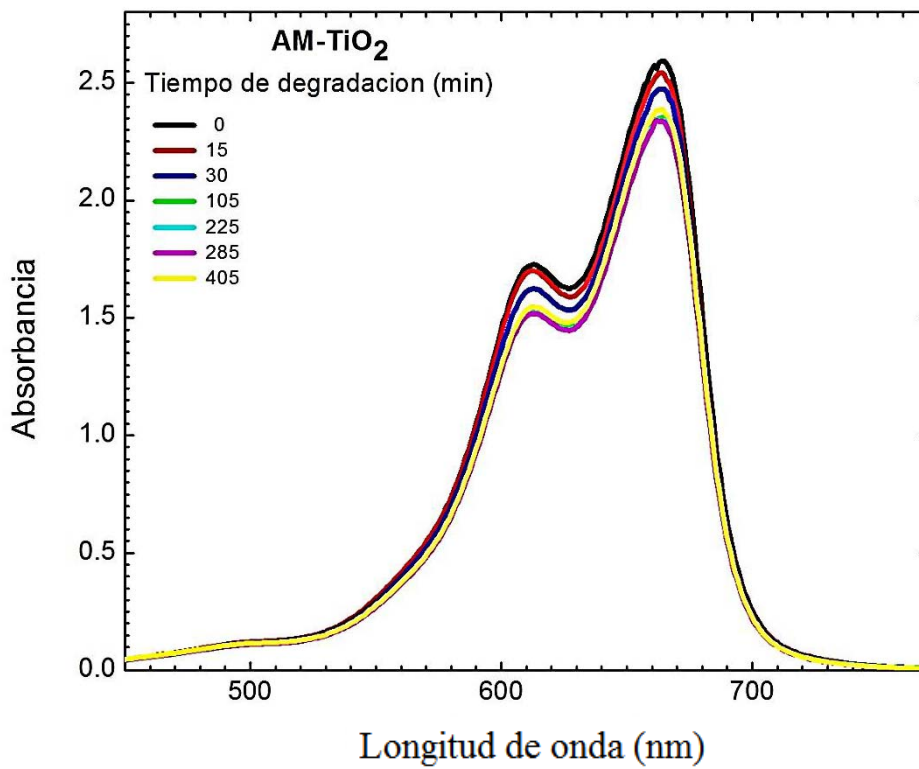
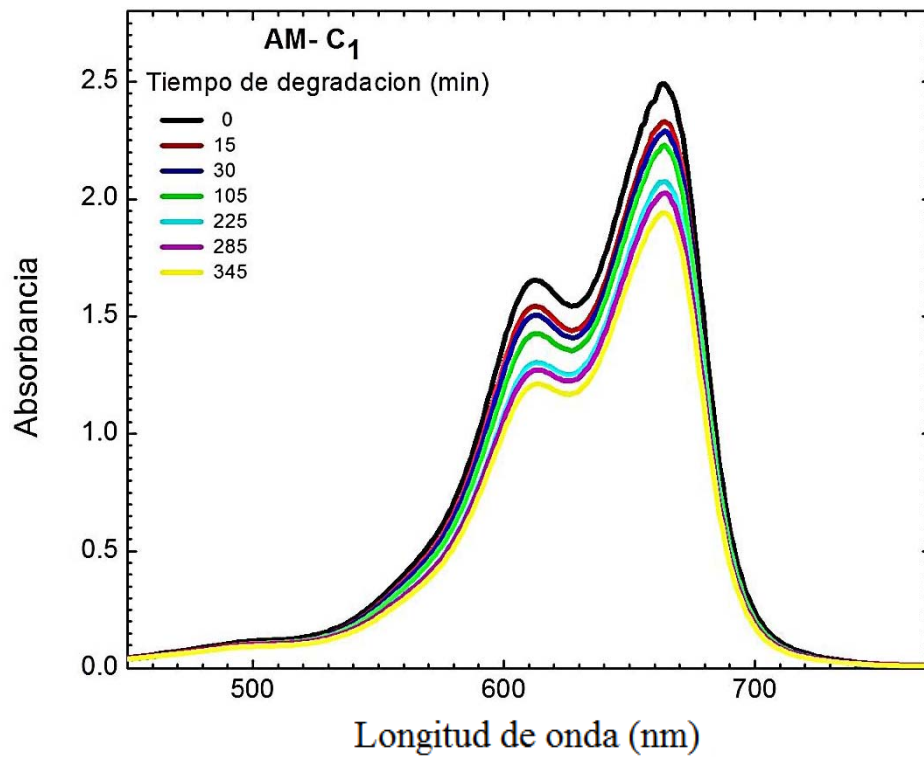


Figura 3.11 Variaciones en la absorción del AM como resultado de su degradación:

a) fotólisis, b) TiO₂

a)



b)

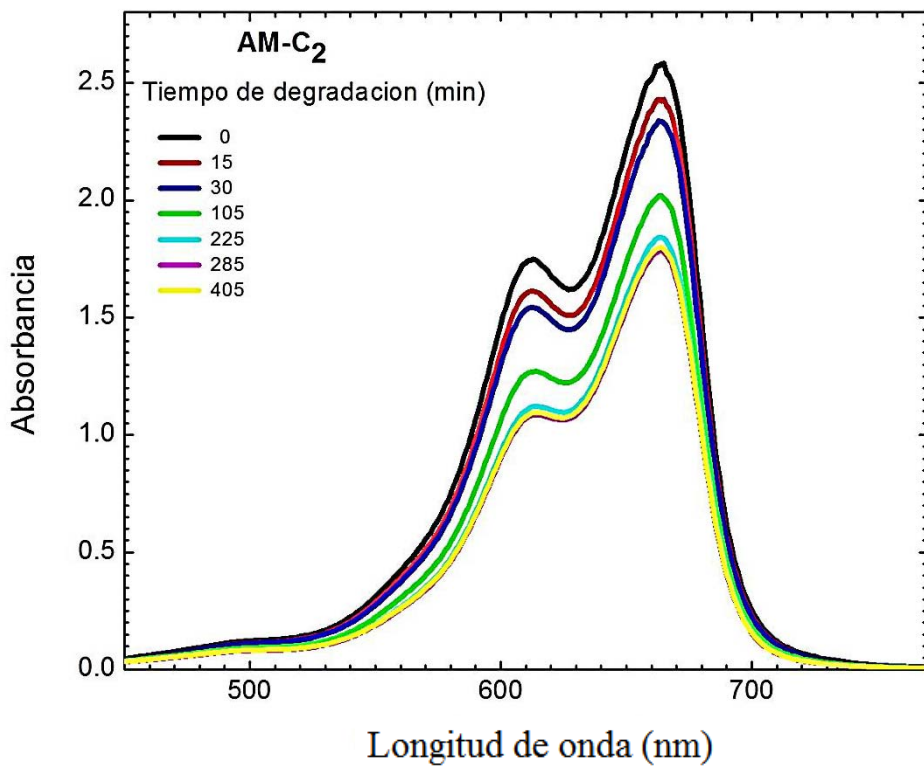


Figura 3.12 Variaciones en la absorción del AM como resultado de su degradación:

a) C₁, b) C₂.

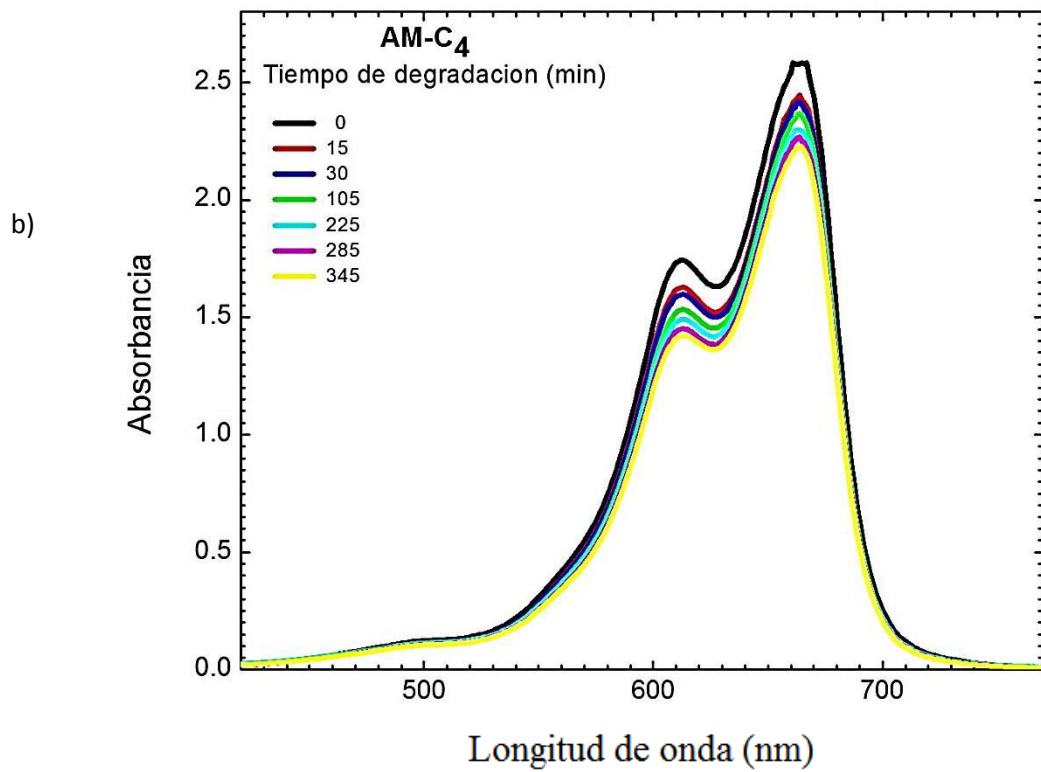
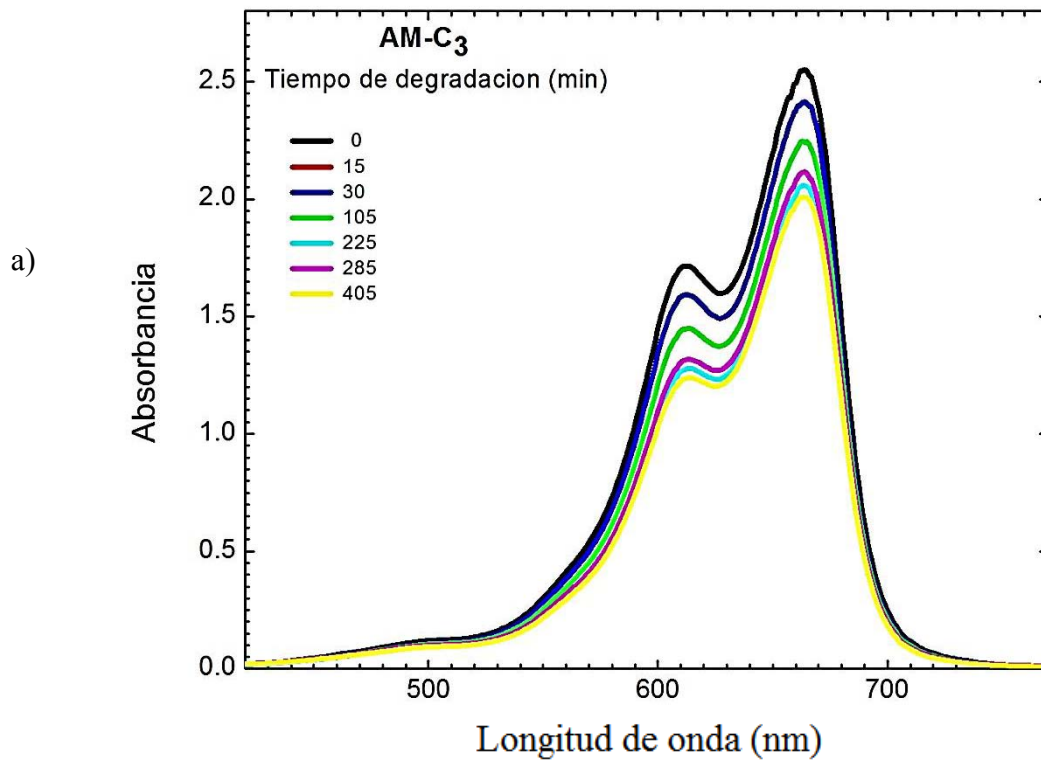


Figura 3.13 Variaciones en la absorción del AM como resultado de su degradación:

a) C₃, b) C₄.

Tabla 3.3 Porcentajes de la degradación de AM.

Fotolisis	TiO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1.16 %	9.88 %	22.08 %	30.91 %	21.66 %	13.88 %

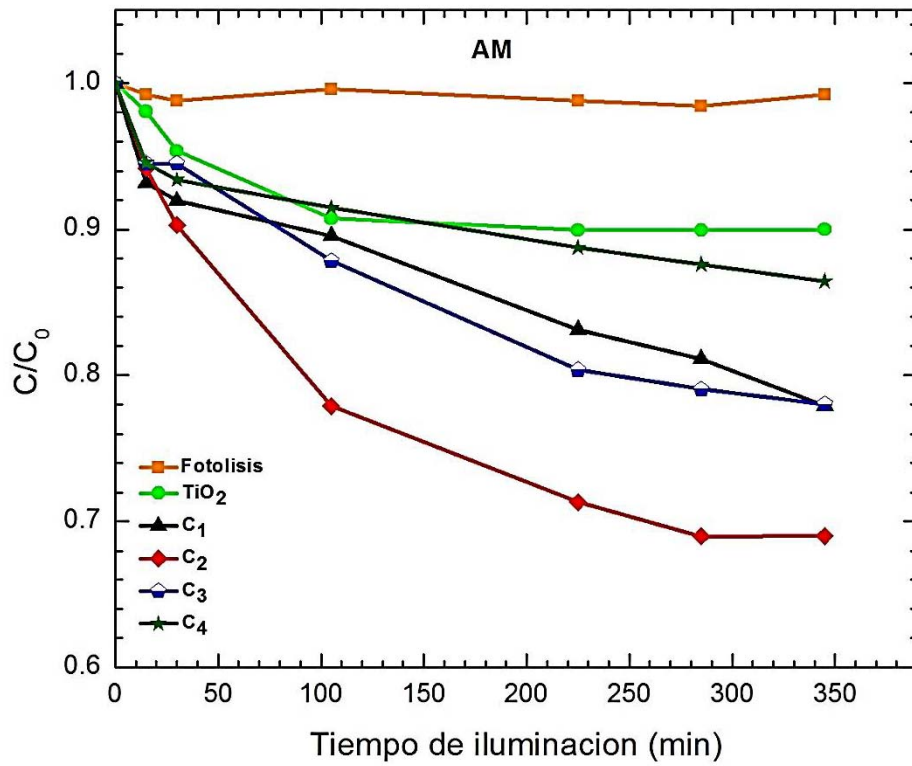


Figura 3.14 Concentración relativa del AM en función del tiempo.

CONCLUSIONES

A través del desarrollo del presente trabajo se logró el objetivo planteado de sensibilizar al TiO_2 con SnS_2 , para lograr la degradación de AM con energía en el rango de la luz visible. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede enunciar lo siguiente:

1. Los análisis realizados confirman que es posible obtener con el método de baño químico polvos de SnS_2 de buena calidad cristalina y estable térmicamente. El método de sol-gel por inmersión permite sintetizar películas compositas de TiO_2 - SnS_2 , de buena calidad cristalina.
2. El análisis SEM mostró cambios morfológicos de la superficie de las películas compositas en comparación con la del TiO_2 , siendo más notable la diferencia conforme se incrementaba la cantidad de SnS_2 .
3. Las micrografías permiten determinar que las películas no son uniformes, presentan poros y los polvos de SnS_2 se encuentran inmersos y en la superficie de la película de TiO_2 , comprobando la formación del composito.
4. El EDS permite detectar la presencia de los elementos que conforman al composito y de otros asociados a los precursores y el sustrato. Además, la cuantificación indicó que ocurre disociación del SnS_2 durante el proceso térmico para la formación del composito.
5. Los resultados del mapeo elemental de distribución de los elementos Ti, O, Sn y S demuestran que las acumulaciones de éstos coinciden con la morfología superficial de las películas, es decir, la intensidad es mayor en película para los dos primeros y en granos para los segundos.
6. La absorción óptica muestra que las bandas prohibidas de los compositos se ubican dentro del intervalo de energías limitado por las bandas prohibidas de los semiconductores que los forman (TiO_2 y SnS_2). Este comportamiento se esperaba para compositos formados por estos semiconductores.
7. El micro Raman determina la presencia de SnS_2 y TiO_2 en sus fases hexagonal y anatasa, respectivamente, confirmando así la formación del composito. Además, se observan líneas fonónicas que se pueden asociar al SnO_2 y Sn_2S_3 .
8. Los estudios de la fotodegradación indican, como se esperaba, que la incorporación de SnS_2 en la matriz de TiO_2 sensibiliza a éste, mejorando la fotodegradación de AM en comparación con la presentada por el TiO_2 solo en el rango visible.

9. El composito crecido con 0.1 g de SnS₂ y 50 ml de la solución del crecimiento de TiO₂ demostró ser el más eficiente de los obtenidos en el trabajo, presentando mayor porcentaje de fotodegradación del AM.

Trabajos de investigación futuros

- Determinar condiciones y parámetros adecuados del tratamiento térmico del composito TiO_2 - SnS_2 , para evitar pérdida del S y formación de otros compuestos del Sn.
- Buscar condiciones de síntesis del composito para obtener TiO_2 y SnS_2 en forma estequiométrica.
- Determinar la cantidad optima de la incorporación de SnS_2 a la solución de crecimiento de TiO_2 para lograr un mayor porcentaje en la fotodegradación del colorante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.H. Weisburger; *Mutat. Res.*, 9, 506–507, 2002.
- [2] W.Du, D.Deng, Z.Han, W.Xiao, C.Bian, X.Qian, Hexagonal tin disulfide nanoplatelets: A new photocatalyst driven by solar light, *Cryst.Eng.Comm.* 13, 2071, 2011
- [3] R.Lucena, F.Fresno, J.C.Conesa, Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability, *Applied Catalysis A: General* 415– 416, 111– 117, 2012.
- [4] X.Hu, G.Song, W.Li, Y.Peng, L.Jiang, Y.Xue, Q.Liu, Z.Chen, J.Hu, Phase-controlled synthesis and photocatalytic properties of SnS, SnS₂ and SnS/SnS₂ heterostructure nanocrystals, *Materials Research Bulletin* 48, 2325–2332, 2013.
- [5] X.Li, J.Zhu, H.Li, Comparative study on the mechanism in photocatalytic degradation of different-type organic dyes on SnS₂ and CdS, *Applied Catalysis B: Environmental* 123– 124, 174– 181, 2012
- [6] [25] J. Wang, X. Li, X. Li, J.Zhu, H.Li, Mesoporous yolk–shell SnS₂–TiO₂ visible photocatalysts with enhanced activity and durability in Cr(VI) reduction, *Nanoscale*, 5, 1876-1881, 2013.
- [7] Z.Zhang, C.Shao, X.Li, Y.Sun, M.Zhang, J.Mu, P.Zhang, Z.Guoa, Y.Liua, Hierarchical assembly of ultrathin hexagonal SnS₂ nanosheets onto electrospun TiO₂ nanofibers: enhanced photocatalytic activity based on photoinduced interfacial charge transfer , *Nanoscale* 5, 606-618, 2013.
- [8] F.Y, G.Hann, D.Fu, Z.Liu, Improving the photo-degradation activity of SnS₂ under visible light by TiO₂ (rutile), *Materials Letters* 99, 24–27, 2013.
- [9] Y.Zhang, Z.Du, M.Zhang, Hydrothermal synthesis of SnO₂/SnS₂ nanocomposite with high visible light-driven photocatalytic activity, *Materials Letters* 65, 2891–2894, 2011.
- [10] E.Abdulla, T.Tzanov, S.Costa, K.Robra, A.Cavaco, G.Gubitz, Decolorization and detoxification of textile dyes with a lacasse from *atarametes hirsuta*, *Applied and environmental Microbiology*, 66(8), 3357-3362, 2000.
- [11] R.E.Kirk, D.F. Othmer, *Dyes, environmental chemistry in: Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 5th edition, Edited by Howe-Grant M. New York: Wiley; 753-773 1998.

- [12] S. Bishop, Y. Yang, Decolorization of azo dyes with high salt concentration by salt tolerant mixed cultures, , Journal of Environmental Science Vol.17, pp.984-988, 2005.
- [13] A.L.Ivester, Biochemistry textile dyes, ed. FD&C, 2010.
- [14] L.Echarri, Población, ecología y ambiente, ed. Universidad de Navarra, España, 2007.
- [15] W.H.Glaze, Environ. Sci. Technol., 21, 224-230, 1987.
- [16] X.Domènech, W.F.Jardim, M.I.Litter, Contaminant Removal by Heterogeneous Photocatalysis, Chapter.1 Advanced oxidation processes for the removal of pollutants, ed. UAQ, CYTED VIII-G, Buenos Aires, Argentina, 2002.
- [17] A.R. Fernández-Alba, P.Letón García, R.Rosal García, M.Dorado Valiño, S.Villar Fernández, J.M.Sanz García, Tratamientos Avanzados de aguas residuales, ed. CEIM, México, 2006.
- [18] J.F.Izquierdo, Cinética de la reacciones químicas, Catálisis heterogénea, ed. Universidad de Barcelona, 2004.
- [19] A. Mills, S.Hunte, J.Photochem. Photobiol. A, 108, 1-35,1997.
- [20] R. J. Candal, J.Rodríguez, G.Colón, S.Gelover, E.Vigil Santos, A.González , M.A.Blesa, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Cap.7: Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis, CYTED VII-G, Buenos Aires, 2001.
- [21] H.Grahn, Introduction to semiconductor physics, ed. World scientific publishing,1999.
- [22] S.R. Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, ed.Plenum Press, Nueva York, EU, 2000.
- [23] S.M.Gupta, M.A.Tripathi, Review of TiO₂, Chinese Sci Bull, 56: 1639–1657, 2011.
- [24] A.L.Linsebigler, L.Guangquan, J.T.Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfases: principles, mechanisms and selected results, Chemical Review 95, 735-758,1995.
- [25] M.Calvo, R.Candal, S.Aldabe Bilmes, TiO₂: microestructura, fotocatálisis y fotoelectrocatalisis, ed. Simposio solar safewater–Iguazu, Argentina, 2005.
- [26] X. Domènech, Rev. Metal., 23, 341, 1987.
- [27] U.Siemon, D.Bahnmann, J.J.Testa, D. Rodríguez, M.I.Litter y N.Bruno, J. Adv. Oxid. Technol., 5, 1-9, 2000.
- [28] L.Spanhel, H.Weller, A.Henglein, J. Am. Chem. Soc., 109, 6632, 1997.
- [29] N.R.Tacconi, K. Rajeshwar, Jornal Physical Chemistry 97, 6504-6506, 1997.
- [30] M.F.Ashby, D.R.H.Jones, Materiales para ingeniería, ed. Riverté, 2008.

- [31] A.J.Smith, P.E.Meek, W.Y.Lizang, Phys. C.:Solid Phys., Vol.10, Great Britain, 1987.
- [32] R.Whitehouse, A.A. Balchin, Jornal Crystallography Growth 47, 203-205,1979.
- [33] A.J.Smith, P.E.Meek, W.Y.Lizang, Phys. C.:Solid Phys., Vol.101977, Great Britain, 1987.
- [34] T.Brown, H.LeMay, B.Bursten, C.Murphy, P.Woodward, Chemistry The Central Science, ed. Pearson, 2009.
- [35] C.Burda, X.Chen, R.Narayanan, M.A.El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, Chemistry Review 105, 1025-1102, 2005.
- [36] M.M. El-Nahass, H.M.Zeyada, M.S.Aziz, N.A.El-Ghamaz; Optical Materials 20, 159-171, 2002.
- [37] A.K. Abass, K.J. Majeid, H.A. Jassim, W.A. Murad, Solid State Communications, 57, 805-809, 2002.
- [38] K. Ploog, Molecular Beam Epitaxy Sec. N1 Epitaxial Growth, ed. Paul Drude Institut, 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, 2004.
- [39] V. Fuenzalida, Películas hidrotermales de BaTiO₃ para aplicación en sensores y dieléctricos, Informacion tecnológica, 4, 1997.
- [40] M.E. Hernández Torres, Tesis de Doctorado en Ciencias (Materiales), IFUAP, 2006.
- [41] J.D.Mackenzie, E.P.Bescher, Chemical routs in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process, Au Chem. Res. 40, 810-818, 2007.
- [42] M.Calvo, R.Candal, S.Aldabe Bilmes, TiO₂: microestructura, fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, ed.Simposio Solar Safewater-Iguazu, Argentina, 2005.
- [43] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R.Kannewurf, Physical Review 143, 536-537,1997.
- [44] N.U.Pascal, Fundamentals of scanning electron microscopy, ed. OSW.UM, 2009.
- [45] J.I.Goldstein, D.E.Newbury, P.Echlin, D.C.Joy, C.Fiori, E.Lifshin, Scanning electron microscopy and X-Ray Microanalysis, ed. PLENUM Publisher, 2003.
- [46] D.Skoog, J.Holler, T.Nieman, Principios de Análisis Instrumental, ed. Mc. Graw Hill, España, 1992.
- [47] A.Requena Rodríguez, J. Zúñiga Román, Espectroscopía, ed. Pearson- Prentice Hall, Madrid, España, 2004.
- [48] R.Chang, Principios básicos de espectroscopia, ed. A.C., Madrid, España, 1984.

- [49] M.Sreemany, S.Sen, Simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films, *Materials Chemistry and Physics* 83 , 169-177, 2004.
- [50] J.Martinez, F.Dugarte, *Absorción óptica en semiconductores*, ed. ULA, 2008.
- [51] P.Kubelka, F. Munk, *Z.Tech., Phys.* 12, 593, 1931.
- A. A.Kkokhanovsky, Physical interpretation and accuracy of the Kubelka-munk theory, *J.Phys.D.: Appl. Phys.* 40, 2210-2216, 2007
- [52] D.Garcia Minero, Tesis de Licenciatura, Facultad de ingeniería Química, BUAP,2013.
- [53] Ignacio
- [54] Landolt-Bornstein Database, ed. Springer, 2011.
- [55] H.C.Choi et al., *Vibrational Spectroscopy*, 37, 33-38, 2005.
- [56] S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb, *Assisted photocatalysis potential*, ed. by University of Buenos Air, 2002.