



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA  
INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN  
ENERGÍAS RENOVABLES**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
AZUL DE METILENO USANDO  
 $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$**

Presenta:

Marisela Santos Arias

Directores de tesis:

Dra. María Aurora Diozcora Vargas Treviño (BUAP)  
Dr. Tenoch González Sánchez (UJAT)

*Puebla, Pue. abril 2023*



**Of. No. FCE/SEAC/TIT-876/2023**

**MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DE LA BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
P R E S E N T E**

Por este medio me permito informarle que de acuerdo a la solicitud de titulación por EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS INDIVIDUAL que presentó el (la) alumno (a):

**Nombre de Alumno: SANTOS ARIAS MARISELA  
No. de matrícula: 201769643  
Licenciatura en INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES**

Ha sido aceptado para su impresión por el siguiente Jurado:

**PRESIDENTE: DRA. ESTÉVEZ SÁNCHEZ KAREN HARIANTTY  
SECRETARIO: DRA. TÉLLEZ MÉNDEZ NALLELY  
VOCAL: DRA. PANIAGUA SOLAR LAURA ALICIA**

El título del trabajo de titulación antes mencionado es: "DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO USANDO TIO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>", con la siguiente asesoría:

**DRA. VARGAS TREVIÑO MARÍA AURORA  
DR. TENOCH GONZÁLEZ SÁNCHEZ**

Por lo anterior el alumno realizará su EXAMEN PROFESIONAL el día:

Fecha: **Día 4 de Mayo de 2023**  
Hora: **10:00 hrs**  
Lugar: **SOLICITO LUGAR FÍSICO**

Con el siguiente veredicto: **APROBADO(A) POR UNANIMIDAD**  
**Observaciones:**

Sin otro particular, quedo de usted reiterando la seguridad de mis respetos.

**Atentamente**

**"Pensar bien, para vivir mejor"  
H. Puebla de Z., a 11 de mayo de 2023**

**Dr. Luis Armando Moreno Coria  
Secretario Académico**

c.c.p. Interesado. Para Trámite de liberación de Bibliotecas.  
c.c.p. Archivo  
LCGP/LAMC/ama

Facultad  
de Ciencias  
de la Electrónica

Av. San Claudio esq. 18 Sur edif. FCE1  
Col. San Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72570  
222 229 55 00 Ext. 7400 y 7402

# Agradecimientos

A Dios como el creador de todas cosas que hay en el cielo y aquí en la tierra, doy primero las gracias a Él por la vida y por todas las bendiciones dadas "*porque Él da la sabiduría, y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia* (Prov. 2:6)".

Agradezco a mis padres Rosalba Arias y Jorge E. Santos por sus enseñanzas y amor brindado incondicionalmente.

A mis directores de tesis, la Dra. María Aurora Vargas Treviño y el Dr. Tenoch González Sánchez por su asesoramiento y orientación durante el desarrollo de la tesis y por integrarme a sus proyectos que fueron clave para mi formación. Agradezco su paciencia y confianza depositada en mí, y por sus conocimientos compartidos que sin duda será un gran comienzo en mi profesión.

A los miembros del jurado, a la Dra. Karen Hariantty Estévez Sánchez, la Dra. Nallely Téllez Méndez y la Dra. Laura Alicia Paniagua Solar, les agradezco por haber aceptado ser mis jurados y comisión revisora en la tesis.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitirme realizar mis estudios y por facilitarme el uso de sus instalaciones durante el periodo de mi formación.

Agradezco al laboratorio de semiconductores de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, así como a todos los colaboradores por permitirme realizar mis prácticas para el desarrollo de la tesis, por su apoyo y conocimientos compartidos que sin duda son parte de las bases de mi formación.

# Dedicatoria

Dedicado especialmente a mi esposo Jesús López Gómez y a mis amados hijos Asaf Jesús López Santos y Adriel Eduardo López Santos, por el apoyo incondicional que me brindaron en todo momento.

# Resumen

En este proyecto de investigación se realizó el análisis de la degradación de azul de metileno (AM) por fotocatalisis en presencia de películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ . La síntesis de  $\text{TiO}_2$  se realizó mediante el método sol-gel y el  $\text{VO}_2$  se obtuvo por el método de solución química. Las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{VO}_2$  fueron depositadas por la técnica dip coating y se les aplicó un tratamiento térmico durante 1 hora a una temperatura de 500 y 450°C respectivamente.

Se evaluó de la degradación de azul de metileno (1mg/L) mediante fotocatalisis aplicando luz visible durante 4 horas. En la prueba de fotocatalisis se usaron 2 películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  para el análisis de la eficiencia de cada caso. Adicionalmente se realizaron pruebas de adsorción y desorción.

Las películas se caracterizaron por difracción de Rayos-X y espectroscopia Raman para el análisis estructural y morfológico, respectivamente. El análisis óptico se realizó por espectroscopia UV-Vis y los espesores se estimaron con un perfilómetro.

Se observó que un espesor a partir de 3 capas (616 nm) presentan una actividad fotocatalítica de hasta un 70% de degradación de AM. Las películas que presentan la capa  $\text{VO}_2$ , mejoraron el porcentaje de degradación del AM hasta en un 70%, para las películas de 5 y 3 capas de  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ , esto se atribuye a la reducción de la brecha de energía y al incremento del área de contacto entre el fotocatalizador y el contaminante debido a un aumento en el tamaño de grano al añadir la capa de  $\text{VO}_2$ , mejorando el aprovechamiento de la luz en el rango visible.

# Abstract

In this work, the methylene blue (MB) degradation analysis by photocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> films was carried out. The TiO<sub>2</sub> synthesis was carried out by sol-gel method and VO<sub>2</sub> that was obtained by chemical solution method. The films were deposited by dip coating and heat treated at 500°C for 1 hour for the TiO<sub>2</sub> layers, and 450°C for the VO<sub>2</sub> layer.

The degradation of methylene blue was evaluated by photocatalysis. The tests were exposed under visible light for 4 hours. Tests were performed with a methylene blue concentrations of 1mg/L. In the photocatalysis test, 2 films were used for the analysis of the efficiency presented for each case. Additionally, adsorption and desorption tests were performed to evaluate.

The films were characterized by X-Ray diffraction and Raman spectroscopy for structural and morphological analysis, respectively. Optical analysis was performed by UV-Vis spectroscopy and a profilometer was used to obtain the thicknesses.

It was observed that a thickness starting from 3 layers (616 nm) present higher photocatalytic activity of up to 70% MB degradation. The films to which the VO<sub>2</sub> layer was added presented an increase in grain size so the contact area increased between the catalyst and the pollutant. The films presenting the VO<sub>2</sub> layer, improved the percentage of MB degradation up to 70% for the 5 and 3 TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> layer films, this is attributed to the reduction of the energy gap improving the light utilization in the visible range.

## Contenido

Capítulo 1. Generalidades	13
1.1 Introducción.....	13
1.2 Justificación.....	14
1.3 Hipótesis.....	15
1.4 Objetivo general.....	15
1.5 Objetivos específicos.....	15
Capítulo 2. Antecedentes	16
2.1 Antecedentes de procesos fotocatalíticos con TiO <sub>2</sub> .....	16
Capítulo 3. Fundamentos teóricos	21
3.1 Fotocatálisis.....	21
3.1.1 Fotocatálisis homogénea.....	21
3.1.2 Fotocatálisis heterogénea.....	21
3.2 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	23
3.3 Dióxido de vanadio (VO <sub>2</sub> ).....	24
3.4 Azul de metileno (AM).....	25
3.4.1 Mecanismo de degradación de AM.....	25
3.5 Métodos de síntesis.....	26
3.5.1 Método sol-gel.....	26
3.6 Métodos de depósito.....	28
3.6.1 Dip Coating.....	28
3.7 Técnicas de caracterización.....	29
3.7.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	29
3.7.2 Espectroscopia UV-Vis.....	30
3.7.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	31
3.7.4 Espectroscopía Raman.....	31
3.7.4 Perfilometría.....	32
Capítulo 4. Desarrollo experimental	33
4.1 Síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	33
4.1.1 Materiales y reactivos.....	33
4.1.2 Metodología de síntesis.....	33

4.2 Síntesis de VO <sub>2</sub> .....	34
4.2.1 Materiales y reactivos.....	34
4.2.2 Metodología de síntesis.....	35
4.3 Depósito de las películas por Dip coating.....	36
4.4 Tratamiento térmico de las películas delgadas.....	37
4.5 Fotocatálisis.....	38
4.5.1 Adsorción y desorción.....	39
4.5.2 Fotólisis.....	40
Capítulo 5. Análisis y resultados	41
5.1 Análisis estructural.....	41
5.2 Análisis morfológico.....	43
5.3 Análisis óptico.....	45
5.4 Actividad fotocatalítica.....	47
5.4.1 Adsorción-desorción.....	47
5.4.2 Fotólisis.....	48
5.4.3 Actividad fotocatalítica.....	49
Conclusiones	53
Referencias	55



# Nomenclatura

$E_g$	Banda prohibida.
$eV$	Electrón-Volt.
$e$	Carga del electrón.
ppm	Partes por millón.
$TiO_2$	Dióxido de titanio.
$VO_2$	Dióxido de vanadio.
$nm$	Nanómetros.
$^{\circ}C$	Grados Centígrados.
$DRX$	Difracción de rayos x.
$AFM$	Microscopía de fuerza atómica.
$AM$	Azul de Metileno.
UA	Unidades arbitrarias.
$DQO$	Demanda química de oxígeno.
$COT$	Carbono orgánico total.
$K_{ap}$	Tasa de reacción aparente.
$C_t$	Concentración en un tiempo (UA).
$C_o$	Concentración inicial (UA).

# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Mecanismo de fotocatalisis heterogénea.....	22
<b>Figura 2.</b> Estructuras cristalinas del $\text{TiO}_2$ [49] .....	23
<b>Figura 3.</b> Estructura cristalina del $\text{VO}_2$ : a) fase monoclinica y b) fase tetragonal [95].....	24
<b>Figura 4.</b> Estructura química del azul de metileno. ....	25
<b>Figura 5.</b> Esquema del proceso sol-gel.....	27
<b>Figura 6.</b> Método dip-coating: a) inmersión de los sustratos en solución precursora, b) reposo dentro de la solución durante 3 minutos, c) retiro de los sustratos a velocidad controlada y d) película depositada. ....	29
<b>Figura 7.</b> Difracción de rayos X según la ley de Bragg [91].....	30
<b>Figura 8.</b> Diagrama de funcionamiento de espectrofotómetro UV-Vis [94].....	30
<b>Figura 9.</b> Esquema de microscopía de fuerza atómica AFM [92].....	31
<b>Figura 10.</b> Principio Raman mostrando los estados implicados en la señal [93]. ....	32
<b>Figura 11.</b> Perfilómetro óptico 3D con estilete [96].....	32
<b>Figura 12.</b> Síntesis de $\text{TiO}_2$ en agitación. ....	34
<b>Figura 13.</b> Síntesis de $\text{VO}_2$ por método de solución química. ....	36
<b>Figura 14.</b> Esquema experimental de depósito por la técnica de dip-coating y tratamiento térmico de las bicapas $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ .....	37
<b>Figura 15.</b> Esquema del horno tubular para tratamiento térmico de las películas con flujo de aire. ....	38
<b>Figura 16.</b> Esquema del fotorreactor usado para pruebas de fotocatalisis. ....	38
<b>Figura 17.</b> Prueba de fotólisis en oscuridad.....	40
<b>Figura 18.</b> Difractogramas de Rayos X de las películas de $\text{VO}_2$ , $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ .....	42
<b>Figura 19.</b> Espectros Raman de las películas de $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ . ....	43
<b>Figura 20.</b> Micrografías AFM 2D (superior) y 3D (inferior) de las películas a) $\text{TiO}_2$ , b) $\text{VO}_2$ y c) $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ . ....	44
<b>Figura 21.</b> Perfilómetro usado para medir los espesores de las capas de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ . ....	45
<b>Figura 22.</b> Espectros de reflectancia a temperatura ambiente del $\text{VO}_2$ , $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ . ....	46

<b>Figura 23.</b> Espectros de a) transmitancia y b) reflectancia a temperatura ambiente de películas de VO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub> . .....	47
<b>Figura 24.</b> Gráficas de adsorción y desorción. ....	48
<b>Figura 25.</b> Fotólisis de la solución AM a 1ppm. ....	49
<b>Figura 26.</b> Cinética de degradación del AM (1ppm) con diferentes fotocatalisis usando películas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub> de diferentes espesores con fuentes de irradiación de luz visible. ....	50
<b>Figura 27.</b> Graficas de absorción del AM (1ppm) en el rango de 500 a 750 nm después del proceso de fotocatalisis usando luz visible con películas de TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub> aplicando diferentes espesores. ....	51
<b>Figura 28.</b> Decoloración del azul de metileno (1ppm) después del proceso de fotocatalisis.	52

# Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Fotocatalizadores de $\text{TiO}_2$ usados en degradación de azul de metileno. ....	17
<b>Tabla 2.</b> Películas delgadas de $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ y sus aplicaciones. ....	18
<b>Tabla 3.</b> Reactivos usados en la síntesis de $\text{TiO}_2$ . ....	33
<b>Tabla 4.</b> Reactivos usados en la síntesis de $\text{VO}_2$ . ....	35
<b>Tabla 5.</b> Valores de concentración de AM, valores de degradación, tasa de reacción de degradación usando diferentes tiempos y espesores de películas de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ . ....	50

# Índice de anexos

<b>Anexo 1.</b> Películas usadas en las pruebas fotocatalíticas. ....	54
<b>Anexo 2.</b> Dispositivo de Dip-coating. ....	54

# Capítulo 1. Generalidades

## 1.1 Introducción

La contaminación del agua es un tema que ha causado gran preocupación a nivel mundial debido a los impactos negativos que se ven reflejados en la salud humana por la interacción con sustancias tóxicas. Entre los principales contaminantes del agua, se encuentran: los pesticidas, herbicidas, metales pesados (Hg, As, Cd y Pb) y colorantes usados por la industria textil [1]. Los colorantes generan la mayor cantidad de contaminantes al medio ambiente, ya que son descargados sin recibir un correcto tratamiento [2]. El azul de metileno (AM) es un colorante catiónico usado para teñir algodón, madera y seda y los desechos de este teñido son las aguas residuales coloreadas que son tratadas a través de procesos fisicoquímicos, sin embargo, se requieren grandes cantidades de energía para la eliminación de este colorante, por lo que, actualmente las medidas utilizadas no son lo suficientemente eficientes [3]. Es por lo anterior que se están implementando diferentes procesos amigables con el ambiente para contribuir a la degradación de este tipo de colorantes como son los procesos de oxidación avanzada (POAs) [4,5].

Los POA's se basan en procesos que logran producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que aprovechan la alta reactividad del radical hidroxilo  $\text{OH}\cdot$  como agente oxidante, estos pueden ser generados por medios fotoquímicos o por otras formas de energía para oxidar la materia orgánica disuelta en el agua hasta lograr que se mineralice. Dentro de los POA's se encuentra la fotocatalisis, la cual se ha destacado por ser una tecnología simple, económica y eficaz aprovechando la inagotable energía solar que degrada aproximadamente hasta un 98% de compuestos presentes en el agua [6,7].

Los materiales que se usan para la fotocatalisis son óxidos semiconductores como es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el cual es biológicamente y químicamente inerte, es un material económico y resistente a la corrosión física y a la foto corrosión [8,9]. El  $\text{TiO}_2$  posee una brecha de energía de 3.2 eV, por lo que absorbe solo en el espectro de luz ultravioleta, para que el  $\text{TiO}_2$  aproveche el espectro de la luz visible se pueden realizar procesos de sensibilización al combinar con otros materiales semiconductores.

El VO<sub>2</sub> es un material que puede ser usado como material sensibilizador debido a que presenta un band gap de 2.35 eV, lo que permite absorber en la región de luz visible. Se ha demostrado en algunos trabajos, que el VO<sub>2</sub> es un material con gran potencial, y que al combinarlo con el TiO<sub>2</sub> produce un material con propiedades de auto limpieza y mejora la actividad termocromática [10–12].

Aunque existen diversas investigaciones que se centran en el estudio de películas de TiO<sub>2</sub> con VO<sub>2</sub> con aplicaciones en recubrimientos de ventanas inteligentes, no se ha estudiado la aplicación directa en el proceso de fotocatalisis [13–16].

## 1.2 Justificación

En los trabajos antes mencionados, se hace uso de TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> para mejorar las propiedades termocromáticas del VO<sub>2</sub>, esto es, depositan capas de TiO<sub>2</sub>, lo que mejora el rendimiento de la transición de fase de la película de VO<sub>2</sub> y la capacidad de modular la energía solar infrarroja. Con lo anterior, comúnmente se puede aplicar para una tecnología en recubrimientos de ventanas inteligentes. Es interesante cómo se ha realizado el estudio de vidrios autolimpiables que pueden protegerse de la contaminación y traen beneficios como la reducción de costos de mantenimiento. Por otro lado, la identificación secundaria de los efectos fotocatalíticos, con recubrimientos de ventanas al usar capas de TiO<sub>2</sub>, sin embargo, hay un área de oportunidades, específicamente, para realizar caracterizaciones y pruebas suficientes que permitan evaluar las respuestas fotocatalíticas que se pueden presentar en las películas delgadas de VO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

A diferencia de los trabajos antes mencionados en la literatura, se podría proponer la realización del análisis y caracterización de diferentes espesores de películas de TiO<sub>2</sub> y su respuesta fotocatalítica al exponerse a luz ultravioleta en una disolución de AM en una concentración de 1 mg/L y, posteriormente, aplicar una película de VO<sub>2</sub> para estudiar el efecto bicapa de TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> en aplicaciones fotocatalíticas, y porque de este modo, se puede analizar el efecto de las propiedades estructurales, ópticas, y morfológicas de estos dos óxidos semiconductores aplicados a los procesos de fotodegradación. Por lo tanto, el desarrollo de este trabajo permite evaluar el comportamiento de las películas durante la actividad fotocatalítica, enfocándonos en el análisis específico del número de capas y la respuesta bajo

radiación de luz visible, lo que sería una aportación importante, al ser un trabajo de interés para la comunidad científica.

### 1.3 Hipótesis

La variación de los espesores de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y fijando un solo espesor del  $\text{VO}_2$  permite obtener una mejor respuesta de este fotocatalizador en la degradación del azul de metileno.

### 1.4 Objetivo general

Estudiar las propiedades optoelectrónicas del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  y su aplicación como agente fotocatalítico del azul de metileno.

### 1.5 Objetivos específicos

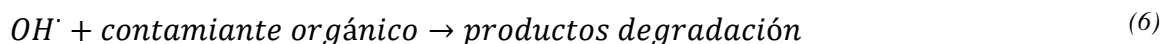
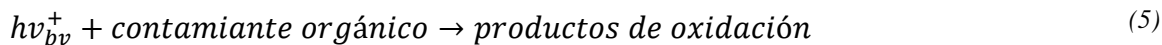
1. Depositar, caracterizar y analizar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con diferentes espesores.
2. Encontrar el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  con una respuesta adecuada en la eficiencia fotocatalítica para depositar el compuesto  $\text{VO}_2$ .
3. Caracterizar y analizar las propiedades ópticas del  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ .
4. Evaluar el proceso de fotodegradación de la película delgada de  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  con el contaminante azul de metileno.



## Capítulo 2. Antecedentes

### 2.1 Antecedentes de procesos fotocatalíticos con TiO<sub>2</sub>

La fotocatalisis tiene sus orígenes desde 1972, con el descubrimiento de la descomposición fotoinducida del agua al realizar hidrólisis electroquímica foto asistida con un monocristal de TiO<sub>2</sub> usado como electrodo de trabajo [17]. El Dr. Fujishima supervisado por el Dr. Honda Kenichi descubrió esta reacción que permite degradar y mineralizar contaminantes sin usar energía generada [18]. A través de la fotocatalisis se puede producir hidrógeno y oxígeno, esto se consigue cuando el TiO<sub>2</sub> se expone a la luz bajo el agua, reproduciendo una reacción de reducción-oxidación como se muestra en las ecuaciones 1-7



Con el descubrimiento de la propiedad degradante que tiene el TiO<sub>2</sub>, se han desarrollado diversas investigaciones enfocadas en aprovechar las propiedades de este compuesto. Una de las áreas que más se han estudiado es aumentar la limitada fotorreacción que tiene, pues esta depende de su brecha de energía de 3.2 eV, lo que le permite absorber en el espectro de luz UV, desaprovechando el uso de la luz solar en el proceso de fotodegradación. Esta búsqueda se ha inclinado en encontrar la manera de desplazar la absorción del TiO<sub>2</sub> del rango de luz UV al de la luz visible.

**Tabla 1.** Fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> usados en degradación de azul de metileno.

Tipo de dopante	Tipo de catalizador	Contaminante	Condición de reacción	% de degradación	Referencias
Metal	TiO <sub>2</sub> Dopado con N-Zr-Ni	AM	Luz visible; 180 minutos	65%	Konstantinou et al., 2001 [19]
	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	AM	Luz UV y Luz visible, 30 minutos	90% bajo luz solar, 85% bajo luz UV	Urbashi Mahanta et al., 2022 [20]
	Zn/TiO <sub>2</sub>	AM, 5 mg/L	Luz visible; 60 min.	99.64%	Karuppasami et al., 2021 [21]
	Cu/TiO <sub>2</sub>	AM, 5 mg/L	Luz visible, 50 min.	29.14%	Karuppasami et al., 2021 [21]
	Zr/TiO <sub>2</sub>	AM, 5 mg/L	Luz visible, 60 min.	39.42%	Karuppasami et al., 2021 [21]
	V-TiO <sub>2</sub>	AM, 100 mg/L	Luz visible, 24 hr.	95%	Koh p. et al., 2020 [22]
	V-TiO <sub>2</sub>	AM	Luz visible, 300 min.	15-30%	Sun et al., 2008 [23]
No metal	GO basado en TiO <sub>2</sub>	AM 10 mg/L	Luz visible, 100 min.	98.80%	Rong et al., 2015 [24]
	Grafeno basado en TiO <sub>2</sub>	AM 10 mg/L	Luz visible, 150 min.	96%	Yang et al., 2016 [25]
	B-TiO <sub>2</sub>	AM	Luz visible, 120 min.	38%	Szkoda M. et al., 2016 [26]
	TiO <sub>2</sub> co-dopado con N-grafeno	AM 10 mg/L	Luz UV, 70 min.	85%	Safardoust-Hojaghan and Salavati-Niasari, 2017 [27]
	GO/ TiO <sub>2</sub>	AM, 10 mg/L	Luz UV, 30 min.	99%	Kurniawan et al., 2020 [28]
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> sol-gel	AM, 10 mg/L	Luz UV, 180 min.	66.60%	Hwang et al., 2012 [29]
	TiO <sub>2</sub> Degussa P25 (anatasa, rutilo)	AM, 10 mg/L	Luz UV, 100 min.	81.40%	Tichapondwa et al., 2020 [30]
	Nano cáscara de Titania mesoporosa jerárquica	AM 6 mg/L	Luz UV, 40 min.	100%	Dong et al., 2020[31]

Partiendo de esto, se han desarrollado diferentes fotocatalizadores novedosos a base de TiO<sub>2</sub>, los cuales presentan un excelente comportamiento de degradación frente a compuestos

orgánicos. En la Tabla 1 se enumeran diferentes fotocatalizadores que se han estudiado, especificando las condiciones en que se llevó a cabo la prueba y los resultados obtenidos en cada proceso. La información se acotó a investigaciones en las que se hace uso de  $TiO_2$  junto a otros compuestos aplicado específicamente en la degradación de AM.

La utilización de este colorante en el proceso de degradación fotocatalítica se debe a que la reacción que ocurre se ha considerado como un modelo que permite estimar la capacidad fotocatalítica de los compuestos novedosos propuestos a lo largo de las investigaciones, esto, porque el AM es considerado uno de los contaminantes cancerígenos más común aparte de ser un colorante que exhibe el color azul en su estado oxidado [19].

En la Tabla 2 se encuentran los trabajos que se han realizado con  $VO_2$  y  $TiO_2$  en películas delgadas. En este apartado se destacan las aplicaciones que se les da y las condiciones bajo las que se obtuvieron.

**Tabla 2.** Películas delgadas de  $TiO_2/VO_2$  y sus aplicaciones.

Películas delgadas	Aplicación	Condiciones	% Degradación	Referencias
Película $TiO_2-VO_2/FTO$	Degradación fotocatalítica bajo luz UV	Depósito por spray pirolisis. Degradación de 1000 ppm Naproxeno	El uso de esta película alcanzó una degradación de 73%.	Orozco et al., 2022 [32]
Películas de $F/VO_2$ y $Nb/TiO_2$	Degradación fotocatalítica y rendimiento termocrómico	Síntesis por proceso solvotérmico/hidrotérmico químico. Lámpara de Hg	Se le dio un enfoque más hacia la transmitancia, siendo la película de $F/VO_2$ la que presentó mejor rendimiento	Riapanitra et al., 2019 [33]
Películas de $TiO_2/VO_2/TiO_2$ y $TiO_2/VO_2/TiO_2/VO_2/TiO_2$	Análisis de transmitancia	Depósito por pulverización catódica reactiva con corriente continua. Rango de temperatura de 20-120°C	Se observó que al usar capas de $TiO_2$ mejora la transmitancia de las películas notablemente, a diferencia de las películas que solo tienen $VO_2$	Miyuka N. et al., 2009 [34]

Películas de TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub>	Degradación fotocatalítica y rendimiento termocrómico	Depósito por pulverización catódica reactiva	Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas con ácido esteárico y se determinó que las películas bicapas tenían mejor rendimiento, también presentan mejor respuesta de transmitancia	Ji y et al., 2019 [35]
Películas de TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub>	Rendimiento termocrómico	Deposición química atmosférica en fase vapor (APCVD)	Mostraron actividad fotocatalítica, reducción de temperatura de conmutación termocrómica e hidrofilia.	Qureshi U. et al., 2006 [36]
Películas de VO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Rendimiento termocrómico	Depósito por co-sputering	La película puede aumentar la transmitancia luminosa, mejorar la capacidad de modulación solar y reducir la temperatura crítica al mismo tiempo	Sun G. et al., 2016 [37]
Películas de VO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Recubrimiento autolimpiantes y fotocromico	Deposición química en fase vapor	Se observó una disminución de la temperatura de transición de semiconductor a metal del VO <sub>2</sub> de 68 a 51 °C. presentó propiedades fotocatalíticas bajo radiación UV de ácido esteárico, hidrofilia y termocromismo.	Wilkinson M. et al., 2013 [38]

Películas de VO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Transformar la estructura cristalina y fotoeléctrica del VO <sub>2</sub>	Técnica de deposición por láser pulsado (PLD)	Al colocar películas de TiO <sub>2</sub> se obtuvo VO <sub>2</sub> monoclinico puro con propiedades de transición de fase. El grosor de las capas de TiO <sub>2</sub> estaban relacionadas con las características de resistencia.	Kang C. et al., 2019 [39]
Películas de VO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Degradación de AM, análisis del efecto de la temperatura	Depósito por sputtering RF	Resistividad eléctrica en películas de VO <sub>2</sub> disminuyó con la temperatura. Degradación de AM en 60 horas en películas a 200°C	Acosta D. et al., 2020 [40]

Los estudios que se han realizado han aportado información relevante para la metodología de fotocatalisis, el uso de polvos ha sido imperativo, como se observa en la Tabla 1, los porcentajes de degradación han alcanzado el 100% para algunos casos. En el apartado de películas, los resultados mostrados mayormente reportan actividad fotocatalítica, sin embargo, muestran un enfoque más inclinado hacia el aprovechamiento en las propiedades termocrómicas del VO<sub>2</sub>.

El área de la investigación ha tenido avances significativos que permiten realizar mejoras a procesos para hacer más eficiente los resultados obtenidos. Sin embargo, el estudio, el diseño, la optimización de materiales y procesos siempre será necesario para aprovechar mejor los recursos que tenemos naturalmente. La luz solar es un recurso energético que no solo puede ser empleado para generación de energía o como recurso térmico, también puede traer beneficios significativos en el área ambiental, reduciendo a través del uso de fotocatalizadores, la contaminación ambiental.

# Capítulo 3. Fundamentos teóricos

## 3.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis tiene sus orígenes desde 1911, cuando el químico alemán Dr. Alexander Eibner integró el concepto en su investigación de la iluminación de óxido de zinc (ZnO) en el blanqueamiento del pigmento azul oscuro. Sin embargo, no fue hasta el año 1972 cuando Akira Fujishima y Kenichi Honda descubrieron la fotólisis electroquímica del agua que se produce entre los electrodos del platino y  $\text{TiO}_2$  conectados, en el que la luz ultravioleta era absorbida y los electrones fluyen desde el  $\text{TiO}_2$  al electrodo del platino, mientras que en el cátodo se producía hidrógeno. En los 80s, la contaminación orgánica en el agua se empieza a descomponer utilizando  $\text{TiO}_2$  en presencia de luz ultravioleta [41].

La fotocatálisis es un proceso fotoquímico en el que interviene la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción. Dependiendo de las características del sistema que se usa puede clasificarse en homogénea (cuando se distingue una sola fase) y heterogénea (cuando dos o más fases se encuentran en contacto). En este proceso el catalizador juega un papel importante, pues la eficiencia que se alcance depende de la capacidad que tenga para crear pares de electrón-hueco, generando a su vez, radicales libres en los que ocurre reacciones secundarias [42].

### 3.1.1 Fotocatálisis homogénea

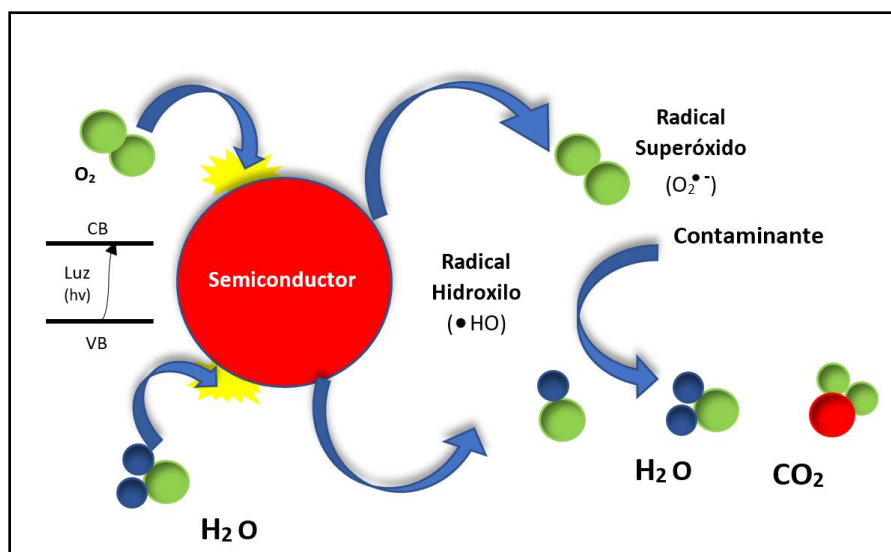
El proceso de fotocatálisis homogénea consiste en la capacidad de absorber fotones, esto se debe a la reacción del peróxido de hidrógeno con sales de hierro (Fe). Durante el proceso se generan radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) en condiciones de pH ácido y con temperaturas moderadas, estos inician la oxidación y la degradación de los contaminantes orgánicos [43–45].

### 3.1.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea con semiconductores es una tecnología que tiene un tratamiento versátil, además de que es a bajo costo y muy respetuosa con el medio ambiente, permite la degradación de una variedad de contaminantes biológicos, orgánicos e inorgánicos [46].

El proceso de la fotocatalisis heterogénea puede describirse como la aceleración de la fotorreacción en presencia de un catalizador. Este proceso se basa en la generación de radicales hidroxilos (OH) por medio de las reacciones de óxido-reducción que suceden en la superficie de un fotocatalizador debido a la acción de la luz UV y la presencia de un agente oxidante como es el oxígeno presente en el aire o el peróxido del hidrogeno [47].

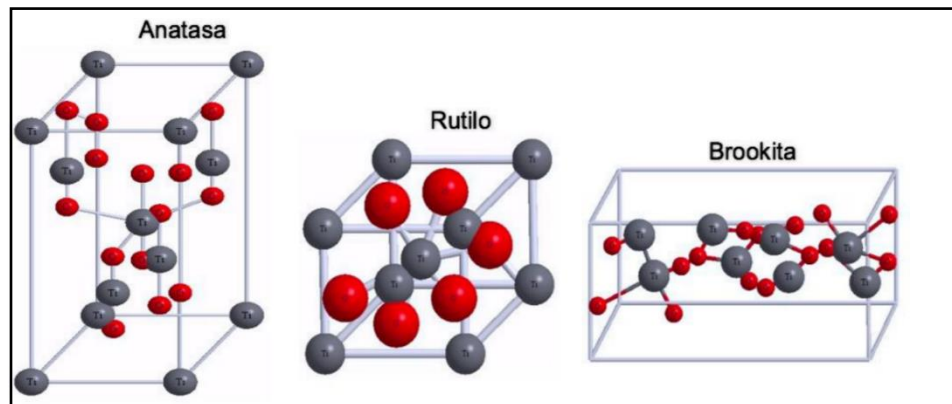
En la Figura 1, se observa el comportamiento del semiconductor al estar en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través del interfaz sólido/líquido (heterogénea), debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases. El campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación, cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) [48]. Entre los materiales que se usan para la fotocatalisis encontramos al  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ ),  $ZnS$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$ , etc. Sin embargo, diversas investigaciones se han enfocado en los óxidos metálicos semiconductores como el  $TiO_2$  [48].



*Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea.*

## 3.2 Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV, abundante en la tierra, es el noveno mineral más común y es también conocido como pigmento blanco. En la naturaleza se encuentra en tres formas cristalográficas; rutilo, anatasa y brookita, como se ilustra en la Figura 2 [49]. De las 3 fases, la fase rutilo es la más estable, pero la anatasa es la que tiene más fase fotoactiva, esto se debe a que en su estructura cristalográfica contiene mayor cantidad de oxígeno superficial y es más sensible para formar radicales ( $\cdot OH$ ) [50].



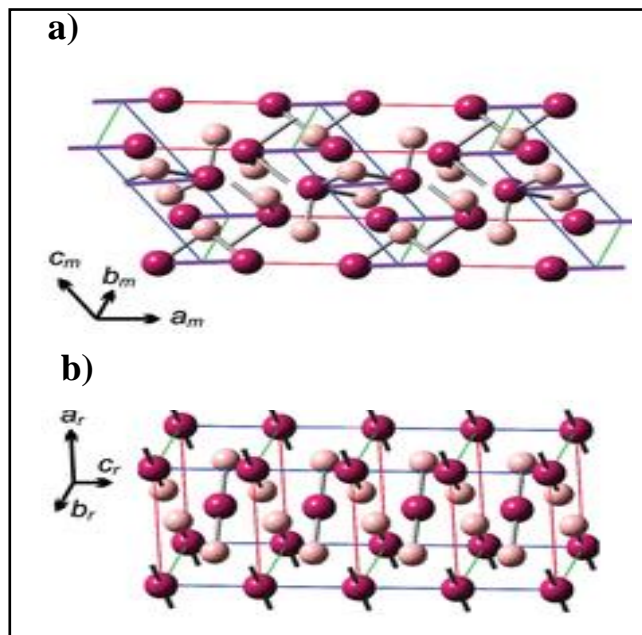
**Figura 2.** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  [49]

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material biológica y químicamente inerte, económico y resistente a la corrosión física y a la foto corrosión [51]. Por sus características, el  $\text{TiO}_2$  ha sido aplicado en diferentes productos, desde protectores solares hasta en dispositivos complejos como celdas fotovoltaicas, degradación fotocatalítica de contaminantes, entre otras aplicaciones [52–55]. El  $\text{TiO}_2$  presenta un valor de brecha de energía de 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0eV para la fase rutilo lo que nos indica que los umbrales de absorción corresponden a longitudes de onda de 380 nm (rango del espectro UV) y 410 nm (rango del espectro de luz visible) respectivamente [56].



### 3.3 Dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ )

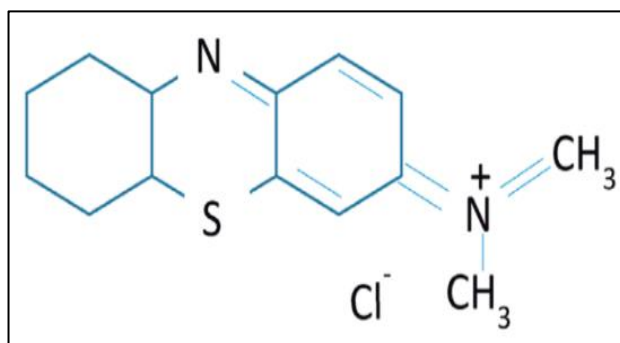
El dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2$ ) es un compuesto inorgánico con propiedades termocrómicas generadas mediante una interacción electrón-fonón que sirve como fuerza impulsora para la transición de estructura cristalina monoclinica a una fase tetragonal de rutilo a alta temperatura ( $67^\circ\text{C}$ ). Esta transición de fase presenta cambios en las propiedades eléctricas de hasta un factor de  $10^5$  de decrecimiento de la resistividad [9] y cambios en las propiedades ópticas dentro de la región infrarroja (de transparente a altamente reflectiva) y sin cambios en la región visible. El  $\text{VO}_2$  puede adoptar 2 estructuras diferentes,  $\text{VO}_2$  (M) que es la fase monoclinica deformada y es a una temperatura ambiente hasta la temperatura de transición, a los  $67^\circ\text{C}$  (Figura 3a), y  $\text{VO}_2$  (R) estructura de rutilo, la cual se forma al pasar los  $67^\circ\text{C}$  (Figura 3b).



**Figura 3.** Estructura cristalina del  $\text{VO}_2$ : a) fase monoclinica y b) fase tetragonal [95].

### 3.4 Azul de metileno (AM)

El azul de metileno (AM), conocido científicamente como cloruro de metiltionina ( $C_{16}H_{18}N_3S_1Cl_1$ ) es un colorante catiónico con alta solubilidad, brillo y resistencia, y es uno de los tintes más usados en la industria textil para teñir algodón, madera y seda (ver Figura 4) [3]. El AM en altas concentraciones puede llegar a ser tóxico, y si es ingerido provoca daños internos como gastritis, dolor de cabeza intenso, entre otros efectos. Este contaminante al estar en concentraciones de alrededor de 1ppm es visible, por lo que la presencia del AM en cualquier medio se puede observar visualmente, causando también efectos negativos en ecosistemas marinos e incluso a la fauna que está expuesta [19].

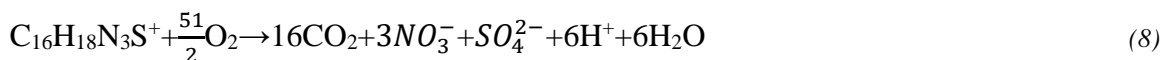


*Figura 4. Estructura química del azul de metileno.*

#### 3.4.1 Mecanismo de degradación de AM

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de degradación del AM pueden ser muy variadas, dependiendo de las condiciones de la radiación que incide durante la actividad fotocatalítica, esto puede dar paso a la generación de diferentes especies fotogeneradas. También pueden producirse diferentes especies reactivas y, por lo tanto, diferentes reacciones, esto debido a diferentes factores que actúan en el proceso, como el flujo de la radiación, el medio en el que se lleva a cabo la reacción, la masa usada de catalizador, entre otros [57].

Para el caso específico de la degradación con  $TiO_2/UV$  del AM, la estequiometría de la reacción de degradación por vía de oxidación total, según la literatura [57], es probablemente la siguiente:



En la reacción mostrada se puede observar que la degradación del AM produce compuestos que son inofensivos para la vida acuática, por lo tanto, se consigue la mineralización, esto es, la ruptura de los enlaces moleculares del AM por efecto de la interacción con los radicales formados, transformándose en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y otras especies menos agresivas.

Con esto podemos comprobar que no solo se puede analizar la mineralización por medio de la colorimetría de la solución, sino que también se pueden implementar metodologías que estudien el cambio de las propiedades fisicoquímicas del sistema a medida que van apareciendo los nuevos productos en el proceso.

Algunos métodos que se pueden implementar para identificar los productos obtenidos en la degradación fotocatalítica son la demanda química de oxígeno (DQO) y carbón orgánico total (COT), los cuales nos permiten caracterizar las aguas residuales. En la DQO se determina la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua [58]. La prueba de COT cuantifica parámetros al oxidar la muestra y se mide la cantidad de dióxido de carbono liberado [59].

## 3.5 Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis son procesos y operaciones detallados que se llevan a cabo dentro de un laboratorio para obtener un compuesto específico, como el polvo nanocristalino de titanio, óxido de estaño, dióxido de zinc, dióxido de titanio, entre otros. Algunos métodos de síntesis usados para la obtención de estos compuestos son la síntesis química en fase vapor [60], hidrotermal [61], precipitación controlada [62] y el proceso sol-gel [63], siendo este último muy versátil para obtener materiales cerámicos, óxidos semiconductores, etc. que pueden ser usados por ejemplo en procesos fotocatalítico. Son depositados en forma de películas delgadas, también en recubrimientos termocrómicos para ventanas inteligentes o en recubrimientos anticorrosivos.

### 3.5.1 Método sol-gel

El método Sol-Gel ha sido muy usado para preparar materiales de alta pureza (ver Figura 5). En comparación con otros métodos de síntesis, este resulta ser más eficiente, pues incluso la

mezcla de los reactivos de partida a nivel atómico y molecular resultan en tiempos de reacción más cortos aun estando en temperaturas bajas.

El método Sol Gel se basa en convertir monómeros en una solución coloidal (Sol), el cual actúa como precursor de una red integrada de partículas discretas o polímeros reticulados (Gel). Los alcóxidos metálicos son los precursores típicos del método, para el caso del  $TiO_2$  se usa el butóxido de titanio e isopropóxido de titanio [64,65]. El método sol-gel se rige por una serie de pasos que se pueden dividir en dos principales, el primero es el sol, en esta parte se realiza la mezcla y la gelificación; el segundo es el gel, el cual lleva a cabo la parte del envejecimiento, secado y sinterizado, donde ocurre la condensación de las partículas del Sol para que se forme un arreglo interconectado, rígido y poroso, esto da paso a la formación del gel, el cual se mantiene en fase líquida. Posteriormente se somete a secado donde se provoca que las partículas se aglomeren y den paso a la formación del xerogel amorfo al que se le debe dar un tratamiento térmico para obtener un material cristalino [66].

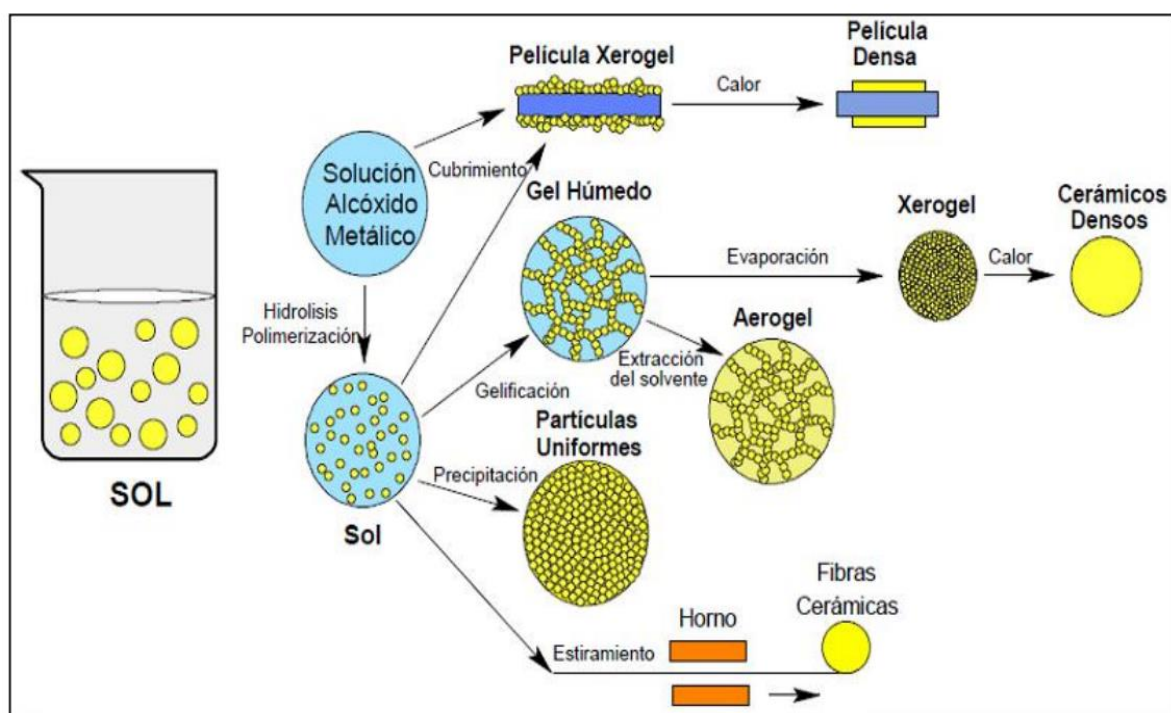


Figura 5. Esquema del proceso sol-gel.

## 3.6 Métodos de depósito

Las películas son capas delgadas de materiales que se colocan sobre otro material o sustrato para formar un recubrimiento. El espesor puede ir desde el rango de los nanómetros hasta los micrómetros. Esta tecnología se ha venido implementando tiempo atrás con diversas aplicaciones, como en los dispositivos electrónicos, recubrimientos en lentes, celdas solares, aportar propiedades de dureza, películas en ventanas, entre otros. El depósito de las películas se puede realizar a través de diferentes técnicas, y dependiendo de la técnica y las condiciones de fabricación se pueden controlar propiedades básicas como la composición, morfología, fase cristalina y espesor [67,68].

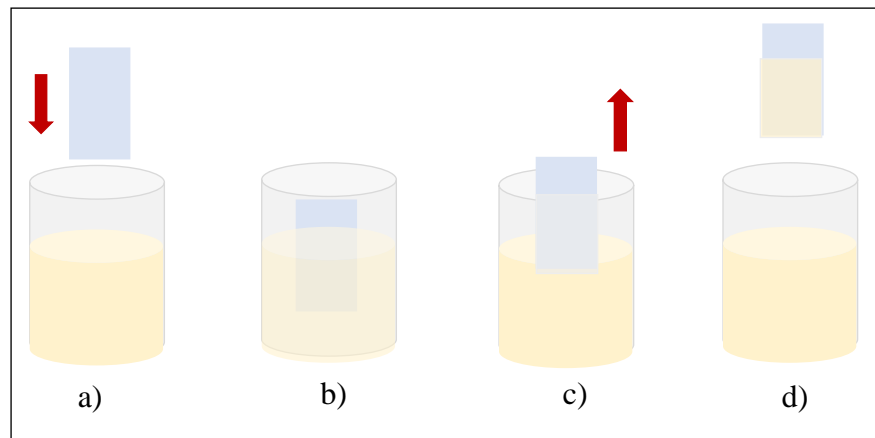
Los métodos de depósito son los procesos que se llevan a cabo para colocar una película sobre algún soporte. Existen diferentes métodos para depositar películas, entre los métodos más frecuentemente usados son el depósito químico de vapor (CVD), Sputtering, baño químico y el Dip coating, siendo este último la metodología empleada para realizar este trabajo.

### 3.6.1 Dip Coating

El método de Dip-coating puede dividirse en tres pasos (ver Figura 6):

1. Inmersión y tiempo de permanencia: en este paso el sustrato se coloca en la pinza y se sumerge en la solución precursora a una velocidad constante y posteriormente se tiene un tiempo de permanencia para que el sustrato logre tener una humectación completa con la solución de recubrimiento, ver Figura 6a y 6b.
2. Deposición y drenaje: al subir el sustrato a una velocidad constante, se lleva arrastrando una capa delgada de solución precursora, y el exceso de líquido escurrirá del sustrato, ver Figura 6c y 6d.

3. Evaporación: en este último paso, el solvente se evapora del fluido, formando una película delgada tal a como se deposita, y se seca durante 5 minutos en el horno precalentado a 100°C.



**Figura 6.** Método dip-coating: a) inmersión de los sustratos en solución precursora, b) reposo dentro de la solución durante 3 minutos, c) retiro de los sustratos a velocidad controlada y d) película depositada.

## 3.7 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales nos permite asegurar por diferentes métodos la calidad en los procesos de diseño y fabricación de materiales y productos. También podemos analizar y estudiar las propiedades del material sintetizado.

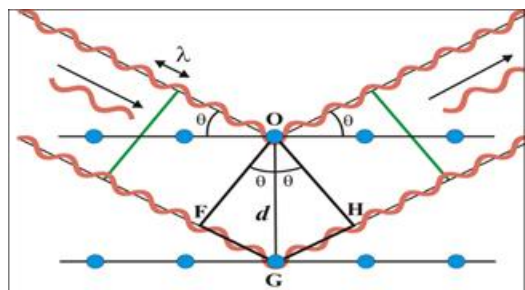
### 3.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X se encuentran en el espectro electromagnético en una longitud de onda entre 10 nm y 10 pm, se encuentra entre la radiación UV y los rayos gamma [69]. El principio de funcionamiento de la técnica de Difracción de Rayos-X se da cuando un rayo X, de longitud de onda  $\lambda$ , incide sobre un material cristalino con un ángulo de incidencia  $\theta$ , la estructura cristalina hace que los rayos se difracten en cada uno de los planos de la red cristalina, y se producen fenómenos de difusión o dispersión, como se muestra en la Figura 7. Los rayos emitidos generan procesos de interferencia, en mayor parte destructivas cuando el desfase entre dos rayos corresponde a media longitud de onda. Si, por el contrario, los rayos están desfasados una longitud de onda, se refuerzan en la interferencia y tiene lugar el fenómeno

de la difracción [70,71]. Por lo tanto, la condición para que un haz de rayos X sea difractado por un arreglo de planos reticulares de un cristal es que se cumpla lo siguiente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

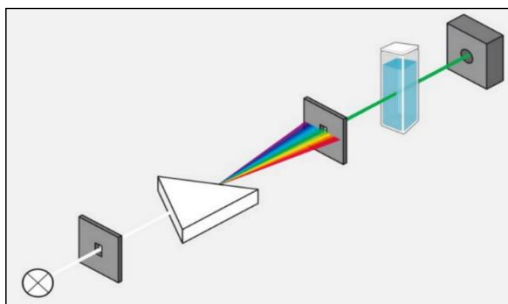
donde  $n$  representa el orden de la difracción, la  $d$  representa el espaciado entre planos,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (constante) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia o de Bragg.



**Figura 7.** Difracción de rayos X según la ley de Bragg [91].

### 3.7.2 Espectroscopia UV-Vis

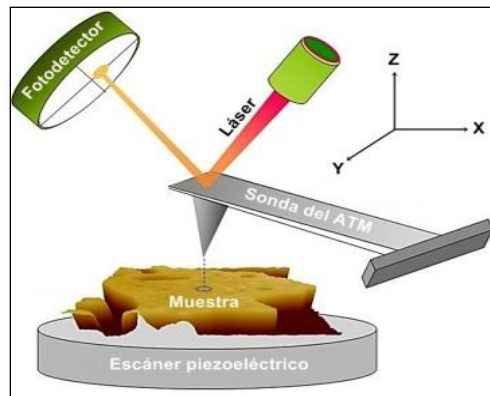
La espectroscopia UV-Vis cuantifica la radiación ultravioleta-visible ( $\lambda = 160-780$  nm) absorbida por las moléculas para promover un electrón que se encuentra en estado basal a un estado excitado. Esta técnica se aplica en el análisis cualitativo para caracterizar la materia y cuantitativo para relacionar la señal producida con la concentración de una sustancia [72]. Esta técnica basa su funcionamiento en hacer pasar un haz de luz blanca a través de un prisma o rejilla de difracción (ver Figura 8), esta rejilla se encarga de dividir la luz en las longitudes de onda que la componen, después de pasar por la muestra, la luz llega al detector y entonces el espectrofotómetro arroja como resultado un espectro donde se grafica la absorción en función de la longitud de onda [73].



**Figura 8.** Diagrama de funcionamiento de espectrofotómetro UV-Vis [94].

### 3.7.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica de medida superficial que se basa su funcionamiento en la interacción del barrido de una punta a distancias atómicas con la superficie de una muestra como se muestra en la Figura 9. Las deflexiones de la punta que resultan del contacto se usan para obtener información de las características físicas de la superficie analizada. Esta técnica permite hacer un análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica [74]



*Figura 9. Esquema de microscopía de fuerza atómica AFM [92].*

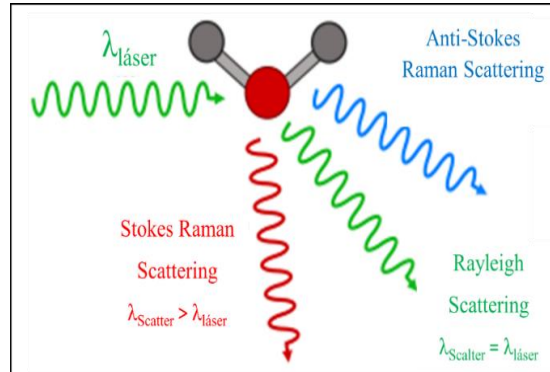
### 3.7.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural empleada para el análisis cuantitativo de casi cualquier material. El fundamento físico está basado en el efecto Raman, el cual consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra que debido a esto sufre un cambio de frecuencia por el intercambio de energía con la materia, esto según la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\Delta\nu \tag{10}$$



donde  $h$  es la constante de Plank y la  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente. El funcionamiento es a través de un haz de luz monocromático que incide sobre la muestra dispersándose de manera elástica, pero con una cantidad de luz que queda dispersa inelásticamente y esto representa un cambio en su frecuencia, como se muestra en la Figura 10. Estos cambios de frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, por lo tanto, permiten identificar distintos compuestos y características moleculares [75].



**Figura 10.** Principio Raman mostrando los estados implicados en la señal [93].

### 3.7.4 Perfilometría

La perfilometría es una técnica de medición del perfil topográfico que presenta una superficie mediante contacto. Esta técnica nos permite conocer las dimensiones físicas de las películas, específicamente su espesor, este parámetro nos permite determinar algunas de sus propiedades [76]. Es una técnica de medición directa y el dispositivo usado es un perfilómetro, como el que se observa en la Figura 11.



**Figura 11.** Perfilómetro óptico 3D con estilete [96].

# Capítulo 4. Desarrollo experimental

## 4.1 Síntesis de TiO<sub>2</sub>

### 4.1.1 Materiales y reactivos

La síntesis de TiO<sub>2</sub> se realizó mediante la técnica sol-gel, en el que se utilizaron los reactivos especificados en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Reactivos usados en la síntesis de TiO<sub>2</sub>.

<i>Reactivo</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Pureza</i> %	<i>Volumen usado (ml)</i>
<i>Alcohol etílico (ETOH)</i>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99.5	55
<i>Tetrabutóxido de Titanio</i>	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	97.0	6.5 (0.0029M)
<i>Ácido clorhídrico</i>	HCl	36.7	1 (0.0324M)
<i>Agua desionizada</i>	H <sub>2</sub> O	18.3 MΩ (Resistencia desionizador)	1.35

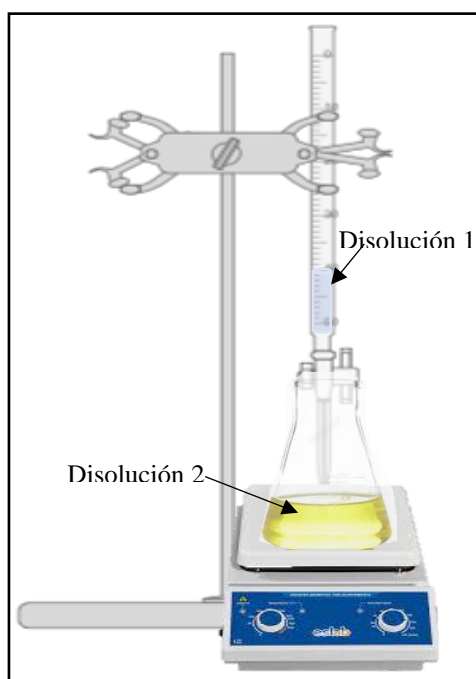
### 4.1.2 Metodología de síntesis

Para la síntesis de TiO<sub>2</sub> se prepararon dos disoluciones, donde se usó Ti (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH y HCl.

En la disolución 1 se agregaron 10 ml de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH como solvente y 1.35 ml de H<sub>2</sub>O como agente de hidrólisis en un vaso de precipitados de 50 ml. Esta solución agitó a 125 rpm durante 1 minuto para posteriormente reservarla en una bureta y usarla junto con la disolución 2.

En la disolución 2 se usa un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se agregan 15 ml de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 6.5 ml  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 1 ml de  $\text{HCl}$  y finalmente 30 ml de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Este proceso se hace vertiendo los reactivos en el centro del recipiente evitando tocar las paredes y se agita a 125 rpm durante 60 minutos.

Finalmente, se agrega la disolución 1 al matraz con la disolución 2 en agitación constante, mediante goteo constante en un tiempo aproximado de 10-12 minutos, como se ilustra en la Figura 12, y se espera que terminen los 60 minutos de agitación.



**Figura 12.** Síntesis de  $\text{TiO}_2$  en agitación.

## 4.2 Síntesis de $\text{VO}_2$

### 4.2.1 Materiales y reactivos

La solución precursora del  $\text{VO}_2$  fue sintetizado por el método de solución química con una relación molar de 1:3 de pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente. Como solvente se utilizó  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Los reactivos y sus especificaciones se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Reactivos usados en la síntesis de VO<sub>2</sub>.

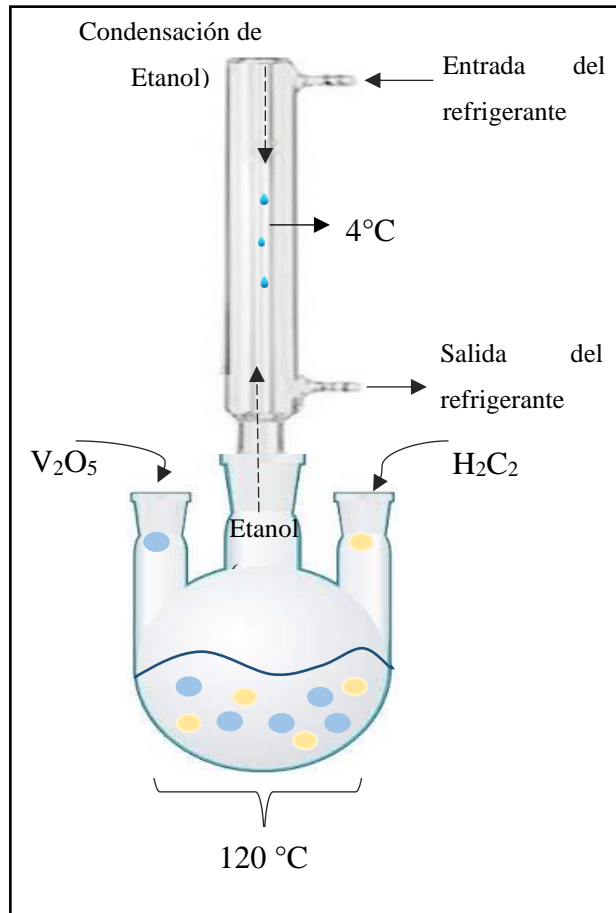
<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Pureza %</b>	<b>Volumen y peso usado</b>
<i>Etanol</i>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	99.9	100 ml
<i>Ácido oxálico (Deshidratado)</i>	(H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	99	9.15 g (1.0163M)
<i>Pentóxido de Vanadio</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.6	4.55 g (0.25M)

## 4.2.2 Metodología de síntesis

La síntesis se realizó en un matraz bola con serpentín para condensación. El matraz de bola se puso en baño maría para mantener una temperatura constante de 120°C y en agitación a 190 rpm durante 10 horas. En la Figura 13 se presenta el arreglo experimental para la síntesis de la solución. Finalmente, la solución fue filtrada y almacenada en vacío debido a que la solución es capaz de absorber humedad.

Durante el proceso de síntesis la solución cambia de valencia de V<sup>+5</sup> → V<sup>+4</sup> y se forma el precursor de vanadio, oxalato vanadil hidratado (VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O). La reacción se expresa de la siguiente forma [77–80]:





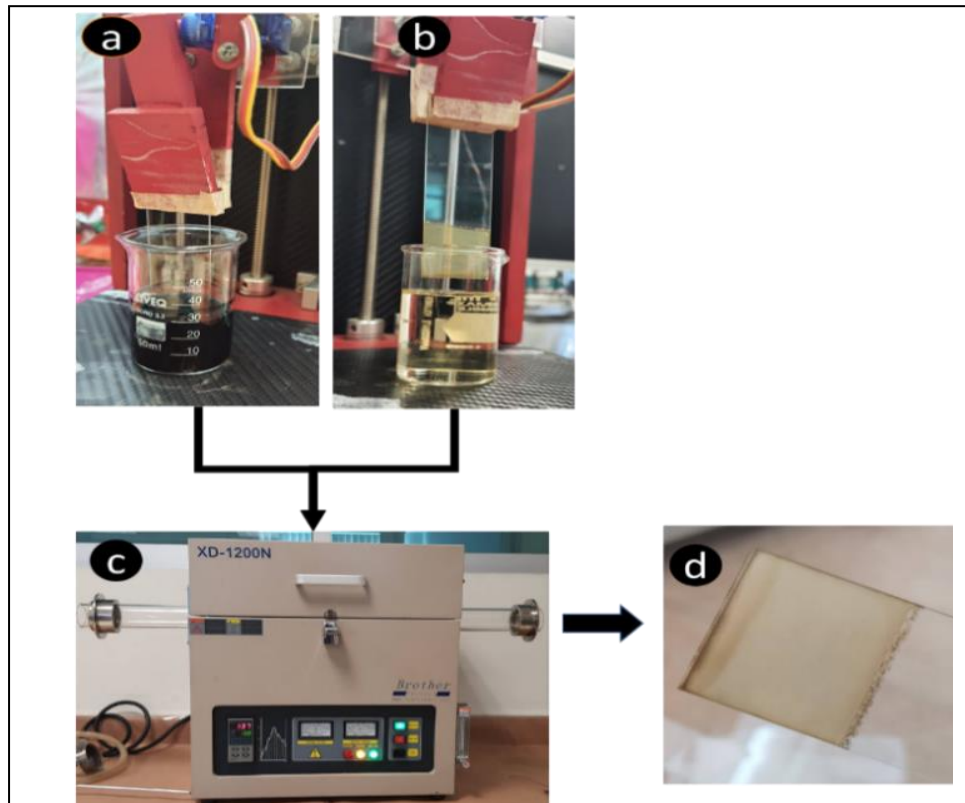
**Figura 13.** Síntesis de  $VO_2$  por método de solución química.

### 4.3 Depósito de las películas por Dip coating

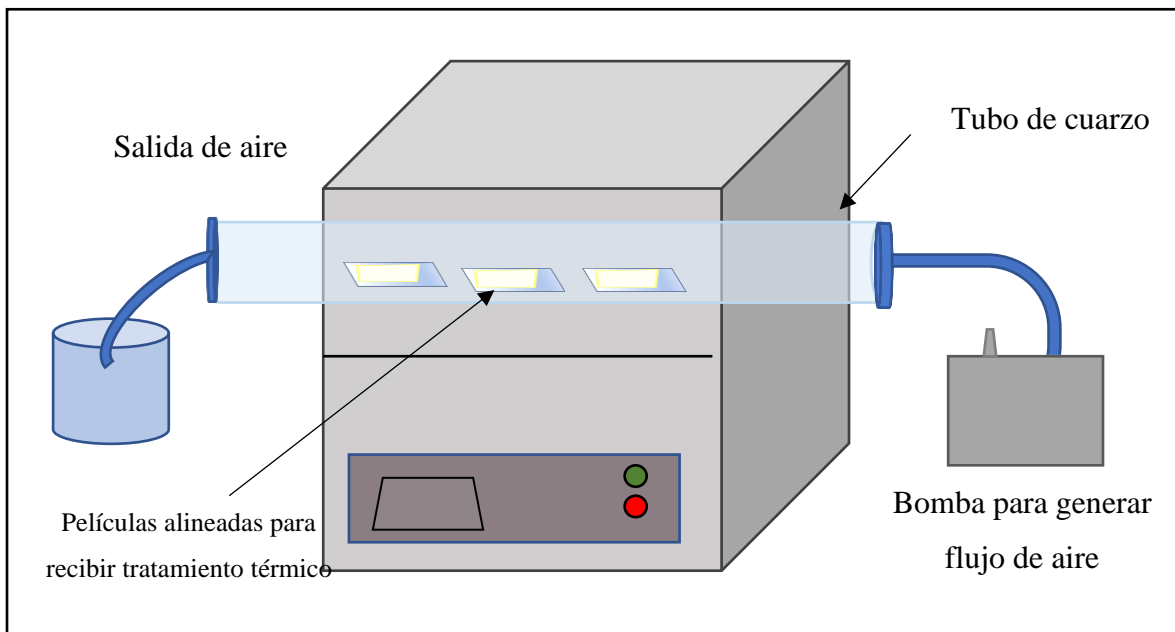
El recubrimiento de los óxidos  $TiO_2/VO_2$  fue realizado con la técnica Dip Coating sobre sustratos de vidrio Corning como se muestra en la Figura 14a y 14b. Este proceso se realizó en un dispositivo que mantiene una velocidad controlada de la inmersión y mantiene durante 4 minutos el sustrato para que la capa se adhiriera de manera eficiente sobre la superficie. Para este trabajo se realizaron diferentes espesores de la capa de  $TiO_2$  (1, 2, 3, 5 capas). En la Figura 14d se muestra la película depositada sobre el sustrato.

## 4.4 Tratamiento térmico de las películas delgadas

Con las películas depositadas Vidrio/TiO<sub>2</sub>, Vidrio/TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> se aplica tratamiento térmico a una temperatura de 500 °C y 450°C respectivamente durante 1 h con flujo de aire para obtener la estructura del TiO<sub>2</sub> y VO<sub>2</sub> como se muestra en la Figura 14c. Además, se utilizó una rampa de 10 °C/min para elevar la temperatura hasta los 500 °C. Finalmente, después de esperar a que se enfríe el horno se sacan las muestras y se obtienen las películas sobre el sustrato de vidrio, ver Figura 14d. En la Figura 15 se muestra un esquema general del tratamiento térmico aplicado a las películas, donde se observa el arreglo de la bomba que suministra el flujo de aire, y las películas acomodadas dentro del tubo de cuarzo.



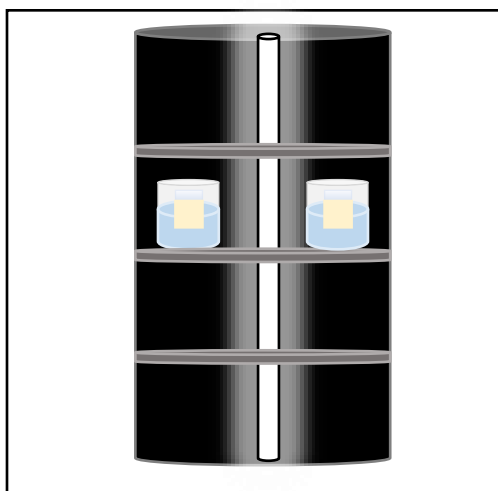
**Figura 14.** Esquema experimental de depósito por la técnica de dip-coating y tratamiento térmico de las bicapas TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>.



**Figura 15.** Esquema del horno tubular para tratamiento térmico de las películas con flujo de aire.

## 4.5 Fotocatálisis

Para evaluar la respuesta fotocatalítica de las películas se realizaron pruebas de la fotodegradación de AM. Las películas del material fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ ) fueron sumergidas en 50 ml de solución acuosa del AM con una concentración de 1 mg/L y son irradiadas con una fuente de iluminación en la región visible durante 240 minutos como se observa en la Figura 16.



**Figura 16.** Esquema del fotorreactor usado para pruebas de fotocatalisis.

Las pruebas se realizaron bajo irradiación de luz visible con 2 sustratos de cada película variando diferentes espesores de películas. La fotocatalisis nos permite evaluar el porcentaje de degradación que se obtiene con los diferentes espesores de películas.

En la Figura 16 se muestra el fotorreactor usado para las pruebas, donde se tiene un tubo con luz visible en el centro y paredes oscuras que mantienen aislado el espacio interno de la luz exterior. Como fuente de iluminación se usa una lampara marca *Tecno lite HEL-20W/BLB*, a una distancia de la muestra de 7 cm y a temperatura ambiente.

El porcentaje de fotodegradación del azul de metileno fue evaluado usando la siguiente relación:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (12)$$

Las concentraciones iniciales ( $C_0$ ) y finales ( $C$ ) fueron determinados considerando la longitud de absorción característico del MB ( $\lambda=664$  nm).

Los experimentos de fotodegradación por irradiación de las soluciones siguen la cinética de pseudo-primer orden con respecto a la concentración del contaminante:

$$-\frac{dC}{dt} = K_{ap}C \quad (13)$$

Integrando la ecuación donde  $C=C_0$ ,  $t=0$ , donde  $C_0$  es la concentración inicial de la solución se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{ap}t \quad (14)$$

donde  $K_{ap}$  es la tasa de reacción aparente. Entonces, graficando  $\ln(C_0/C)$  vs.  $t$  se puede evaluar  $K_{app}$  a partir de la pendiente de las curvas respectivas.

### 4.5.1 Adsorción y desorción

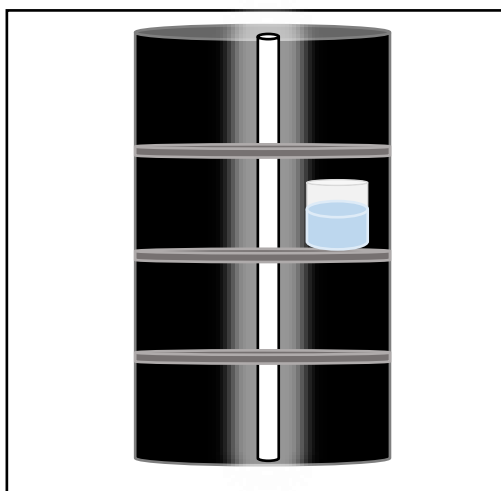
Las pruebas de adsorción y desorción se realizaron en oscuridad durante 240 min a temperatura ambiente. Esto para determinar si esté fenómeno afecta en el proceso de degradación. Esta prueba nos permite evaluar si se crea sobre la superficie de la película una capa de adsorbatos que provoca una reducción de la concentración del contaminante AM.



Con esta referencia se puede evaluar el porcentaje más eficazmente de la degradación que se obtiene con la fotocatalisis. Para cada prueba experimental se usaron 2 películas del mismo compuesto y espesor, y un volumen de 50 mL de solución acuosa del contaminante la cual tiene una concentración de 1mg/L de AM.

## 4.5.2 Fotólisis

En esta prueba se somete la solución acuosa del colorante a radiación de luz visible sin presencia de la película del material fotocatalizador, esto con la finalidad de determinar la foto-estabilidad del colorante. Esta prueba se realizó durante 240 minutos en un fotorreactor con una lampara que emite luz blanca con un arreglo experimental como el que se muestra en la Figura 17, donde se utiliza un fotorreactor con paredes oscuras para evitar que exista interacción con otra fuente de luz. Se sometió bajo esta radiación de luz 50 ml de solución de AM con una concentración de 1mg/L.



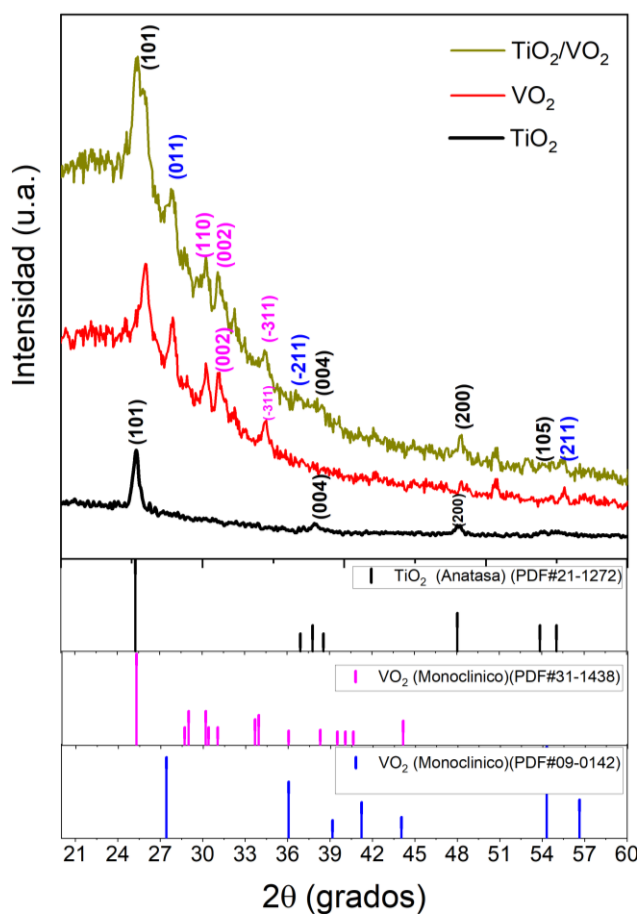
*Figura 17. Prueba de fotólisis en oscuridad.*

# Capítulo 5. Análisis y resultados

## 5.1 Análisis estructural

Para el análisis estructural se usó la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX), modelo Rigaku DMAX 2200 de ánodo de cobre con longitud de onda  $\lambda = 1.5402$  nm con barridos en un rango  $2\theta$  con valores entre  $20^\circ$  y  $70^\circ$ . Los patrones de DRX de las películas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$  y del compuesto de  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ , se muestran en la Figura 18. El patrón de difracción del  $\text{TiO}_2$  presenta picos característicos que coinciden con la carta cristalográfica No. PDF#21-1272 que corresponde al  $\text{TiO}_2$  fase anatasa Tetragonal, indexados en los planos cristalográficos (101), (004) y (200) con parámetros de red de  $a=b=3.7741$  y  $c=9.7709$ . El patrón de difracción del  $\text{VO}_2$ , exhibe picos de reflexión que coinciden con la carta cristalográfica No. PDF#09-0142 que corresponde al  $\text{VO}_2$  con estructura monoclinica ( $a=5.743$ ,  $b=4.517$   $c=5.375$ ;  $\alpha\gamma=90.0$ ). Estas reflexiones más puntuales se encuentran en las posiciones  $2\theta= 28.99^\circ$ ,  $35.5^\circ$  y  $55.6^\circ$ , que están indexados a los planos cristalográficos (011), (-211), y (211), respectivamente. Además, también se observan picos de la fase monoclinica ( $a=12.03$ ,  $b=3.693$   $c=6.42$ ;  $\alpha\gamma=90.0$  y  $\beta=106.6$ ) en las posiciones  $2\theta= 25.16^\circ$ ,  $28.99^\circ$ ,  $30.47$  y  $35.55^\circ$ , que están indexados a los planos cristalográficos (110), (002) y (-311), respectivamente. En previos reportes del  $\text{VO}_2$  dopado con Ti se observó que el pico (011) desaparece de igual manera que ocurre en este estudio [81,82]. Con la presencia de la capa de  $\text{TiO}_2$  se presentaron picos característicos de la fase anatasa (PDF#21-1262) en las posiciones  $2\theta= 25.41^\circ$ ,  $48.10^\circ$ ,  $52.8^\circ$  y  $55.06$  que están indexados a los planos cristalográficos con los planos (101), (004),

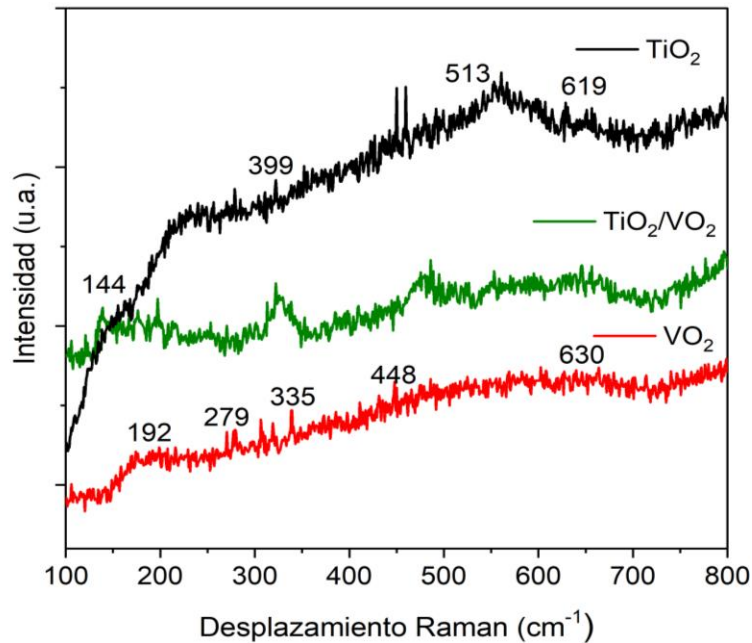
(200) y (105). El tamaño de cristal se estimó con la ecuación de Scherrer con un valor de 50 nm para la muestra VO<sub>2</sub>, 18.7 nm para TiO<sub>2</sub> y 17 nm para la muestra TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>.



**Figura 18.** Difractogramas de Rayos X de las películas de VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>.

En la Figura 19 se observan los espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>. Para la muestra de VO<sub>2</sub> el espectro Raman confirmó la presencia de la fase monoclinica con los modos Raman con simetría A<sub>g</sub> en 192 cm<sup>-1</sup>, 279 cm<sup>-1</sup>, 335 cm<sup>-1</sup>, 448 cm<sup>-1</sup> y 630 cm<sup>-1</sup> los cuales concuerdan con los reportados por la literatura [83]. La muestra TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> presentó los modos 197 cm<sup>-1</sup>, 447 cm<sup>-1</sup> y 399 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup> y 612 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con la literatura las 3 bandas Raman reportadas para el TiO<sub>2</sub> (Anatasa) en el componente α<sub>xz</sub> son en 619 cm<sup>-1</sup>

(Eg),  $197\text{ cm}^{-1}$  (Eg) y  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) y en el componente  $\alpha_{xx}$  presenta los modos en  $516\text{ cm}^{-1}$  (doble  $A_{1g}$  y  $B_{1g}$ ) y  $399\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) [84].

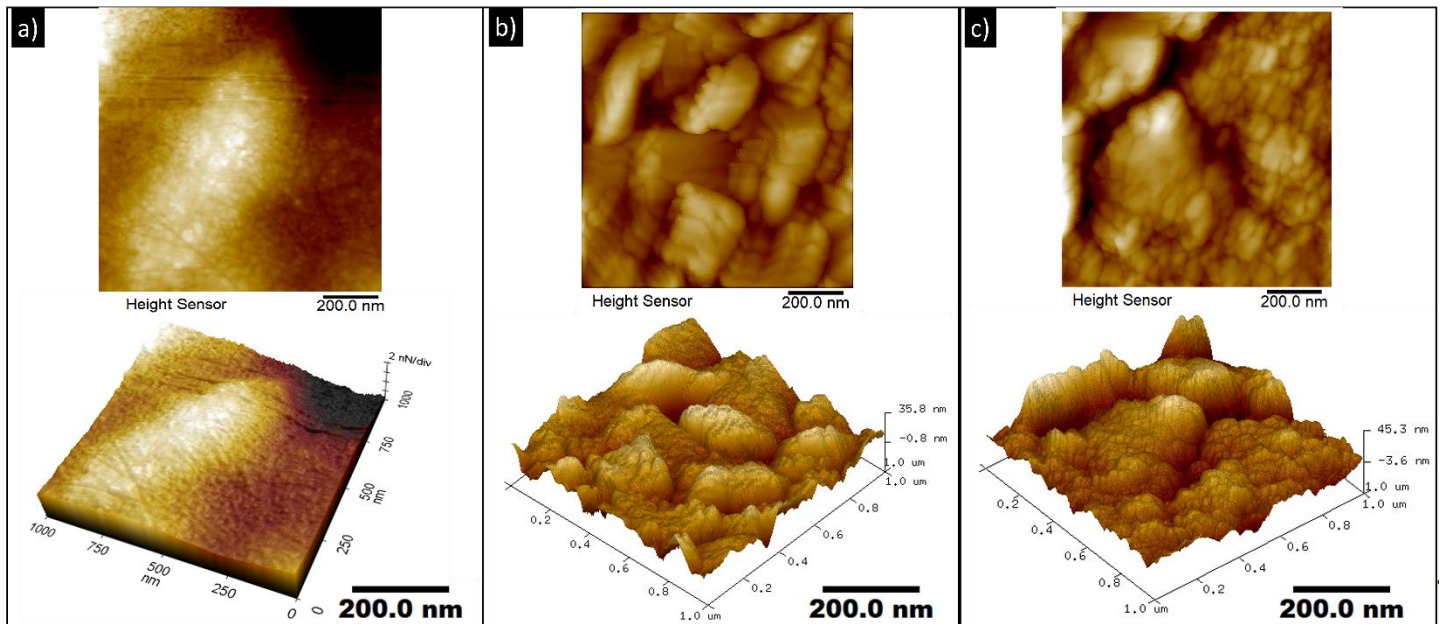


*Figura 19. Espectros Raman de las películas de  $TiO_2/VO_2$ .*

## 5.2 Análisis morfológico

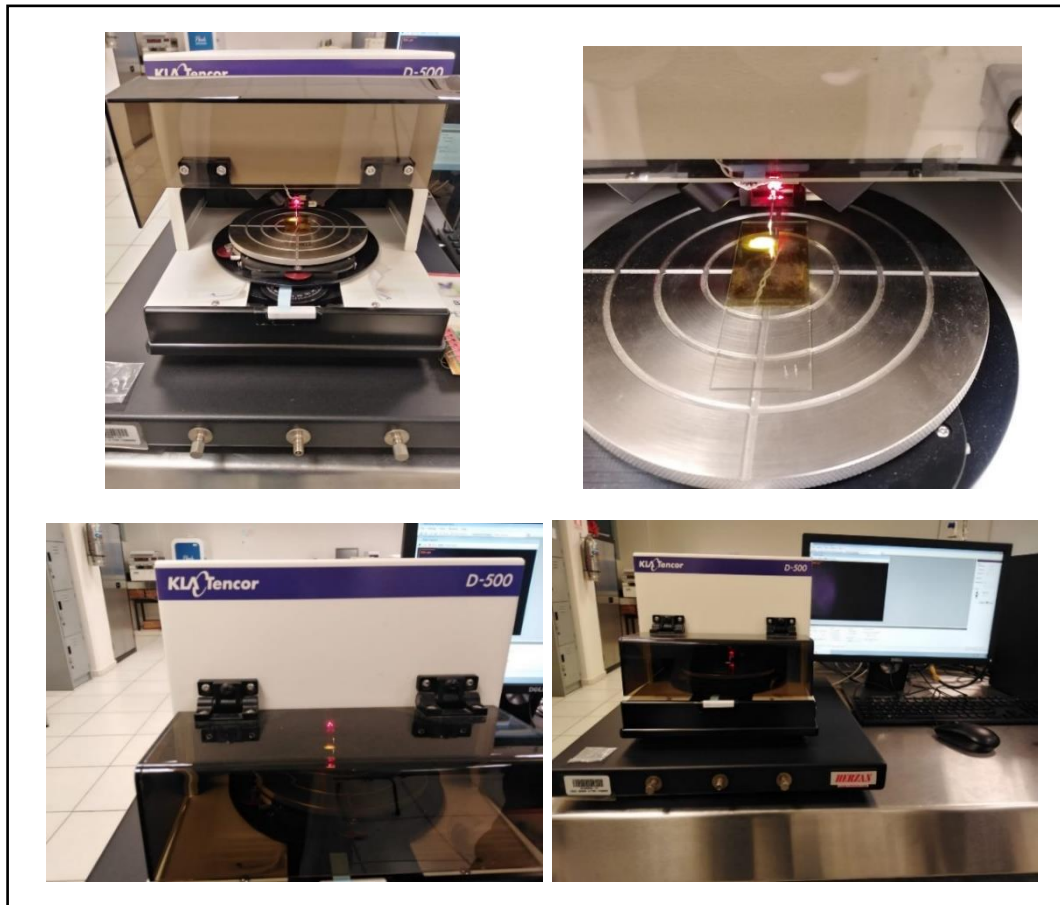
Para el análisis morfológico de las películas, las micrografías se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica (AFM) VEECO en modo contacto. El área analizada fue de  $1\ \mu\text{m}^2$ . La película de  $TiO_2$  mostró una rugosidad de  $R_q=0.89\text{ nm}$ . La película de  $VO_2$  mostró una rugosidad de  $R_q=10.8\text{ nm}$ . La muestra de  $TiO_2/VO_2$  presentó una rugosidad  $R_q=18.3\text{ nm}$ . Estos valores obtenidos demuestran lo mencionado en la literatura, donde se observa que mientras más gruesa sea la capa intermedia de  $TiO_2$ , mayor es la rugosidad que presenta la película [85]. En la Figura 20a se muestra la micrografía de la película  $TiO_2$  que presentó una superficie plana y sin aglomeraciones, con tamaños de grano promedio de  $11.6\text{ nm}$ . En la Figura 20b se muestra la micrografía de la película  $VO_2$  que presentó granos compactos y aglomerados, con tamaños de grano promedio de  $48.83\text{ nm}$ , y tamaños de aglomeración promedio de  $286.69\text{ nm}$ . La Figura 20c muestra la micrografía de la película  $TiO_2/VO_2$ , la cual presentó unos granos compactos, aglomerados y alargados con tamaño de grano promedio de  $60.88\text{ nm}$  y  $518.53\text{ nm}$  de tamaño promedio de aglomeración. La película con

TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> comparada con la de VO<sub>2</sub>, presenta una superficie con mayor planitud, pero también presenta un incremento en aglomeraciones a diferencia de la película de TiO<sub>2</sub>, lo que contribuye a que aumente el área de contacto entre el contaminante y el fotocatalizador. Los granos compactos que se observan en las micrografías pueden ser indicativo de la densificación de la película debido a los tratamientos térmicos.



**Figura 20.** Micrografías AFM 2D (superior) y 3D (inferior) de las películas a) TiO<sub>2</sub>, b) VO<sub>2</sub> y c) TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>.

El espesor de las películas delgadas se obtuvo con un perfilómetro óptico marca KLA-Tencor modelo Alpha-Step D-500, como se observa en la Figura 21. Con este equipo se tomó la medida del escalón formado con una línea en un punto central de la película al momento de hacer la medición. Esta técnica arroja un resultado directo del espesor de la película. Para las películas con una capa de TiO<sub>2</sub> el espesor obtenido fue de 118 nm, para la película de cinco capas de TiO<sub>2</sub> 409 nm, y la película de 3 capas de TiO<sub>2</sub> y VO<sub>2</sub> de 616 nm.

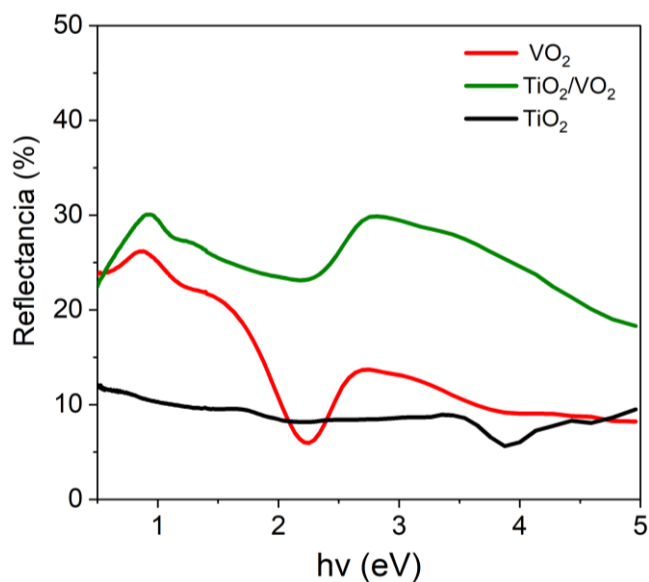


*Figura 21. Perfilómetro usado para medir los espesores de las capas de  $TiO_2$  y  $TiO_2/VO_2$ .*

### 5.3 Análisis óptico

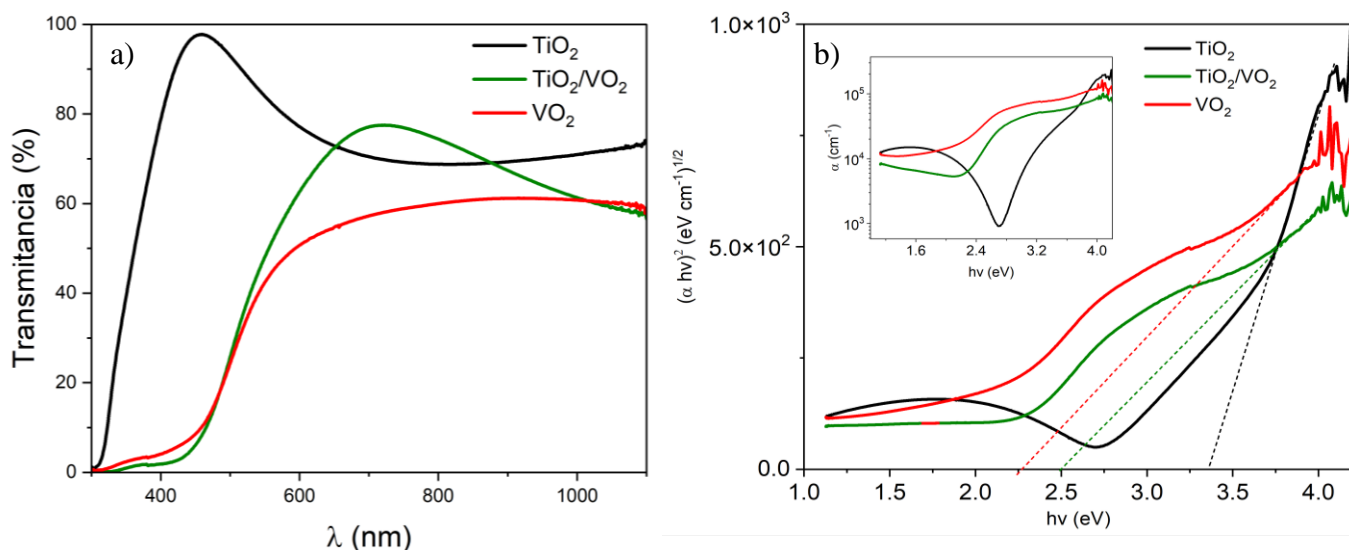
En la Figura 22 se presentan los espectros de reflectancia medidos a temperatura ambiente de las películas de  $TiO_2$ ,  $VO_2$  y  $TiO_2/VO_2$ . En las películas que contienen  $VO_2$  se observan 2 pendientes en la curva de reflectancia, la primera entre 0.5-1 eV y la segunda en 2.5 y 2.8 eV. De acuerdo con la literatura los espectros por debajo de 2 eV se asocian con el intervalo de band gap para el  $VO_2$  fase monoclinica. El band gap reportado para esta fase es ~0.3, ~0.7eV [83,86]. Los picos localizados entre 2 y 10 eV se asignan principalmente a transiciones de las bandas  $O^{2p}$  a  $V^{3d}$  y su borde de absorción está situado alrededor de 2 eV [87]. Por lo que estas pendientes de reflectancia se deban a esas absorciones de energía. Además, se observa que los picos de reflectancia mencionados anteriormente se desplazan

hacia mayor energía de las muestras con el incremento de las capas de TiO<sub>2</sub>, posiblemente debido al band gap de TiO<sub>2</sub> con un valor de 2.8-3.2 eV [14-16].



**Figura 22.** Espectros de reflectancia a temperatura ambiente del VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>.

En la Figura 23a se muestran los resultados de los espectros de transmitancia UV-Visible en el rango de 250-1100 nm. Utilizando los valores de transmitancia se evaluó la brecha de energía ( $E_g$ ) mediante la extrapolación de la parte lineal de la gráfica  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs Energía del fotón, al eje x, evaluada para una transición indirecta. Donde  $\alpha=4\pi\kappa/\lambda$  y  $hv$  es la energía del fotón. En la Figura 21(b) se puede observar como la brecha de energía disminuye con la bicapa TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>, de 3.36 eV (TiO<sub>2</sub>) a 2.5 eV, lo cual es una ventaja para llevar a cabo la actividad fotocatalítica en la región visible.



**Figura 23.** Espectros de a) transmitancia y b) reflectancia a temperatura ambiente de películas de  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ .

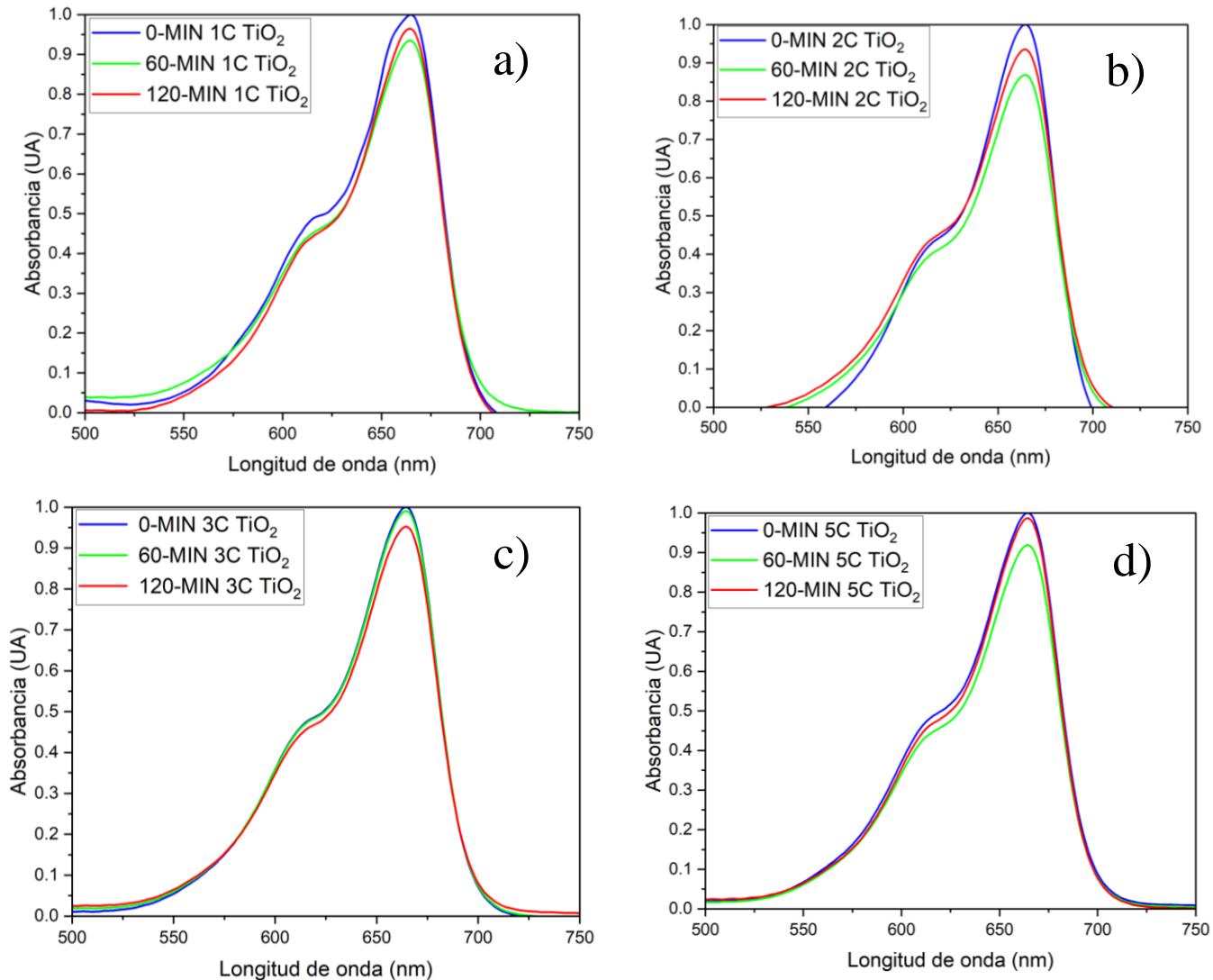
## 5.4 Actividad fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica de las películas usando azul de metileno, se dividió en tres etapas: adsorción-desorción, fotólisis y actividad fotocatalítica. A continuación, se describen cada una de ellas.

### 5.4.1 Adsorción-desorción

De acuerdo con los resultados de capacidad de adsorción en equilibrio ( $Q_e$ ) las películas con solo  $\text{TiO}_2$  presentaron reducción en la concentración de AM durante un tiempo de 60 minutos, como se observan en las gráficas de la Figura 24 (a-d), sin embargo, al medir la concentración de las muestras nuevamente en un tiempo de 120 minutos, se mostró un incremento de concentración muy parecido al obtenido en la muestra inicial. Con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  se observó de la misma manera, reducción en la concentración de AM durante los primeros 60 minutos de la prueba, y un incremento a los 120 minutos.

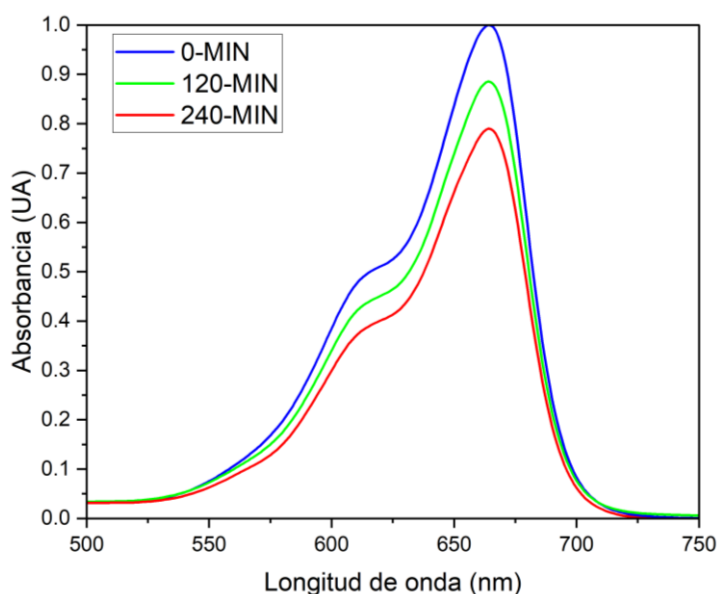




**Figura 24.** Gráficas de adsorción y desorción.

## 5.4.2 Fotólisis

En la Figura 25 se muestran las curvas de absorción del azul de metileno con excitación de luz visible con tiempos de exposición de 120 min y 240 min. Se puede apreciar una disminución de las bandas 675 nm y 613 nm por efecto de la luz visible de hasta un valor de 21.03 % con respecto a la curva de absorción medido a un tiempo inicial cero. Esta disminución podría deberse a la absorción de fotones de luz en la región visible del AM. La decoloración se atribuye a la formación de agregados del tinte [89].



**Figura 25.** Fotólisis de la solución AM a 1ppm.

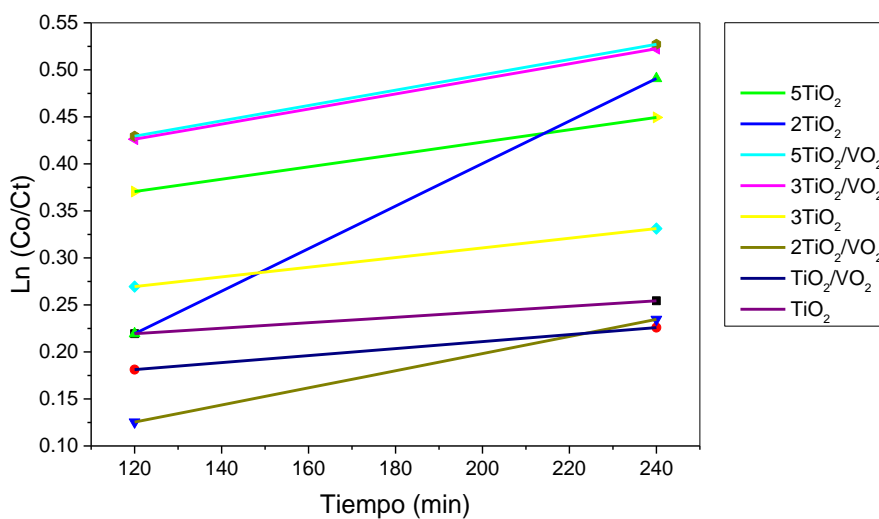
### 5.4.3 Actividad fotocatalítica

La tasa de reacción de degradación de las películas se calculó a partir de la pendiente de la gráfica  $\ln(C_0/C_t)$  vs  $t$ , como se muestra en la Figura 26. La película que presento una mayor tasa de reacción de degradación fue la película  $2\text{TiO}_2$  con  $0.0022\text{ C/min}$ . Sin embargo, se puede observar que, aunque es menor la tasa de degradación el porcentaje de concentración de AM se reduce más en la película de  $5\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  como se muestra en la Tabla 5. En la literatura se han reportado valores de  $K_{ap}$  para el  $\text{TiO}_2$  alrededor de  $0.002\text{-}0.069\text{ C/min}$  [90]. Como se puede observar en las gráficas de la Figura 27 (a-d), las curvas de absorción del AM después de un tiempo de actividad fotocatalítica el pico en  $664\text{ nm}$  fue gradualmente disminuido, lo que implica la degradación del azul de metileno. La disminución de la intensidad de la banda alrededor de  $570\text{-}600\text{ nm}$  indica una disminución del contenido de las aglomeraciones del contaminante y dímeros de AM, absorbidos cerca de los  $600\text{ nm}$  [89]. La banda  $675\text{ nm}$  es asignada a cationes del monómero del contaminante y el cual es atribuido a cationes  $\text{MBH}^{2+}$  protonado. En la Figura 27d se puede observar la gráfica que muestra una mayor fotodegradación del AM con la película de  $5\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  con un valor del  $70.29\%$ , seguido del  $69.97\%$  con la película de  $3\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  que se puede observar en la Figura 27c, en la Figura 27a se observa la respuesta de la película  $1\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ , con un porcentaje de

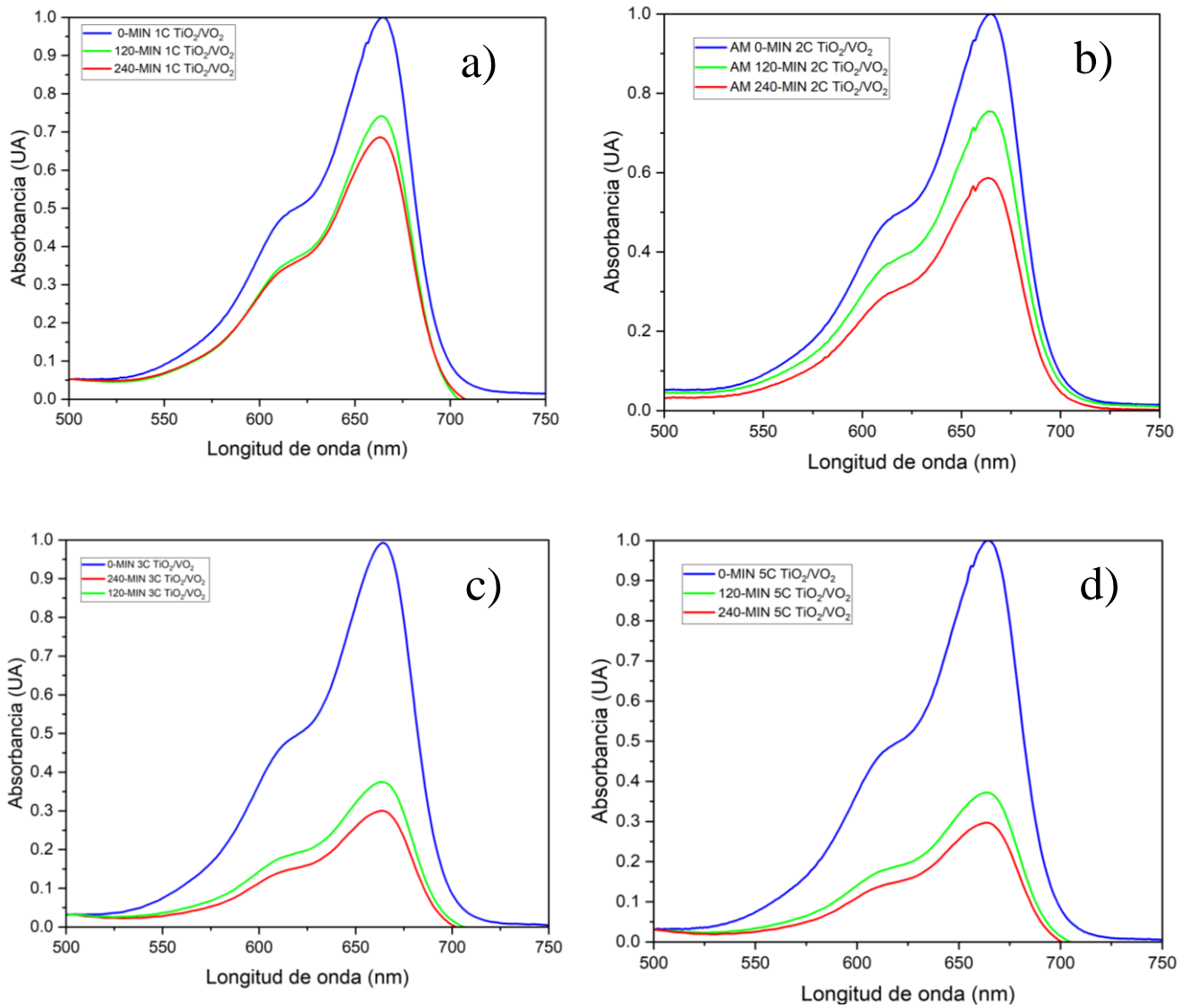
degradación de 31.7%, mientras que para la película de  $2\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  se obtuvo un 41.7%. Los resultados arrojan que al incrementar las capas de  $\text{TiO}_2$ , también hay un incremento en la degradación del contaminante.

**Tabla 5.** Valores de concentración de AM, valores de degradación, tasa de reacción de degradación usando diferentes tiempos y espesores de películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ .

Muestra/tiempo	Fotocatálisis		% de degradación		Tasa de reacción aparente
	Ct	Ct	120 min	240 min	$K_{ap}$ (C/min)
	120 min	240 min	120 min	240 min	
1TiO <sub>2</sub>	0.60345	0.55669	39.655	44.331	0.00029
1TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub>	0.74167	0.68623	25.833	31.377	0.00037
2TiO <sub>2</sub>	0.60345	0.323	39.655	67.7	0.0022
2TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub>	0.74924	0.5826	25.076	41.74	0.00091
3TiO <sub>2</sub>	0.53758	0.46638	46.242	53.362	0.00051
3TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub>	0.37477	0.30029	62.523	69.971	0.00080
5TiO <sub>2</sub>	0.42604	0.35531	57.396	64.469	0.00065
5TiO <sub>2</sub> /VO <sub>2</sub>	0.37201	0.29701	62.799	70.299	0.00081

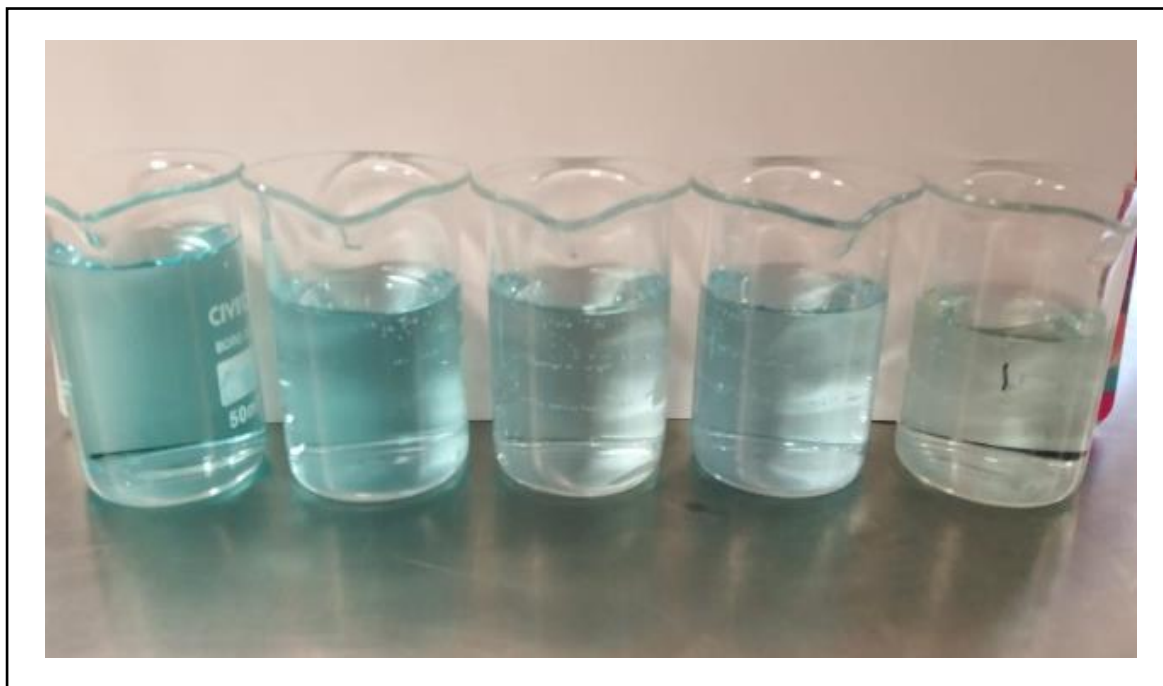


**Figura 26.** Cinética de degradación del AM (1ppm) con diferentes fotocatalisis usando películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  de diferentes espesores con fuentes de irradiación de luz visible.



**Figura 27.** Graficas de absorción del AM (1ppm) en el rango de 500 a 750 nm después del proceso de fotocatalisis usando luz visible con películas de TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> aplicando diferentes espesores.

En la Figura 28 se muestran los resultados de la degradación que se llevó a cabo del azul de metileno en la prueba de fotocatalisis, se observa que hay decoloración al comparar la solución inicial sin tratamiento y la solución al final del proceso.



*Figura 28. Decoloración del azul de metileno (1ppm) después del proceso de fotocatalisis.*

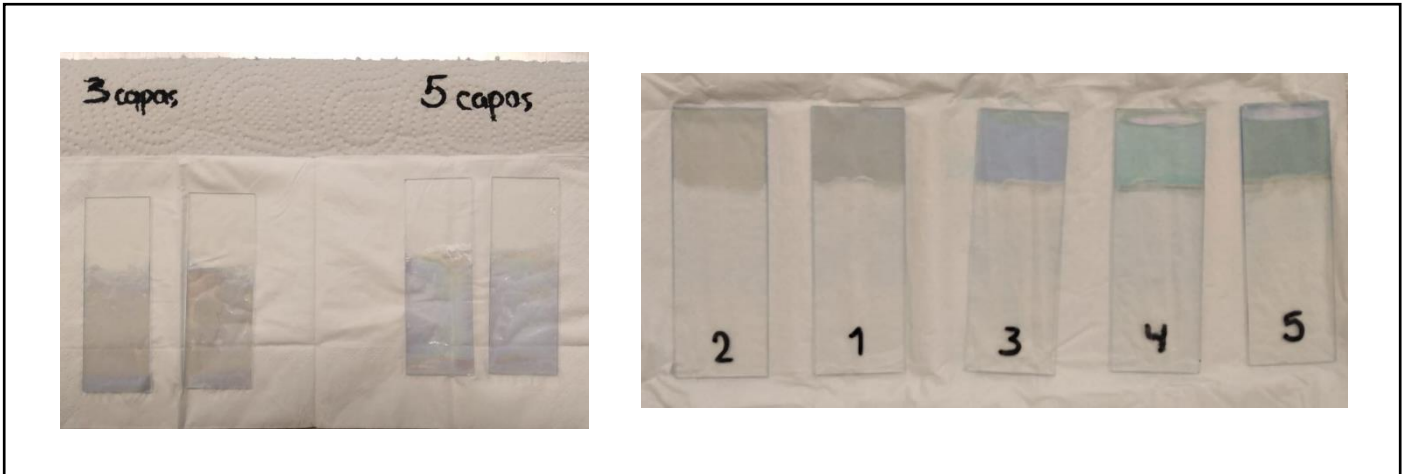
## Conclusiones

Se obtuvieron con éxito las síntesis de las soluciones precursoras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{VO}_2$  a partir del método de sol-gel y químico respectivamente. A través de la técnica de depósito de dip-coating se obtuvieron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  con espesores del orden entre 180 y 616 nm con propiedades ópticas, morfológicas y estructurales para aplicaciones fotocatalíticas, por ejemplo, la estructura cristalina presente en las películas de acuerdo con las caracterizaciones realizadas con DRX, exhibieron picos de reflexión que coinciden con la carta cristalográfica correspondiente a  $\text{TiO}_2$  (Anatasa) y  $\text{VO}_2$  (Monoclínico) presentando un tamaño de cristal de 17 nm y 50 nm respectivamente. De acuerdo con los resultados de AFM el tamaño promedio de grano de las películas de  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  mostró valor de 60.8 nm con áreas de superficie más planas y menor crecimiento granular, con presencia de algunos aglomerados que forman una región elevada y por tanto mayor rugosidad, lo que representa un incremento en el área de contacto entre el contaminante y el fotocatalizador debido al aumento en el tamaño de grano. Los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas demuestran que en las películas que presentan la capa  $\text{VO}_2$ , mostraron un incremento en el porcentaje de degradación del AM hasta en un 70% para las películas de 5 y 3 capas de  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  comparado con las películas que solo tenía las capas de  $\text{TiO}_2$ . Para las películas con 1 y 2 capas de  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  los resultados de degradación fueron menores respecto a las películas que solo tenían  $\text{TiO}_2$ . Por lo que, se puede deducir que a mayor número de capas de  $\text{TiO}_2$ , hay un incremento en la reacción de degradación y que el  $\text{VO}_2$  a partir de la tercera capa de  $\text{TiO}_2$  mejora la actividad fotocatalítica la degradación del AM esto debido a que mejora la brecha de energía de 3.36 eV del  $\text{TiO}_2$  a 2.5 eV con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$ .

## Anexos

El Anexo 1 corresponde a las películas que muestran una coloración en su superficie como parte del proceso de fotocatalisis y de adsorción que se realizó.

*Anexo 1. Películas usadas en las pruebas fotocatalíticas.*



El dispositivo Dip-Coating utilizado para el depósito de las películas se muestra en el Anexo 2. Este dispositivo cuenta con motores que controlan la velocidad del proceso para asegurar que haya una buena adherencia de las películas sobre los sustratos.

*Anexo 2. Dispositivo de Dip-coating.*



## Referencias

- [1] Y.C. Reyes, I. Vergara, O.E. Torres, M. Díaz, E.E. González, Heavy metals contamination: implications for health and food safety, 16 (2016) 66–77.
- [2] P. Esteban, Z. Arias, J. Bernardo, P. Nájera, I. Chaires Hernández, H. Iván, S. Ayala, I.P. Nacional, Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review, 2018.
- [3] C. Lavado Meza, R.S. Kou, T. Castro Arroyo, Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*), n.d.
- [4] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J Environ Manage.* 219 (2018) 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- [5] C.G. Joseph, G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, *Ultrason Sonochem.* 16 (2009) 583–589. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.002>.
- [6] C. Garcés Giraldo, L. Fernando, M. Franco, E. Alejandro, S. Arango, J. Julián, *Revista Lasallista de Investigación*, (n.d.). <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>.
- [7] J. Wist, J. Sanabria, C. Dierolf, W. Torres, C. Pulgarin, Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking-water production, 2002.
- [8] Dialnet-NanostructuredCarbonTiO2PhotocatalystsForWaterPuri-5076831, (n.d.).
- [9] P.W. Ladd L. A., Optical and transport properties of high quality crystals of V2O4 near the metallic transition temperatur, *Solis State Communications.* 7 (1969) 425–428.
- [10] H. Zhu, Z. Zhang, M. Liu, W. Fan, X. Jiang, Electrodeposited Vanadium Dioxide Films with Unique Optical Property, *J Nanosci Nanotechnol.* 19 (2019) 3597–3603. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16093>.
- [11] M. Kong, K. Egbo, C.P. Liu, M.K. Hossain, C.Y. Tso, C.Y. Hang Chao, K.M. Yu, Rapid thermal annealing assisted facile solution method for tungsten-doped vanadium



- dioxide thin films on glass substrate, *J Alloys Compd.* 833 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155053>.
- [12] H. Wu, M. Li, L. Zhong, Y.Y. Luo, G.H. Li, Back Cover: Electrochemical Synthesis of Amorphous VO<sub>2</sub> Colloids and Their Rapid Thermal Transforming to VO<sub>2</sub> (M) Nanoparticles with Good Thermochromic Performance (*Chem. Eur. J.* 49/2016) , *Chemistry - A European Journal.* 22 (2016) 17868–17868.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201604611>.
- [13] K. Maekawa, M. Takizawa, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Muraoka, Y. Nagao, Z. Hiroi, Photoemission study of TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> interfaces, 2006.
- [14] D. Zhang, K. Yang, Y. Li, Y. Liu, M. Zhu, A. Zhong, X. Cai, P. Fan, W. Lv, Employing TiO<sub>2</sub> buffer layer to improve VO<sub>2</sub> film phase transition performance and infrared solar energy modulation ability, *J Alloys Compd.* 684 (2016) 719–725.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.233>.
- [15] Z. Hiroi, T. Yamauchi, Y. Muraoka, T. Muramatsu, J.I. Yamaura, Efficiency of photocarrier injection in a VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:Nb heterostructure, *J Physical Soc Japan.* 72 (2003) 3049–3052. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.72.3049>.
- [16] Y. Matsuura, F. Yoshii, T. Otsuka, K. Kadowaki, M. Ijiri, Y. Takemoto, K. Terashima, T. Wakita, T. Yokoya, Y. Muraoka, Multilayer formation via spinodal decomposition in TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> epitaxial films on sapphire substrates, *J Eur Ceram Soc.* 38 (2018) 5043–5050. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.035>.
- [17] M.C. Nevárez-Martínez, P.J. Espinoza-Montero, F.J. Quiroz-Chávez, B. Ohtani, Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>, *Avances En Química.* 12 (2017) 45–59. [www.saber.ula.ve/avancesenquimica](http://www.saber.ula.ve/avancesenquimica) (accessed February 18, 2023).
- [18] La fotosíntesis artificial convierte el CO<sub>2</sub> en energía, (n.d.).

- [19] M.I. Din, R. Khalid, J. Najeeb, Z. Hussain, Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review, *J Clean Prod.* 298 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>.
- [20] U. Mahanta, M. Khandelwal, A.S. Deshpande, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light, *Appl Surf Sci.* 576 (2022) 151745. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151745>.
- [21] P. Karuppasamy, N. Ramzan Nilofar Nisha, A. Pugazhendhi, S. Kandasamy, S. Pitchaimuthu, An investigation of transition metal doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the enhanced photocatalytic decoloration of methylene blue dye under visible light irradiation, *J Environ Chem Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105254>.
- [22] P.W. Koh, C.Y. Leong, L. Yuliati, H. Nur, S.L. Lee, Role of vanadia and titania phases in the removal of methylene blue by adsorption and photocatalytic degradation, 2020.
- [23] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Int J Hydrogen Energy.* 33 (2008) 1112–1117. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.059>.
- [24] X. Rong, F. Qiu, C. Zhang, L. Fu, Y. Wang, D. Yang, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>-graphene photocatalyst under visible light irradiation, *Ceram Int.* 41 (2015) 2502–2511. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.072>.
- [25] Y. Yang, L. Xu, H. Wang, W. Wang, L. Zhang, TiO<sub>2</sub>/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue, *Mater Des.* 108 (2016) 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.104>.
- [26] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Non-metal doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for high efficiency photocatalytic decomposition of organic species in water, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct.* 84 (2016) 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.06.004>.

- [27] H. Safardoust-Hojaghan, M. Salavati-Niasari, Degradation of Methylene Blue as a Pollutant with N-Doped Graphene Quantum Dot/Titanium Dioxide Nanocomposite, 2017. <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>.
- [28] T.A. Kurniawan, Z. Mengting, D. Fu, S.K. Yeap, M.H.D. Othman, R. Avtar, T. Ouyang, Functionalizing TiO<sub>2</sub> with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater, *J Environ Manage.* 270 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110871>.
- [29] K.J. Hwang, J.W. Lee, W.G. Shim, H.D. Jang, S. Il Lee, S.J. Yoo, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation, *Advanced Powder Technology.* 23 (2012) 414–418. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.05.010>.
- [30] S.M. Tichapondwa, J.P. Newman, O. Kubheka, Effect of TiO<sub>2</sub> phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye, n.d.
- [31] J. Harris, R. Silk, M. Smith, Y. Dong, W.T. Chen, G.I.N. Waterhouse, Hierarchical TiO<sub>2</sub>Nanoflower Photocatalysts with Remarkable Activity for Aqueous Methylene Blue Photo-Oxidation, *ACS Omega.* 5 (2020) 18919–18934. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02142>.
- [32] L.R. Orozco-Gonzalez, D.R. Acosta-Najarro, C.R. Magaña-Zavala, J.A. Tavizon-Pozos, H. Cervantes-Cuevas, G. Chavez-Esquivel, Photocatalytic degradation of naproxen using single-doped TiO<sub>2</sub>/FTO and co-doped TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>/FTO thin films synthesized by sonochemistry, *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* (2022). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2022-0109>.
- [33] A. Riapanitra, Y. Asakura, S. Yin, Improved thermochromic and photocatalytic activities of F-VO<sub>2</sub>/Nb-TiO<sub>2</sub> multifunctional coating films, *Tungsten.* 1 (2019) 306–317. <https://doi.org/10.1007/s42864-020-00032-y>.
- [34] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Thermochromic multilayer films of VO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> with enhanced transmittance, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 93 (2009) 1685–1687. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.03.021>.

- [35] Y. Ji, A. Mattsson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, L. Österlund, Synergistic TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> Window Coating with Thermo-chromism, Enhanced Luminous Transmittance, and Photocatalytic Activity, *Joule*. 3 (2019) 2457–2471. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.024>.
- [36] U. Qureshi, T.D. Manning, C. Blackman, I.P. Parkin, Composite thermo-chromic thin films: (TiO<sub>2</sub>)-(VO<sub>2</sub>) prepared from titanium isopropoxide, VOCl<sub>3</sub> and water, *Polyhedron*. 25 (2006) 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.08.018>.
- [37] G. Sun, H. Zhou, X. Cao, R. Li, M. Tazawa, M. Okada, P. Jin, Self-Assembled Multilayer Structure and Enhanced Thermo-chromic Performance of Spinodally Decomposed TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> Thin Film, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8 (2016) 7054–7059. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12476>.
- [38] M. Wilkinson, A. Kafizas, S.M. Bawaked, A.Y. Obaid, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Combinatorial atmospheric pressure chemical vapor deposition of graded TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> mixed-phase composites and their dual functional property as self-cleaning and photochromic window coatings, *ACS Comb Sci*. 15 (2013) 309–319. <https://doi.org/10.1021/co400027p>.
- [39] C. Kang, C. Zhang, L. Zhang, S. Liang, C. Geng, G. Cao, H. Zong, M. Li, Transformation of crystalline structure and photoelectric properties in VO<sub>2</sub>/glass thin films by inserting TiO<sub>2</sub> buffer layers, *Appl Surf Sci*. 463 (2019) 704–712. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.193>.
- [40] D. Acosta, C. Magaña, F. Hernández, G. Chavez-Esquivel, D.E. Cortes-Cordova, L. Huerta, O.U. Valdés-Martínez, Temperature effects on VO<sub>2</sub> thin films deposited by RF sputtering for the degradation by photocatalysis of methylene blue and naproxen, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 18 (2020). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0214>.
- [41] Historia de la fotocatalisis oxidativa ¡Que haya luz!, n.d. [https://spinoff.nasa.gov/Spinoff2012/ee\\_5.html](https://spinoff.nasa.gov/Spinoff2012/ee_5.html).

- [42] C. Byrne, G. Subramanian, S.C. Pillai, Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *J Environ Chem Eng.* 6 (2018) 3531–3555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>.
- [43] A. Calderon, *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry Related papers*, (n.d.). <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [44] Degradación fotocatalítica homogénea y heterogénea de vapor condensado de cocción generado, (n.d.).
- [45] L.A. Aznate, T. Onix, J. Cerro, B. Angel, O. Benitez, Degradación por fotocátalisis homogénea (foto.fentón) de efluentes líquidos contaminados con residuos de fenol, Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería Química, n.d.
- [46] A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications, *Catalysts.* 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [47] G.M. Hincapié-Mejía, D. Ocampo, G.M. Restrepo, J.M. Marín, Fotocátalisis heterogénea y foto-fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel, *Informacion Tecnologica.* 22 (2011) 33–42. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000200005>.
- [48] M. de Tio, S.E. De, T. Para, L.A. Degradación, D.E. Naranja, D.E. Metilo, "Fotocátalisis en nanotubos, n.d.
- [49] Z. Aguilar, Influencia de la irradiación microondas/ultrasonido en la síntesis sol-gel de nanopartículas de titanio para su aplicación en fotocátalisis, *Rev Mex Ing Quim.* 16 (2017) 899–909.
- [50] P.S.P. Zarazua A., Influence of microwave/ultrasoun irradiation on the Sol-Gel synthesis of titanium dioxide nanoparticles for application in photocatalysis, *Rev Mex Ing Quim.* 16 (2017) 899–909.
- [51] M.C. Nevárez-Martínez, P.J. Espinoza-Montero, F.J. Quiroz-Chávez, B. Ohtani, Fotocátalisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>, 2017. [www.saber.ula.ve/avancesenquimica](http://www.saber.ula.ve/avancesenquimica).

- [52] Valaguez Enrique, Estudio recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable 316L para implantes óseos por medio de microscopía electroquímica, México D.F., 2013.
- [53] M.J. Hernández-Rodríguez, R.S. Rodríguez, R. Darías, O.G. Díaz, J.M.P. Luzardo, J.M.D. Rodríguez, E.P. Melián, Effect of TiO<sub>2</sub> addition on mortars: Characterization and photoactivity, *Applied Sciences (Switzerland)*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/app9132598>.
- [54] E. Pulido Melián, M. Nereida Suárez, T. Jardiel, D.G. Calatayud, A. del Campo, J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, O.M. González Díaz, Highly photoactive TiO<sub>2</sub> microspheres for photocatalytic production of hydrogen, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 24653–24666. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.230>.
- [55] E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, M.J. Hernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Pérez-Peña, Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol-gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies, *Solar Energy*. 87 (2013) 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.10.015>.
- [56] M. Hinojosa Reyes, D. Sonia Lorena Arriaga García Vicente Rodríguez González San Luis Potosí, J. de, Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV/TiO<sub>2</sub>-In acoplada a un biofiltro, n.d.
- [57] J. Alberto, C. Penagos, Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> /UV: caso azul de metileno, n.d.
- [58] Demanda química de oxígeno por reflujo cerrado y volumetría, (n.d.).
- [59] GLVidal, Tesis\_Quimico\_Analista\_ArielLestrade\_2007, (n.d.).
- [60] K.K. Akurati, S.S. Bhattacharya, M. Winterer, H. Hahn, Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis, *J Phys D Appl Phys*. 39 (2006) 2248–2254. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/10/037>.
- [61] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics Second Edition Materials & Properties & Applications*, n.d.

- [62] A. Mosquera, J. Rodriguez Paez, Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route, 2001. <https://www.researchgate.net/publication/281096423>.
- [63] P.A. Bartlett, D.J. Tanzella, J.F. Barstow, R.M. Williams, Il K. Maruoka, H.H. Banno Yamamoto, D.M. Antonelli, J.Y. Ying, J.Y. Ying D M Antonelli, Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO<sub>2</sub>, by a Modified Sol-Gel Method, *Cliem. Soc.*, 1981.
- [64] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, J.A. de Los Reyes, S. Bartolo Atepehuacan México, Control de las propiedades texturales de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Sol-Gel. Efecto de parámetros de síntesis, *Revista de La Sociedad Química de México*. 46 (2002) 73–78.
- [65] M.P. Gutiérrez, M.A. Castellanos, Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, | Artículos | *Mundo Nano*. 4 (2011). [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx) (accessed October 12, 2022).
- [66] M. Ramírez Palma, M. Teresa, H. Acuña, E. Acosta, H. Padrón, C. Ergo, Estado del arte del proceso sol-gel en México, 17 (2010) 183–188. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10413200009> (accessed March 27, 2023).
- [67] G. Zambrano, Effect of nanostructure on the thermal and magnetic properties of 2D and 0D type nanomaterials, *Rev Acad Colomb Cienc Exactas Fis Nat.* 44 (2020) 153–168. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.916>.
- [68] O.G. Cucaita Hurtado, I.O. Cabeza Rojas, Tendencias en ingeniería de materiales para la fabricación de células solares fotovoltaicas, *Ingeniería Solidaria*. 13 (2017) 151–162. <https://doi.org/10.16925/in.v13i23.2070>.
- [69] Aparicio Ceja Martha Eloisa, Carbajal Arizaga Gregorio G., Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias, *Mundo Nano*. 3 (2010).
- [70] Ángel. Mazuelas Esteban, Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Físicas Departamento de Física de Materiales., Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V aplicación al diseño de superredes

tensadas para epitaxias de GaAs-Si, Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2002.

- [71] E. Mercedes Pérez-Monserrat, Técnicas de caracterización petrológicas (I): microscopía óptica de polarización (MOP) y difracción de rayos X (DRX), 2012.
- [72] Arias Garzón K. J., La espectrofotometría UV-VIS como una herramienta para el desarrollo de las habilidades metacognitivas, un estudio enfocado en la actividad antioxidante, Universidad Pedagógica Nacional , 2020.
- [73] J. Kotz, Química y reactividad química, 6ta. ed., México, 2006.
- [74] G. Ybarra, R. Ahumada-Lazo, Deposición de películas delgadas por PVD y su caracterización mediante AFM Related papers Crecimiento y Caracterización de Películas de Zn O por Sputtering para su Potencial Aplicación..., n.d.
- [75] B.S. Orozco, A. Dávila Álvarez, Fundamentos de la Espectroscopía Raman Heterodina, 2018.
- [76] E. Villegas, Parra R., Ramajo L., Método de medición de espesores de películas delgadas basadas en óxidos semiconductores, Revista Mexicana de Física. 64 (2018) 364–367.
- [77] A. Pan, J.-G. Zhang, Z. Nie, G. Cao, B.W. Arey, G. Li, S. Liang, J. Liu, Facile synthesized nanorod structured vanadium pentoxide for high-rate lithium batteries, J Mater Chem. 20 (2010) 9193. <https://doi.org/10.1039/c0jm01306d>.
- [78] L.L. Zhao, L. Miao, C.Y. Liu, C. Li, H.L. Cheng, Facile Solution-Grown Mo-Doped Vanadium Dioxide Thermochromic Films with Decreased Phase Transition Temperature and Narrowed Hysteresis Loop Width, Materials Science Forum. 787 (2014) 23–30. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.787.23>.
- [79] L. Zhao, L. Miao, C. Liu, C. Li, T. Asaka, Y. Kang, Y. Iwamoto, S. Tanemura, H. Gu, H. Su, Solution-Processed VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation property, Sci Rep. 4 (2014) 7000. <https://doi.org/10.1038/srep07000>.



- [80] L. Zhao, L. Miao, S. Tanemura, J. Zhou, L. Chen, X. Xiao, G. Xu, A low cost preparation of VO<sub>2</sub> thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process, *Thin Solid Films*. 543 (2013) 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.154>.
- [81] F. Beteille, J. Livage, Optical switching in VO<sub>2</sub> thin films, *J Solgel Sci Technol*. 13 (1998) 915–921.
- [82] J. Du, Y. Gao, H. Luo, L. Kang, Z. Zhang, Z. Chen, C. Cao, Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO<sub>2</sub> films prepared by polymer-assisted deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.035>.
- [83] C. Blaauw, F. Leenhouts, F. Van Der Woude, G.A. Sawatzky, The metal-non-metal transition in VO<sub>2</sub>: X-ray photoemission and resistivity measurements, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. (1975). <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/4/014>.
- [84] T. Ohsaka, Y. Fujiki, Raman Spectrum of Anatase, TiO<sub>2</sub>, n.d.
- [85] C. Zhang, C. Kang, H. Zong, S. Liang, C. Geng, M. Li, Roles of TiO<sub>2</sub> buffer layer for preparation of high performance VO<sub>2</sub> thin films with Monoclinic polymorph, *Results Phys*. 10 (2018) 628–632. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.003>.
- [86] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, ~ K Kosuge, S. Kachi~, Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>60</sub>t<sub>3</sub>, and V<sub>20</sub>3, n.d.
- [87] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>60</sub>O<sub>13</sub>, and V<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, *Phys Rev B*. (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4993>.
- [88] A.K. Tripathi, M.K. Singh, M.C. Mathpal, S.K. Mishra, A. Agarwal, Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties, *J Alloys Compd*. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.012>.

- [89] J. Bujdák, M. Janek, J. Madejová, P. Komadel, Methylene blue interactions with reduced-charge smectites, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 244–254.
- [90] Y. Yu, C.Y. Jimmy, C.-Y. Chan, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye, *Appl Catal B.* 61 (2005) 1–11.
- [91] Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg, (n.d.). [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html) (accessed October 24, 2022).
- [92] Microscopio de fuerza atómica AFM |, (n.d.). <https://histoptica.wordpress.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/> (accessed October 24, 2022).
- [93] ¿Qué es la espectroscopia Raman? | Soluciones analíticas, (n.d.). <https://scancotec.com/blog/que-es-la-espectroscopia-raman/> (accessed October 24, 2022).
- [94] UV-VIS Spectrophotometry A Brief Background to Spectrophotometry, (n.d.).
- [95] Óxido de vanadio (IV) Propiedades y Síntesis y estructura, (n.d.). [https://hmong.es/wiki/Vanadium%28IV%29\\_oxide](https://hmong.es/wiki/Vanadium%28IV%29_oxide) (accessed January 18, 2023).