



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.**

UNIDAD QUERÉTARO

**Optimización de la actividad fotocatalítica de películas de CdO +
CdTiO₃ y de ZnO + Zn₂TiO₄ obtenidas por sol-gel.**

Tesis que presenta
María Eunice De Anda Reyes

Para obtener el Grado de:
Maestría en Ciencias

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

en la Especialidad de
Materiales

Director de la Tesis: **Dr. Gerardo Torres Delgado**

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Noviembre 2006

CLASIF.: TA404.2 , A53 2006
ADQUIS.: SSI-07E
FECHA: 24-V-2007
PROCED.: Don. - 2007
\$ _____

ID: 130917-1001

DEDICATORIAS.

Le doy las gracias a DIOS, por darme la vida y llenarme de bendiciones. La primera fue el haberme dado a dos personas que me han cuidado, educado, apoyado incondicionalmente y guiado con amor, mis padres A. Violeta y Victor M.

Me bendijo nuevamente con dos amigos y cómplices de travesuras, mis hermanos Violeta y Victor, que siempre están ahí para escucharme y apoyarme.

Solo por mencionar algunas otras, me ayudo a concluir mis metas académicas, ganando en el camino, amigos que me apoyaron y motivaron a llegar a mi objetivo.

Me cuido en las andanzas fuera de casa, poniendo en mi camino a personas buenas que me brindaron su mano, en los momentos difíciles y los cuales han llegado a ser muy buenos amigos; gracias Arturo, Cynthia, Julián, Miguel. Y a los Drs. Gerardo y Rebeca por su apoyo y amistad.

Dedico este trabajo a DIOS, a mi familia y mis amigos.

AGRADEZCO y DOY RECONOCIMIENTO:

Por el apoyo brindado, en el transcurso de mis prácticas profesionales, estancia y maestría, a mi director de tesis el Dr. Gerardo Torres Delgado, investigador adscrito al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., unidad Querétaro.

A la Dra. [⊕]Rebeca Castanedo Pérez y el [•]Dr. Orlando Zelaya Angel, por las contribuciones a este trabajo, así como el haber aceptado ser mis sinodales en la revisión de mi tesis. Adscritos en Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., [⊕]unidad Querétaro y [●]Depto. de Física, unidad Zacatenco, D.F.

Al tiempo extra, dedicación y paciencia de los auxiliares de laboratorio: la Q. Cynthia I. Zúñiga Romero y el M. en C. Joaquín Márquez Marín, los cuales se encuentran adscritos al CINVESTAV del IPN, unidad Qro.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado durante el periodo ago2004-ago2006, con número de registro: **191080**.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCyTEQ), por el apoyo económico al congreso, Cancún 2006, para la divulgación de resultados obtenidos a partir de esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	9
3. ANTECEDENTES.....	13
3.1. Materiales Semiconductores.....	15
3.1.1. Definición de Semiconductor.....	15
3.1.2. Descripción General de los Semiconductores.....	16
3.1.3. Tipos de Semiconductores.....	20
3.1.4. Propiedades de los Semiconductores.....	22
3.1.5. Preparación de Semiconductores.....	25
3.1.6. Técnicas de Recubrimiento.....	28
3.2. Óxidos Semiconductores Utilizados en este Trabajo.	31
3.2.1. Dióxido de Titanio.....	31
3.2.2. Óxido de Cadmio.....	33
3.2.3. Óxido de Zinc.....	34

3.2.4. Titanato de Zinc.....	35
3.2.5. Titanato de Cadmio.....	36
3.3. Fotocatálisis Heterogénea.....	37
3.3.1. Estrategias para Mejorar la Eficiencia del Proceso Fotocatalítico.....	41
3.3.2. Semiconductores Utilizados como Fotocatalizadores y sus Aplicaciones.....	43
3.4. Técnicas de Caracterización.....	46
3.4.1. Caracterización UV-Vis.....	47
3.4.2. Difracción de Rayos-X.....	51
3.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica.....	59
4. EXPERIMENTACIÓN.....	63
4.1. Preparación de Substratos.....	65
4.2. Preparación de las Soluciones Precursoras.....	67
4.3. Recubrimiento de Substratos.....	72
4.4. Técnicas de Caracterización Utilizadas.....	73
4.4.1. Difracción de Rayos-X.....	73
4.4.2. Microscopia de Fuerza Atómica.....	74
4.4.3. Espectroscopia en la Región UV-Vis.....	75
4.5. Actividad Fotocatalítica de las Películas.....	76
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS....	79
5.1 Películas de CdO + CdTiO ₃	81

5.1.1. Difracción de Rayos-X.....	81
5.1.2. Espectroscopia UV-Vis.....	83
5.1.3. Actividad Fotocatalítica.....	84
5.1.4. Ataque Químico.....	87
5.2. Películas de ZnO + Zn ₂ TiO ₄	92
5.2.1. Difracción de Rayos-X.....	92
5.2.2. Espectroscopia UV-Vis.....	93
5.2.3. Actividad Fotocatalítica.....	93
5.2.4. Ataque Químico.....	96
CONCLUSIONES.....	99
PERSPECTIVAS.....	101
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 3.1. Clasificación de los materiales desde el punto de vista de la teoría de bandas.....	18
Figura 3.2. Tipos de semiconductores extrínsecos.....	22
Figura 3.3. Transiciones electrónicas de forma a) Directa e b) Indirecta.....	23
Figura 3.4. Esquema de las diferentes etapas de la técnica sol-gel.....	26
Figura 3.5. Comportamiento de la polimerización del SiO ₂ acuoso.....	27
Figura 3.6. Etapas del proceso de inmersión-remoción.....	28
Figura 3.7. Etapas del proceso spin-coating.....	30
Figura 3.8. Estructuras cristalinas del TiO ₂	32
Figura 3.9. Estructura cúbica del CdO.....	33
Figura 3.10. Estructura cristalina del ZnO.....	34
Figura 3.11. Diagrama de fases del sistema ZnO-TiO ₂	35
Figura 3.12. Estructuras cristalinas del CdTiO ₃	37
Figura 3.13. Esquema de los procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito, esto bajo iluminación.....	40
Figura 3.14. Espectros de absorbancia del TiO ₂	41
Figura 3.15. Diagramas de bandas del sistema acoplado CdS-TiO ₂	42
Figura 3.16. Diagrama de FH, con aplicación de un potencial eléctrico.....	43
Figura 3.17. Esquema de los estados electrónicos de una molécula.....	47
Figura 3.18. Diagrama esquemático de una medida espectrofotométrica de haz simple.....	48
Figura 3.19. Diagrama de absorción de luz, a través de una solución absorbente.....	49
Figura 3.20. SiO ₂ a) cristalino y b) amorfo.....	51
Figura 3.21. Haces difractados por los planos cristalinos, de la fase ortorrómbica.....	54
Figura 3.22. Espectro de radiación del molibdeno a diferentes voltajes.....	56

Figura 3.23. Espectros de Mo a 35 kV.....	57
Figura 3.24. Difractogramas de materiales (a) monocristalinos, (b) policristalinos y (c) amorfos.....	57
Figura 3.25. Principios del AFM.....	59
Figura 3.26. Representación de las interacciones entre la punta y la superficie de la muestra.....	60
Figura 3.27. Curva de fuerza-distancia que describen las interacciones de la punta del AFM con la superficie de la muestra.....	61
Figura 3.28. Configuración de los elementos del AFM.....	62
Figura 4.1. Configuración de la mufla a) antes del ajuste, b) controlador tipo PID y c) después del ajuste.....	67
Figura 4.2. Caja de guantes utilizada en la preparación de la solución de TiO ₂	69
Figura 4.3. Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de TiO ₂	69
Figura 4.4. Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de CdO.....	70
Figura 4.5. Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de ZnO.....	71
Figura 4.6. Equipo de inmersión utilizado para el recubrimiento de sustratos	73
Figura 4.7. Difractómetro de Rayos-X.....	74
Figura 4.8. Microscopio de Fuerza Atómica.....	75
Figura 4.9. Espectroscopia en la Región UV-Vis.....	76
Figura 4.10. Reactor usado en FH.....	76
Figura 4.11. Espectros de absorción del AM en solución, para los tres estándares; además es mostrada la estructura compleja del AM.....	77
Figura 4.12. Arreglo de lámpara-celda, dentro del reactor de FH.....	78
Figura 5.1. Difractogramas de las PDs de CdO + CdTiO ₃	81
Figura 5.2. Cantidades relativas de CdO y de CdTiO ₃	82
Figura 5.3. Variación del TG, de las fases presentes, con respecto a la Ts.....	83
Figura 5.4. Espectros de transmisión de las PDs de CdO + CdTiO ₃	84

Figura 5.5. Espectros de absorbanca para PDs a una Ts = 550°C.....	85
Figura 5.6. a) CN v.s. tiempo de irradiación y b) CN v.s. la Ts para películas de CdO + CdTiO ₃	87
Figura 5.7. Difractogramas de la película CdO + CdTiO ₃ a una Ts = 450°C, con y sin AQ.....	88
Figura 5.8. Espectros de transmisión de películas atacadas, a una Ts de 450°C.....	89
Figura 5.9. Imágenes AFM de películas a 450°C, a) sin AQ, b) con 10 seg. y c) con 25 seg. de AQ.....	90
Figura 5.10. Espectros de absorbanca para PDs con una Ts de 450°C con 25 seg. de AQ.....	90
Figura 5.11. Difractogramas de películas de ZnO + Zn ₂ TiO ₄	92
Figura 5.12. Espectros de transmisión para películas de ZnO + Zn ₂ TiO ₄	94
Figura 5.13. Espectros de absorbanca después de la FH, para una Ts de 550°C.....	94
Figura 5.14. a) CN v.s. tiempo de irradiación y b) CN v.s. la Ts para películas de ZnO + Zn ₂ TiO ₄	95
Figura 5.15. Espectros de transmisión, con y sin AQ, de películas con una Ts de 450°C.....	97
Figura 5.16. Espectros de absorbanca de las PDs con una Ts de 450°C, con y sin AQ; esto después de la FH y con tiempos de irradiación de 3 hrs.....	98

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 3.1. El recuadro con línea discontinua muestra los elementos que se utilizan en la fabricación de semiconductores.....	16
Tabla 3.2. Valores del ancho de banda prohibida y energías de gibbs de formación para algunos semiconductores.....	23
Tabla 4.1. Valores de los pesos moleculares, fórmulas químicas, densidades y marcas de los reactivos involucrados en la preparación de las soluciones precursoras.....	68
Tabla 4.2a. Concentrado de los volúmenes usados de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su R_{Cd}	71
Tabla 4.2b. Concentrado de los volúmenes usados de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su R_{Zn}	72
Tabla 4.3. Condiciones para la medición de rayos-X.....	74
Tabla 5.1. CN de AM para películas de $CdO + CdTiO_3$ con una T_s de $450^\circ C$, antes y después del AQ, para tiempo de exposición a la luz UV de 3 hrs.....	91
Tabla 5.2. CN de AM para películas de $ZnO + Zn_2TiO_4$ con una T_s de $450^\circ C$, antes y después del AQ, para tiempo de exposición a la luz UV de 3 hrs.....	98

RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas (PDs) de óxido multicomponente, por medio de la técnica sol-gel, la cual es sencilla y económica de implementar. Las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de las PDs dependieron fuertemente de la temperatura de sinterizado (T_s) y de las razones $R_{Cd} = Ti/Cd$ y $R_{Zn} = Ti/Zn$, usadas en la preparación de las soluciones precursoras.

A partir de resultados experimentales se determinó que para las PDs de $CdO + CdTiO_3$, la razón R_{Cd} óptima fue de 0.67, mientras que para las PDs de $ZnO + Zn_2TiO_4$ la razón R_{Zn} fue de 0.49. El intervalo de temperatura estudiado fue $450^\circ C \leq T_s \leq 550^\circ C$ con incrementos de $20^\circ C$, en atmósfera abierta.

Las PDs de $CdO + CdTiO_3$ y $ZnO + Zn_2TiO_4$ fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopia de fuerza atómica (AFM); y la actividad fotocatalítica (AF) de las PDs se evaluó mediante el fotoblanqueado de azul de metileno (AM) en fase acuosa, usando espectroscopía UV-Vis para la medición de la concentración residual de AM.

La calidad policristalina y la intensidad relativa de los picos asociados al CdO y $CdTiO_3$ cambió con la T_s . De los difractogramas, se calculó el tamaño de grano (TG) y la cantidad relativa (CR) de cada fase. Para las T_s 's de $490^\circ C$ y $550^\circ C$ se encontró que el TG y la CR de las fases son muy similares entre sí. Para las temperaturas ya mencionadas, se obtuvo el mínimo de la concentración normalizada (CN), es decir, la mejor AF.

La calidad cristalina de las PDs de $ZnO + Zn_2TiO_4$ fue mejorada con la T_s debido a que el material cambia de un material casi amorfo (o TG muy pequeño) a uno policristalino. Debido a la proximidad entre los picos correspondientes a cada fase, no se pudieron determinar el TG y la CR. Para estas PDs se encontró el valor mínimo de CN a una T_s de $550^\circ C$.

ABSTRACT

Multicomponent oxides thin films (MOTF) were obtained by sol gel method which is a method economic and easy to implement. The optical, structural and photocatalytic properties of the MOTF depend on strongly of sintering temperature (T_s) and the $R_{Cd} = Ti/Cd$ y $R_{Zn} = Ti/Zn$ ratios, used in the preparation of the precursor solutions.

The best rations were $R_{Cd} = 0.67$ and $R_{Zn} = 0.49$, for the $CdO + CdTiO_3$ and $ZnO + Zn_2TiO_4$ thin films, respectively, which were obtained from experimental results. The films were sintered in the range temperature of $450^\circ C \leq T_s \leq 550^\circ C$ in steps of $20^\circ C$ in open atmosphere.

The films were characterized by X-Ray diffraction, UV-VIS spectroscopy, atomic force microscopy, and the photocatalytic activity (PA) was evaluated by the photobleaching of methylene blue (MB) in aqueous solution, using UV-Vis spectroscopy for measuring of residual concentration of MB.

The polycrystalline quality and the relative intensity of the peaks associated to the CdO and $CdTiO_3$, changed with T_s . By means of the diffraction patterns, the grain size (GS) and the relative amount (RA) of each phase was calculated. For the temperature T_s of $490^\circ C$ and $550^\circ C$ was found that both, GS and RA of the phases were very similar among them. For these temperatures, the $CdO + CdTiO_3$ films showed the best PA.

The crystalline quality of the $ZnO + Zn_2TiO_4$ films was enhanced with the sintering temperature, due to the material changed from an almost amorphous material (or very small GS) to a polycrystalline material. The GS and RA could not be calculated for each crystalline phase, due to the proximity of the peaks. For these films, the best PA was obtained at $550^\circ C$.

1. INTRODUCCIÓN.



En la actualidad la industria se ve inmersa en un ritmo creciente de producción de bienes y servicios, destinados a una población mundial en constante crecimiento.

Las Naciones Unidas proyectan un crecimiento global de la población de aproximadamente 3,700 millones de personas en los próximos 50 años. Este crecimiento creará una demanda aún mayor, especialmente en los países en vías de desarrollo.

A lo largo de la historia de la humanidad han surgido importantes avances en la ciencia, los cuales han proporcionado muchas soluciones a problemas en el campo de la salud, comunicaciones, alimentación, del desarrollo de nuevos materiales, entre otros. Sin embargo, ambientalmente hablando, estos avances nos han costado un alto precio. La industria, así como la población mundial se ha desarrollado sin o con muy poca preocupación de las consecuencias ambientales.

Recientemente, se ha despertado la conciencia ambiental en todos los sectores de la población a causa de problemas como: el calentamiento global, el deterioro de la capa de ozono, la deforestación de bosques y selvas, el peligro de extinción de flora y fauna, la disminución de agua potable, la contaminación de cuerpos de agua, tierra y aire a causa de vertidos industriales; solo por mencionar algunos ejemplos.

Debido al incremento de la contaminación, han surgido nuevas regulaciones y normas ambientales, las cuales son cada vez más estrictas. Dando como resultado el desarrollo de tecnologías para la purificación. En México algunas industrias han incorporado a sus procesos, plantas de tratamientos de agua, debido a la fuerte demanda de este vital líquido. Estas utilizan métodos convencionales de remoción de contaminantes, tales como, adsorción por carbón activado u otros adsorbentes, o tratamientos químicos (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado.

Por otra parte, en los países industrializados, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. De las TAOs más importantes se tienen: la ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), la oxidación electroquímica, UV/peróxido de hidrógeno y la fotocatalisis heterogénea (FH). La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes presentes en el aire y en suelos.^[1] Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

De entre las TAOs, la FH es la que más se está aplicando para la degradación de contaminantes orgánicos. Ejemplos de su aplicación, es la degradación de plaguicidas^[2,3], colorantes textiles, fenoles, compuestos orgánicos volátiles (COVs)^[4], compuestos tóxicos persistentes y no biodegradables, disueltos en aguas residuales, así como compuestos en el aire como el benceno, tolueno^[5] y microorganismos nocivos para la salud.^[6,7] También en la reducción de algunos compuestos inorgánicos como los cianuros, iones metálicos^[8], disueltos en el agua; y de NO_x , SO_x , en el aire. Sin embargo, a pesar del amplio espectro de investigaciones realizadas hasta la fecha^[9,10] el uso potencial de la FH para la desinfección de agua se encuentra esencialmente poco explorado.

La FH se ha desarrollado fuera de los laboratorios de investigación, con muy buenos resultados. Los materiales autolimpiables han llegado hasta las estructuras arquitectónicas de ciudades en Japón^[11], en la que las ventanas y baldosas son impregnadas de dióxido de titanio (TiO_2), y utilizadas en túneles con circulación de vehículos, baños, etc; para la degradación de contaminantes presentes en el aire. Investigadores como: Murata^[12], Yumoto y colaboradores^[13], Fukaya y colaboradores^[14] y Hashimoto y colaboradores^[15] demostraron que las superficies activas

fotocatalíticamente pueden eliminar óxidos de nitrógeno. También se han fabricado nuevos materiales autolimpiables basados en TiO_2 que se utilizan actualmente en túneles de tráfico, en losetas del pavimento en interior y exterior de edificios y en los vidrios que cubren los sistemas de iluminación en ciudades. Fujishima^[16] usó el TiO_2 para la prevención de los efectos de la contaminación en edificios bajo irradiación solar, y Murata^[17] trató losetas de pavimento con esta misma finalidad.

Hasta ahora el catalizador más usado para la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos es el TiO_2 , pero tiene limitantes ya que se ha encontrado que para ciertos contaminantes y/o bajo ciertas condiciones no es el adecuado, o resulta con menor AF que otros compuestos catalizadores. Por ejemplo en el caso del ZnO , este sufre de fotocorrosión cuando se ilumina con luz UV, y este fenómeno es considerado como una de las razones que dan lugar a la disminución de la AF en soluciones acuosas.^[18,19] Sin embargo en aplicaciones en fase gaseosa esta desventaja no existe. También algunos estudios han confirmado que el ZnO presenta una mejor eficiencia que el TiO_2 en la degradación fotocatalítica de algunos colorantes usados en la industria textil, aún en soluciones acuosas.^[20,21] En la degradación de colorantes textiles el ZnO ha tenido buenos resultados^[22]; en la de pesticidas, los polioxometalatos microporosos soportados en SiO_2 ^[23]; en la reducción de NO en N_2 y O_2 , mediante la introducción de óxidos de Ti, Cr, V en cavidades de zeolitas^[24]; degradación de colorantes por medio del WO_3 impurificado con Nb_2O_5 .^[25]

De lo anterior es clara la importancia de investigar nuevos materiales que presenten AF ya que se buscaría tener una familia de compuestos con la mejor actividad dependiendo del compuesto a degradar. Por otra parte, al tener una variedad de compuestos para degradar un mismo contaminante y observar AF diferentes, abre la posibilidad de entender desde un punto de vista más fundamental, de que depende el efecto fotocatalítico.

En el grupo de trabajo en el cual se desarrollo este trabajo de tesis, se han obtenido y estudiado ampliamente PDs de varios óxidos como el ZnO, CdO, TiO₂, MnO, In₂O₃, así como de óxidos multicomponentes de CdO + ZnO y ZnO + MnO y CdO + MnO; entre otros, dependiendo de la aplicación que se este buscando. Para la obtención de las PDs de estos compuestos se utilizó la técnica de sol-gel. El objetivo principal de este trabajo de tesis, es obtener las condiciones experimentales óptimas para que las PDs de óxidos multicomponentes de CdO mas titanato de cadmio (CdO + CdTiO₃) y de ZnO mas titanato de zinc (ZnO + Zn₂TiO₄) resulten con la mas alta AF. Las PDs de óxidos multicomponentes de CdO + CdTiO₃ y de ZnO + Zn₂TiO₄, se obtienen preparando por separado las soluciones precursoras que se utilizan para obtener las PDs de óxidos metálicos por separado y después mezclando ambas soluciones. Por ejemplo cuando se prepara por separado una solución precursora para obtener PDs de CdO y la otra solución para obtener PDs de TiO₂ la mezcla de ambas soluciones da lugar a una nueva solución precursora cuyas PDs obtenidas resultantes son de CdO + CdTiO₃. Resultados previos han mostrado que la AF de las películas depende fuertemente de la razón entre los elementos metálicos que forman la solución precursora (R_{Cd} y R_{Zn}) y de la T_s . En particular en este trabajo se prepararon PDs de CdO + CdTiO₃ y de ZnO + Zn₂TiO₄ a una razón $R_{Cd} = 0.67$ y de $R_{Zn} = 0.49$, respectivamente y para ambos tipos de películas, se varió la temperatura en el rango de $450^{\circ}C \leq T_s \leq 550^{\circ}C$ con incrementos de $20^{\circ}C$, en atmósfera abierta.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por las técnicas estructurales: DRX y AFM; y la técnica óptica UV-Vis. La AF de las películas se determino mediante el fotoblanqueado de AM en solución, durante un tiempo de 1-5 horas de irradiación con una lámpara UV del tipo germicida; posterior a esto se midió la concentración remanente de las soluciones de AM, mediante los espectros de absorbancia en la región UV-Vis.

A partir de los difractogramas de rayos-X de las películas de CdO + CdTiO₃, se determino que las fases CdO y CdTiO₃ presentan una estructura cúbica y hexagonal respectivamente. La calidad cristalina, así como las intensidades relativas de los picos

correspondientes a cada fase presente, cambian notablemente con el incremento de la T_s . Debido a que se obtuvieron difractogramas muy bien definidos se pudo determinar el TG, usando la expresión de Debye-Scherrer. Integrando el área bajo la curva, por medio de una deconvolución de los picos de cada fase presente se pudo obtener el ancho medio de la altura media (FWHM), que es utilizado en esta expresión. También se determinaron las áreas relativas del CdO y CdTiO₃, para obtener las CR de cada fase. Al graficar el TG y la CR de cada fase con respecto a la T_s , se observó que para las T_s de 490°C y 550°C los valores de TG y CR entre las fases son muy similares. Al evaluar la AF de estas películas se encontró que los mejores valores de esta, se obtuvieron a las temperaturas ya mencionadas.

Por otra parte, se encontró que las películas de ZnO + Zn₂TiO₄ presentan las fases de ZnO y Zn₂TiO₄ con estructura tipo hexagonal y cúbica respectivamente. La calidad de estas películas no cambia apreciablemente con la T_s , va de un material casi amorfo a uno policristalino + amorfo. El TG y CR de las fases no se pudo determinar. El mejor valor de AF se encontró a la T_s de 550°C. La tendencia que se puede observar, es que la AF aumenta con la T_s , lamentablemente no es posible realizar estudios a una temperatura mayor de 550°C debido al tipo de substrato que se usó (vidrio porta-objeto).

La descripción de técnicas, principios, procesos y procedimientos usados para la realización de este trabajo se describen en esta tesis, la cual se encuentra distribuida de la siguiente manera. Una breve introducción en el capítulo 1, seguida de los objetivos de este trabajo enlistados en el capítulo 2.

En el capítulo 3, para un mejor entendimiento del comportamiento de los catalizadores usados, se hace una breve descripción de los semiconductores, así como algunas propiedades, aplicaciones y métodos de preparación de estos. Se hace una descripción de los óxidos semiconductores que se usaron para este trabajo. Seguida de los principios fisicoquímicos de la FH, algunas de las estrategias para incrementar el efecto

fotocatalítico, ejemplos de fotocatalizadores diferentes del TiO_2 y algunas aplicaciones. Por último se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas obtenidas en este trabajo, tales como DRX, UV-Vis, AFM y la cuantificación de la actividad fotocatalítica.

Los detalles experimentales se describen en el capítulo 4; iniciando con la descripción detallada de la preparación de los substratos de vidrio para lograr un buen recubrimiento. Se presentan también los detalles en la preparación de soluciones precursoras usadas para la obtención de películas multicomponentes de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ y $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$; y por último se presentan los detalles experimentales de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

Los resultados experimentales obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas y su discusión, son presentados en el capítulo 5. Se presenta evidencia experimental de que el fenómeno llamado acople de semiconductores es el responsable de que las películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ y $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ presenten buena actividad fotocatalítica.

Por último, se presentan las conclusiones a las que se llegó, a partir del trabajo experimental realizado durante la tesis, las perspectivas para un trabajo a futuro y las referencias bibliográficas son citadas.

2. OBJETIVOS.



- ❖ Obtener PDs de óxidos multicomponentes de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ y $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ por la técnica de sol-gel. A razones de $R_{\text{Cd}} = 0.67$ y $R_{\text{Zn}} = 0.49$ y en un intervalo de temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C} \leq T_s \leq 550\text{ }^\circ\text{C}$ con incrementos de $20\text{ }^\circ\text{C}$.
- ❖ Caracterizar las películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ y $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$, por medio de las técnicas de DRX, UV-Vis, AFM y probarlas como fotocatalizadores en el fotoblanqueado de AM. También, correlacionar la información complementaria obtenida por las técnicas de caracterización, con la AF que presentan las películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ y $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$
- ❖ Encontrar, para ambas películas, la T_s en la cual se obtiene el mínimo de CN (máxima AF) después del fotoblanqueado de AM.

3. ANTECEDENTES.



3.1 Materiales Semiconductores.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y un medio que puede ser líquido o gaseoso. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor-medio tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado del medio como del lado del semiconductor.

En este capítulo se presentará un panorama general de los materiales semiconductores, los cuales son utilizados en un gran número de aplicaciones tecnológicas.

3.1.1 Definición de semiconductor.

El semiconductor es un material cristalino que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a $T = 0$ K, se separa de otra que esta totalmente vacía, por medio de una región angosta de energías prohibidas.^[26]

Generalmente los semiconductores tienen valencias químicas de 4^+ , los conductores eléctricos tienen un número de valencia menor (como el cobre, oro, plata, etc.) y los aislantes tienen una valencia mayor.

3.1.2 Descripción general de los semiconductores.

Estructura electrónica de semiconductores. La mayoría de los materiales que poseen propiedades semiconductores o que se combinan con otros para la fabricación de semiconductores pueden encontrarse en los grupos II B, III A, IV A, V A y VI A de la tabla periódica de los elementos químicos (ver Tabla 3.1). La columna IV A tiene un especial interés por encontrarse los semiconductores elementales.

Tabla 3.1. El recuadrado con línea discontinua muestra los elementos que se utilizan en la fabricación de semiconductores.

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Una de las propiedades importantes para la clasificación de los materiales, es la conductividad eléctrica σ . Esta varía enormemente entre aislantes y conductores. El cociente de conductividades entre los mejores conductores (como el cobre a bajas temperaturas) y los mejores aislantes $\sigma_{\text{Cu}} / \sigma_{\text{aislante}} \approx 10^{32}$, representa el rango de valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. La gran diferencia de este rango constituye un fuerte indicio de que las propiedades de transporte de carga no son susceptibles de una explicación basada en un modelo clásico. Como veremos a continuación, una adecuada explicación para este fenómeno solo puede ser proporcionada por la mecánica cuántica.

La teoría cuántica nos enseña que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación cambia dramáticamente. Realicemos un experimento imaginario

en el que un conjunto de N átomos idénticos inicialmente aislados son gradualmente acercados entre sí para formar una red cristalina. Observaremos los siguientes cambios en la estructura electrónica:

Cuando los N átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónicas se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes.

En un sólido macroscópico, N es del orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamados una *banda*. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda.

Las bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras s , p , d etc. de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

La ocupación electrónica de las bandas energéticas de los átomos se rige por dos principios fundamentales: el principio de la mínima energía, donde todos los electrones tienen la tendencia natural de ocupar los estados de menor energía. Y el principio de exclusión de Pauli, el cual dice que no puede haber dos o más electrones con los cuatro números cuánticos iguales. De acuerdo a este principio, si consideramos un cristal compuesto por N átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de $2 \cdot (2l + 1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $(2l + 1)$ orientaciones del momento angular orbital.

Por tanto, los electrones ocupan los estados electrónicos de menor a mayor energía sin haber más de un electrón en el mismo estado.

Estructura de bandas. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos, generalmente óxidos o calcogenuros (elementos del grupo VI A de la tabla periódica), donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. Supongamos una red cristalina formada por átomos de silicio (o cualquier mezcla de los mencionados) como se muestra en la Figura 3.1. Cuando los átomos están aislados, el orbital s (2 estados con dos electrones) y el orbital p (6 estados con 2 electrones y cuatro vacantes) tendrán una cierta energía E_s y E_p respectivamente (punto A). A medida que disminuye la distancia interatómica comienza a observarse la interacción mutua entre los átomos, hasta que ambos orbitales llegan a formar, por la distorsión creada, un sistema electrónico único. En este momento tenemos 8 orbitales híbridos sp^3 con cuatro electrones y cuatro vacantes (punto B). Si se continúa disminuyendo la distancia interatómica hasta alcanzar la configuración del cristal, comienzan a interferir los electrones de las capas internas de los átomos, formándose bandas de energía (punto C).

Las tres bandas de valores que se pueden distinguir son:

Banda de Valencia (BV). 4 estados, con 4 electrones.

Banda Prohibida (BP). No puede haber electrones con esos valores de energía en el cristal.

Banda de Conducción (BC). 4 estados, sin electrones.

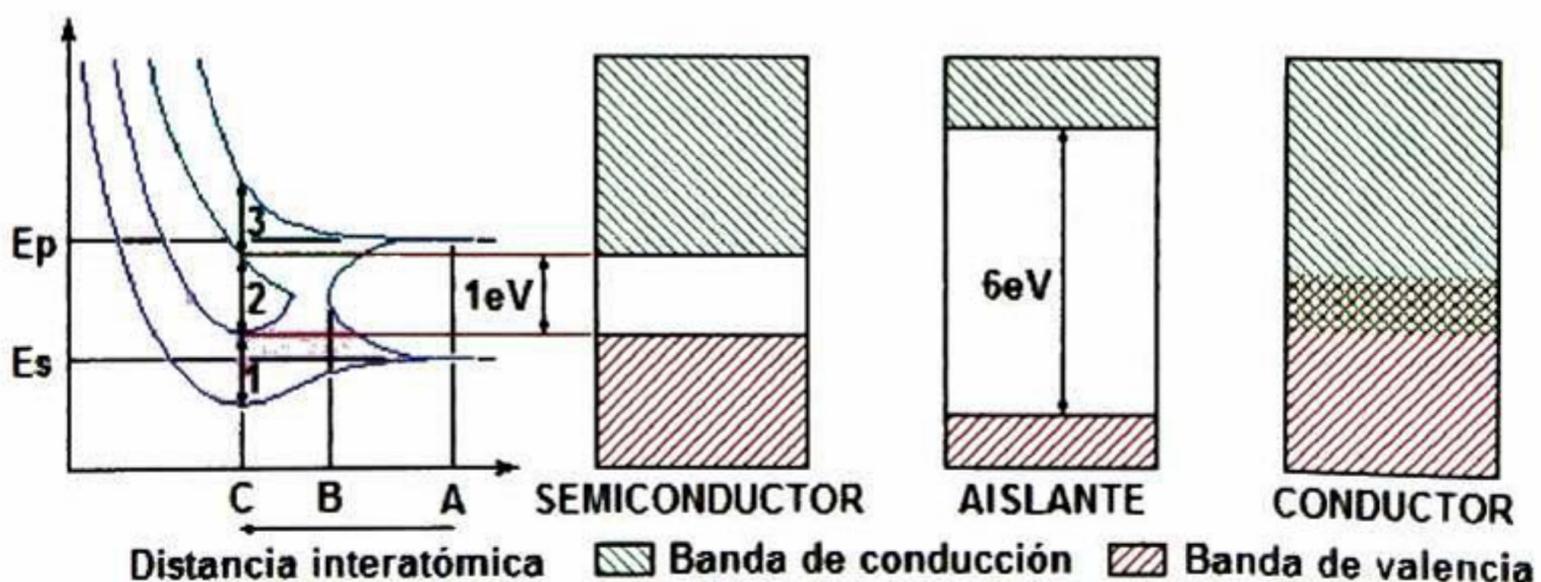


Figura 3.1. Clasificación de los materiales desde el punto de vista de teoría de bandas.

En términos de diagramas de bandas y de la σ , los materiales se clasifican en:

Metales, es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otros términos, un conductor es un material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena. Además son buenos conductores eléctricos.

Aislantes, es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una BP finita, de la energía del último estado electrónico ocupado. La diferencia entre las bandas de energía, E_g , es del orden de 6 eV lo cual impide, a temperatura ambiente, salto de los electrones.

Semiconductores, en los que la BP es pequeña, del orden de 1 eV, por lo que suministrando energía térmica pueden conducir la electricidad; pero además, la conductividad puede regularse, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la BC; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura.

A fin de precisar nuestra definición de semiconductor recordemos que a temperatura ambiente ($T \approx 300$ K) la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de $K_B T \approx 0.025$ eV (K_B es la constante de Boltzman). Un cálculo estadístico muestra que esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la BV pueda "saltar" a la BC. Sin embargo, a $T = 0$ K, ningún electrón podrá ocupar la banda superior. Por lo tanto, los semiconductores a esta temperatura son aislantes. Esto nos permite definir a los semiconductores como aislantes de BP angosta.

Por otra parte, el nivel de energía de Fermi (E_F) es un parámetro el cual juega un papel fundamental para entender mejor la configuración electrónica de los semiconductores, según la posición del E_F con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F se localiza dentro de la BC mientras que para semiconductores y aislantes, se encuentra

dentro de la BP. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la BP (E_g). Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con campos eléctricos) electrones de la BV a la BC. Los electrones, así como los estados vacíos (los cuales se comportan como carga positiva, llamados "huecos") que quedan en la BV, contribuyen a la conductividad eléctrica del semiconductor.

Según la cantidad de electrones (e^-) y huecos (h^+) que son creados en el semiconductor, éstos se clasifican de la siguiente manera.

3.1.3 Tipos de Semiconductores.

Semiconductores Intrínsecos. Un semiconductor de este tipo es aquel en el que los h^+ y e^- se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la BP, como podrían ser un cristal puro, de Si, Ge, ó As, etc. Los h^+ y e^- generados de esta manera a menudo se denominan portadores de carga intrínsecos y la σ_i originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca.

A partir de la función de distribución de Fermi-Dirac y las densidades de estados de la BC y de la BV; la concentración de h^+ y e^- en equilibrio térmico, esta dada por:

$$n_i = \underbrace{2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}}_{N_c} \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T} \right) = N_c \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T} \right) \quad \text{Ec. (1)}$$

$$p_i = n_i = \underbrace{2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}}_{N_v} \exp\left(\frac{-(E_F - E_V)}{k_B T} \right) = N_v \exp\left(\frac{-(E_F - E_V)}{k_B T} \right) \quad \text{Ec. (2)}$$

donde m_n^* es la masa efectiva de los electrones de la BC y m_p^* es la masa efectiva de los huecos de la BV. E_c y E_v son las energías de la BC y BV respectivamente. N_c y N_v son las densidades efectivas de función de estados de la BC y BV respectivamente. Para los semiconductores intrínsecos las concentraciones de h^+ y e^- deben ser las mismas $n_i = p_i$, ya que la excitación térmica de un e^- origina inevitablemente un h^+ .^[26]

Semiconductores Extrínsecos. Es muy fácil introducir cantidades muy pequeñas de sustancias tales como elementos del grupo V (P, As, Sb, etc) o III (Al, Ga, In, etc.) de la tabla periódica, en cristales puros, como impurezas sustitucionales. Es decir, que átomos de impurezas ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor covalente.

Según el grupo de la tabla periódica, al que pertenezca la impureza introducida, tenemos dos tipos de semiconductores extrínsecos. Extrínseco de *tipo n*, es aquel semiconductor, por ejemplo el Si (del grupo IV), que ha sido impurificado con un átomo del grupo V o *donador*, por lo que el electrón de más se encuentra débilmente ligado y térmicamente puede ser fácilmente promovido a la BC participando en la conducción eléctrica. Estos cristales se denominan semiconductores *tipo n*, designados así porque la mayoría de los portadores de carga son electrones. En este tipo de semiconductores, la posición del E_F , respecto al centro de la BP, se localiza en la parte superior, es decir, cercana a la BC; y se le conoce como nivel donador. Extrínseco de *tipo p*, considerando el mismo ejemplo del Si, si el átomo impurificante es un átomo del grupo III o *aceptor*, entonces decimos que un electrón se transfiere con facilidad desde la BV hasta el *nivel aceptor* formando un ión negativo inmóvil. Cuando esto ocurre se crea un hueco o una vacante positiva en la BV dando lugar a una conducción por h^+ . A este semiconductor se le llama *tipo p*. La posición del E_F , respecto al centro de la BP, en este tipo de semiconductores se localiza en la parte inferior, es decir, cercana a la BV; y se le conoce como nivel aceptor.^[26]

Una representación esquemática de los niveles aceptor y donador, para los dos tipos de semiconductores se muestran en la Figura 3.2.

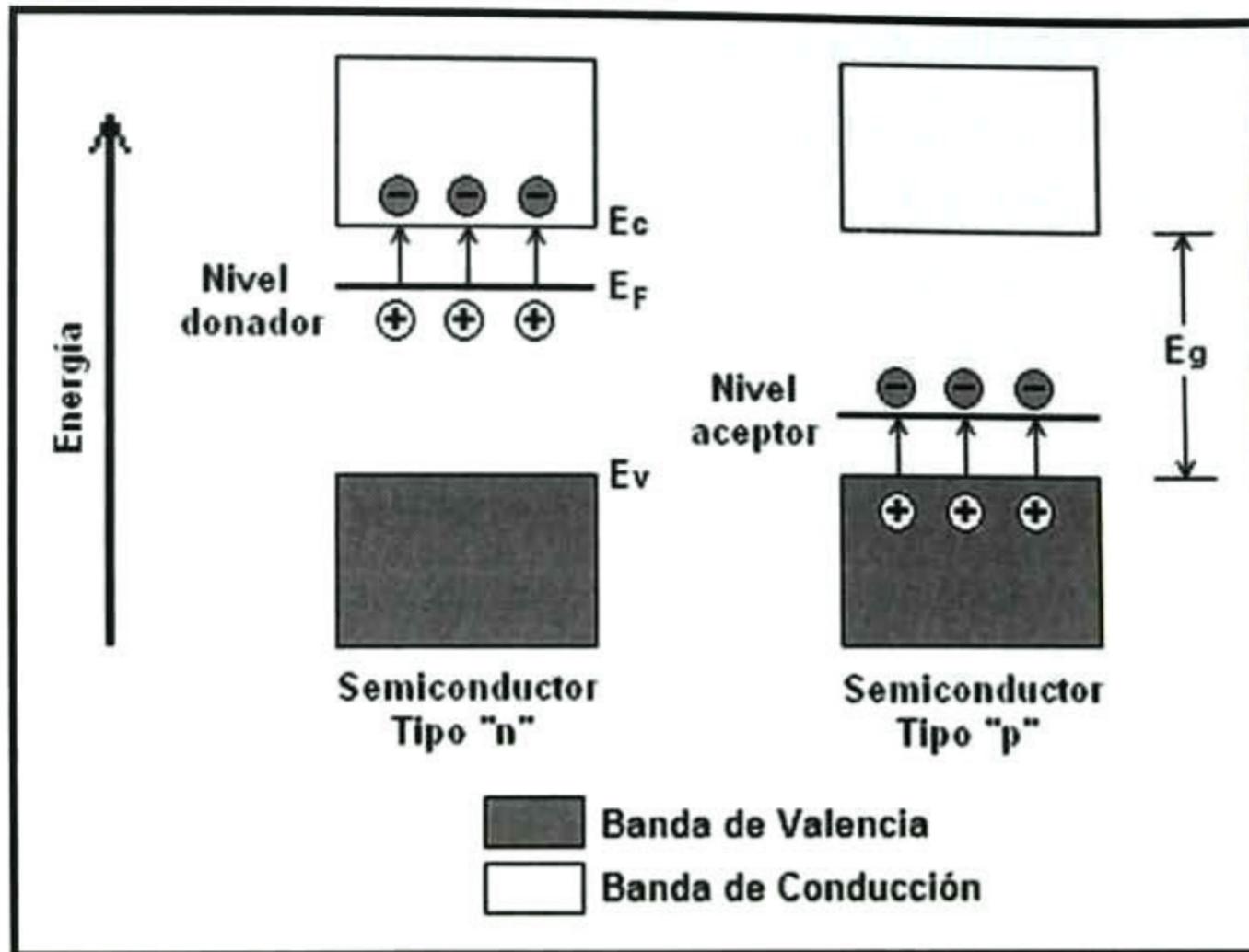


Figura 3.2. Tipos de semiconductores extrínsecos, donde (●) son los e^- y (○) los h^+

Cuando en un cristal semiconductor existen algún tipo de impurezas la conductividad es invariablemente mayor que la que presenta un semiconductor intrínseco a la misma temperatura; debido a los portadores de carga adicionales originados por los átomos de impurezas. En general, mientras más grande es la concentración de impurezas, tanto mayor es la conductividad.

3.1.4. Propiedades de los Semiconductores.

Para el proceso fotocatalítico, la E_g de los semiconductores es una propiedad muy importante, ya que dependiendo de este valor podemos saber que energía es necesaria para iniciar la generación de pares h^+ y e^- . La absorción en una determinada λ se refiere a la transición de un e^- desde la BV hasta la BC, por la absorción de un fotón. Se habla de una transición directa, si el máximo de la BV y el mínimo de la BC tienen un valor de vector de posición de $k = 0$; además, como se debe conservar la cantidad de movimiento solo los e^- y h^+ cuyos vectores k satisfagan la relación $k_n + k_p = 0$ pueden

interactuar de esta manera. Una transición indirecta, es aquella en la que el mínimo de la BC del material tiene un vector k diferente de cero, por lo que se requiere además la absorción de un fonón de la red para llevarse a cabo esta transición. La Figura 3.3 muestra esquemáticamente estos dos tipos de transiciones.

En la Tabla 3.2 se muestran los semiconductores de E_g más importantes, utilizados como fotocatalizadores en la FH.

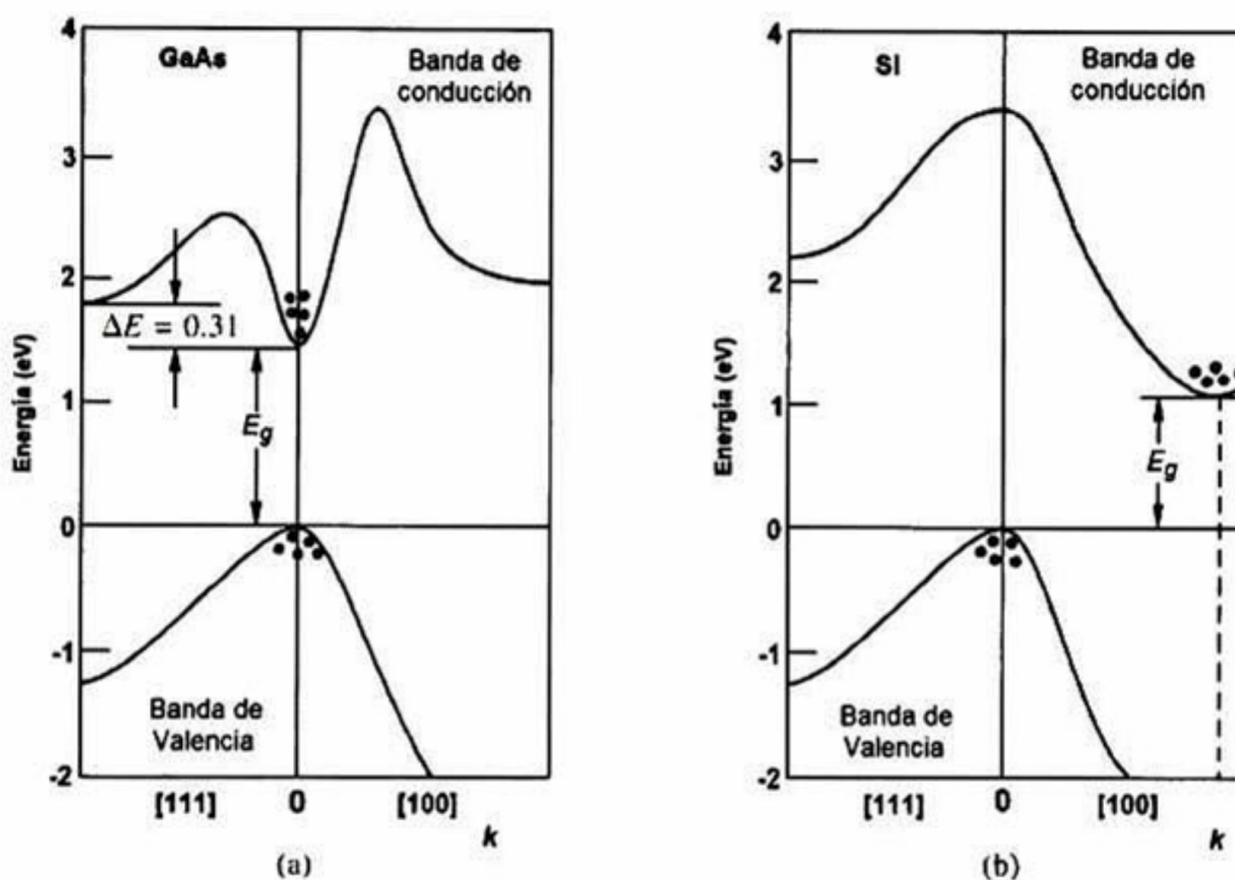


Figura 3.3. Transiciones electrónicas de forma (a) Directa e (b) Indirecta.

Tabla 3.2. Valores del ancho de banda prohibida y energía de gibbs de formación para algunos semiconductores.

Semiconductor	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (anatasa)	ZnO	α-Fe ₂ O ₃	α-ZnS	CdS	ZnSe
E_g/eV	3.03	3.20	3.35	2.20	3.68	2.43	2.58
$-\Delta G_f/kJ mol^{-1}$	889.406	883.266	320.5	743.523	201.3	156.5	163.0

Todos estos compuestos son del tipo MX_n , donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (grupo VIA de la tabla periódica), en estado de oxidación -2 . Los semiconductores comunes no incluidos, y muy usados en electrónica, como Si, Se, Ge, GaAs o InP tienen valores de E_g demasiado pequeños y, además, son poco estables en contacto con un medio acuoso.^[27]

Otra propiedad importante es la estabilidad de los semiconductores, desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla 3.2, frente a la descomposición en sus elementos es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación.

La estabilidad de los compuestos tiene mucha variación en un medio acuoso. Por ejemplo, los sulfuros y seleniuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido. Los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación.

La solubilidad de los semiconductores es una propiedad de suma importancia para la FH. Por ejemplo, los iones de alta relación carga a radio, como el titanio(IV), se hidrolizan con mucha facilidad y forman óxidos altamente insolubles, excepto en condiciones extremas de pH. En cambio, los iones de menor carga a radio, como el Zn^{2+} , se hidrolizan menos y forman óxidos más solubles. La solubilidad de los semiconductores limita también su uso en medios muy alcalinos, ya que las curvas de solubilidad en función del pH normalmente pasan por un mínimo a un valor intermedio. Esta propiedad es la más importante según nuestro estudio, ya que nuestros materiales semiconductores tienen la función de catalizador en la fotodegradación de compuestos orgánicos. Por lo que su actividad fotocatalítica debe ser grande para poder justificar el uso de este material, como acelerador de la degradación de contaminantes.

3.1.5. Preparación de Semiconductores.

La tecnología actual precisa del desarrollo de materiales avanzados con funciones sofisticadas y un elevado rendimiento, para su uso en diversas aplicaciones. En particular los materiales cerámicos y semiconductores encuentran aplicación en campos tan diversos como la electrónica, la óptica y también como sensores o catalizadores.

Los métodos de preparación para la obtención de semiconductores se pueden clasificar en dos tipos: *métodos físicos* y *métodos químicos*. Entre los *métodos físicos* (llamados también métodos secos) se encuentran, por ejemplo: la deposición por vapores químicos (CVD, de sus siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition) o la deposición de compuesto organo-metálico por vapor químico (MOCVD, de sus siglas en inglés de Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), que trabajan en fase gaseosa, y el de erosión catódica (sputtering), que trabaja adicionalmente en alto vacío. Actualmente los *métodos físicos* son los preferidos porque ofrecen un elevado control sobre la composición, la estructura cristalina y las velocidades de crecimiento del material; sin embargo, requieren equipos costosos, utilizan gran cantidad de energía y muchas de estas técnicas emplean temperaturas de deposición de hasta 500 °C e incluso superiores.

Los *métodos químicos* (llamados también métodos húmedos) son una alternativa prometedora de los métodos físicos. Son métodos mas simples y económicos, en los que se esta invirtiendo grandes esfuerzos en su desarrollo. Algunos ejemplos de éstos son la deposición de coloide preformado, la deposición desde la fase líquida, la deposición electroquímica, la precipitación directa sobre el substrato, la técnica sol-gel, baño químico y la síntesis hidrotermal, entre otros.

Dado que en este trabajo se utilizó la técnica de sol-gel para preparar las PD de CdO + CdTiO₃ y ZnO + Zn₂TiO₄, a continuación se presentará una breve descripción de los principios de dicha técnica.

La *técnica de sol-gel* consiste en la preparación de una solución (sol transparente) precursora, para la obtención del semiconductor, la cual contiene al metal o metaloide deseado. Las fuentes del metal pueden ser sales metálicas (nitratos o acetatos) o alcóxidos (M-OR), estos últimos son los mas ampliamente usados en la investigación sol-gel. El semiconductor puede obtenerse en película delgada o en volumen. Estas etapas intermedias se esquematizan en la Figura 3.4.

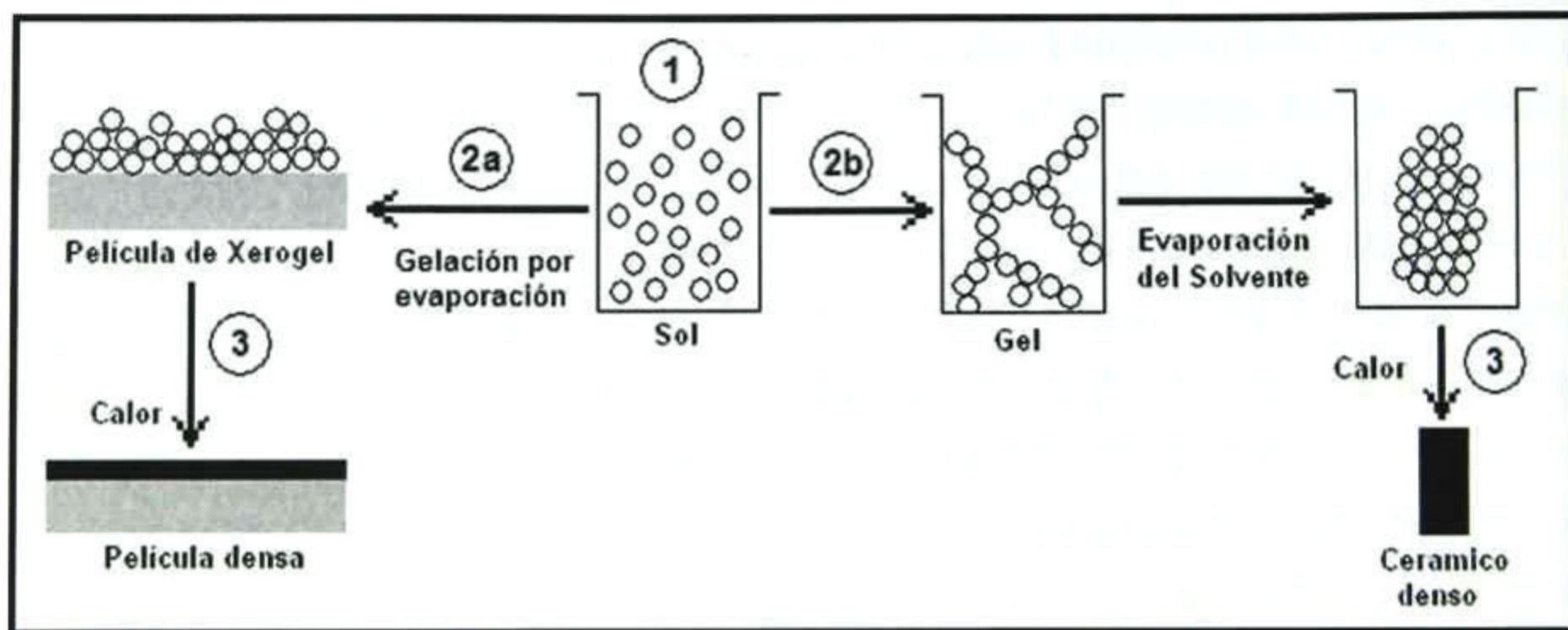


Figura 3.4. Esquema de las diferentes etapas de la técnica sol-gel.

La primera etapa comienza con dos reacciones básicas. La *hidrólisis*, en la cual son sustituidos los ligantes OR por radicales OH^* (provenientes de un nucleófilo, generalmente moléculas de agua). Debido a que el OH^* es más pequeño que los OR, la sustitución se ve favorecida. Y la *condensación*, que es el proceso de formación de enlaces tipo M-O-M mediante reacciones de adición y sustitución nucleofílica. Este proceso puede ocurrir simultáneo a la *hidrólisis*, una vez iniciada esta.

En la segunda etapa se da inicio a la *gelación* de la solución precursora, la cual va perdiendo fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. En este proceso las partículas comienzan a aglomerarse hasta formar grandes cúmulos que chocan entre sí para formar enlaces, dando lugar a la formación de un gel. El crecimiento de estas partículas se muestra en la Figura 3.5. Podemos obtener un xerogel, cuando secamos por evaporación y bajo condiciones normales, ya que provocamos una contracción de le

red debido a una presión capilar (Figura 3.4-2a). Si aumentamos el tiempo de gelación, mayor será la condensación, disolución y reprecipitación de monómeros, llegando hasta la fase sólida (Figura 3.4-2b).

La tercera etapa consiste en *sinterizar* el gel, es decir, calentarlo hasta una temperatura lo suficientemente alta para causar un colapsamiento de los poros, obteniendo un material compacto en forma de película delgada o polvo. Es importante esta etapa, ya que la mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos), aún después del secado; y lo que se busca son semiconductores cristalinos.^[28]

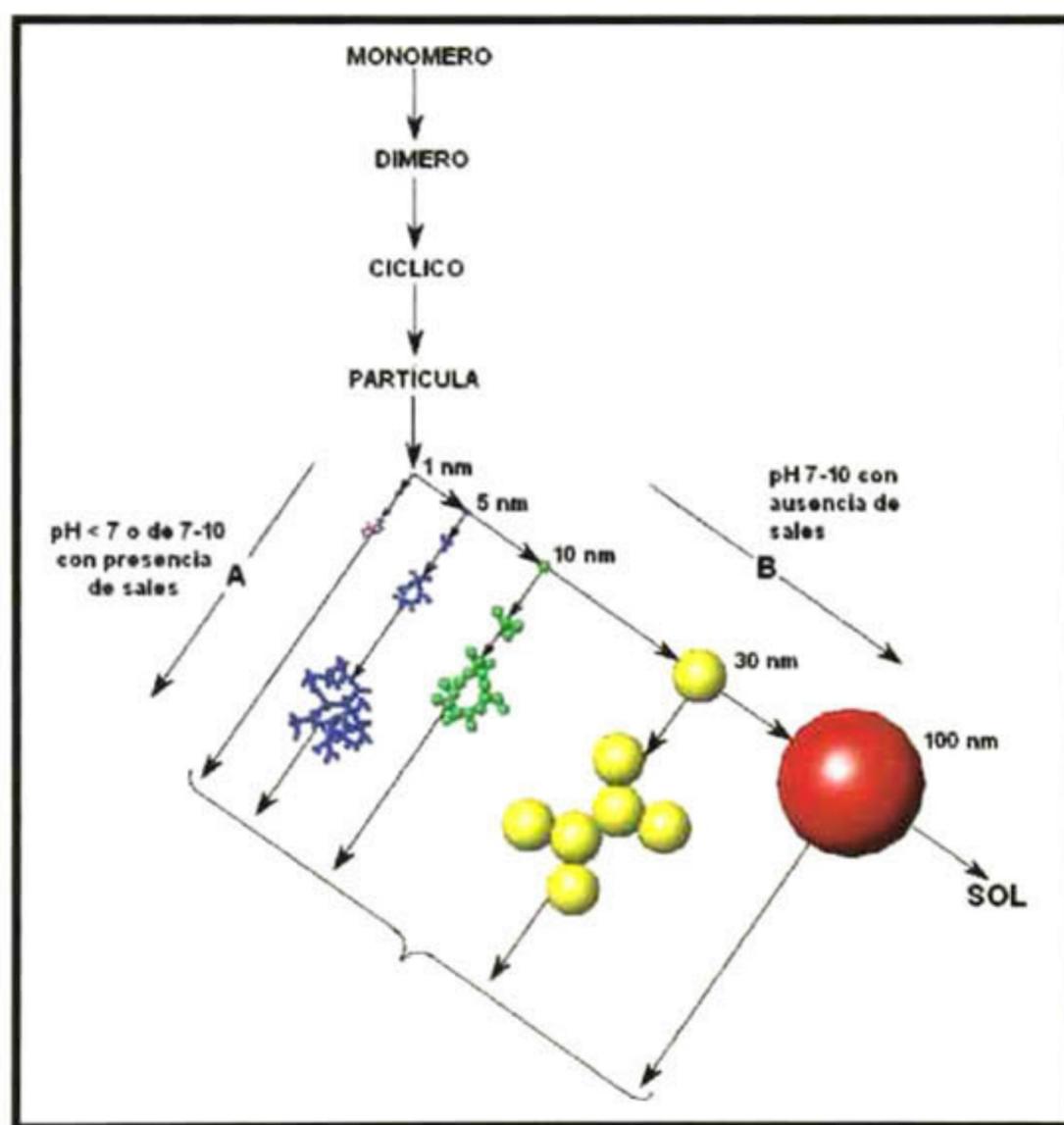


Figura 3.5. Comportamiento de la polimerización del SiO_2 acuoso. En una solución básica (B) las partículas crecen en tamaño, pero decrecen en número; en solución ácida o en presencia de sales floculantes (A), las partículas se agregan en una red tridimensional formando así un gel.

3.1.6. Técnicas de Recubrimiento.

Una técnica de recubrimiento para la obtención de películas delgadas, es el de inmersión-remoción, el cual es usado en este trabajo de tesis. En la Figura 3.6 se muestra lo ocurrido durante la inmersión, resumiendo el proceso que tiene lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño.

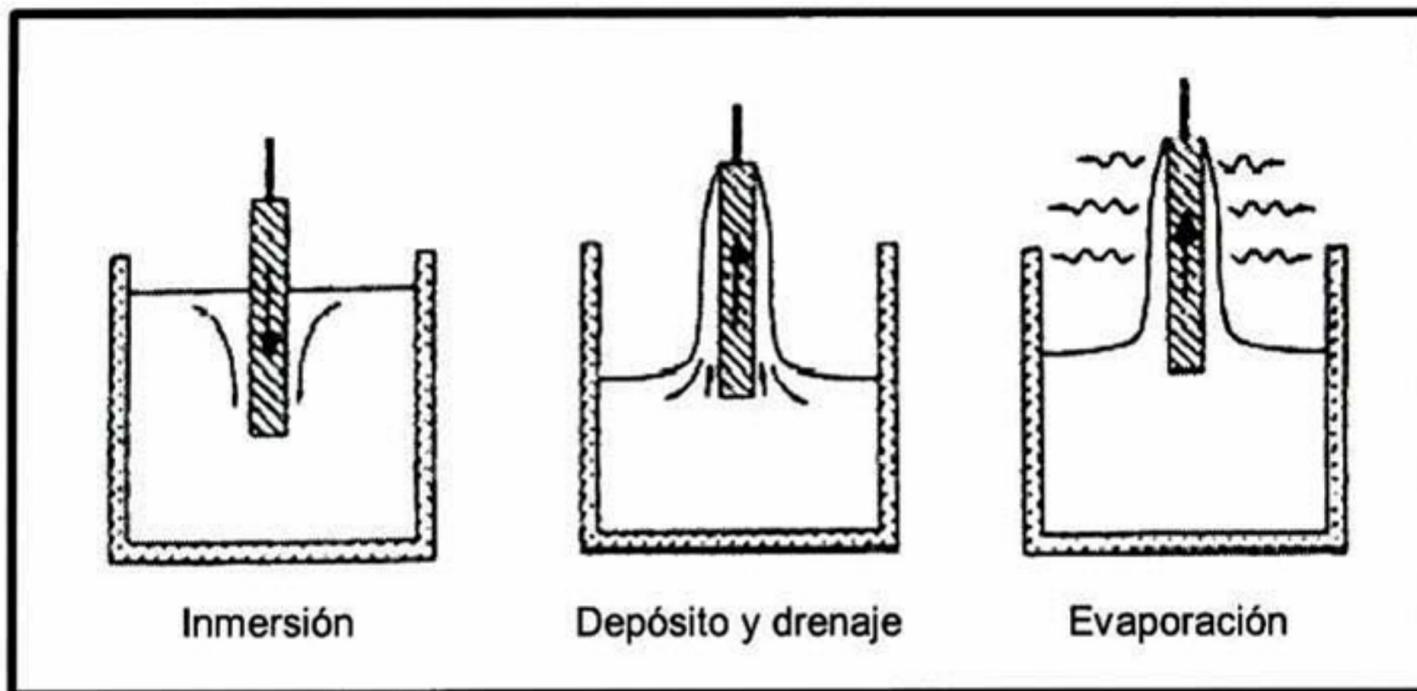


Figura 3.6. Etapas del proceso de inmersión-remoción.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo.

Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato (v) y la viscosidad del líquido (η) son suficientemente grandes como para hacer despreciable el efecto de la tensión superficial^[29], el espesor (h) resulta de la fuerza viscosa de arrastre y del drenaje producido por la fuerza de gravedad (g):

$$h = c \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde $c = 0.8$ para líquidos newtonianos, ρ = densidad del líquido, g = aceleración gravitatoria. En los procesos sol-gel, η y v no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial (γ), paralela a la de gravedad:

$$h = 0.94 \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \left(\frac{\eta v}{\gamma} \right)^{2/3} = 0.94 (\rho g)^{1/2} (\eta v) \gamma^{-1/6} \quad \text{Ec. (4)}$$

Un resultado importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción v , mayor es el espesor de la película. Muchas de estas películas no tienen un espesor constante, sino que el mismo es mayor en la región extraída del baño al final. La incorporación de agentes tensoactivos adecuados al baño permite evitar esta falta de homogeneidad.

Otra técnica es la de spin-coating. Este proceso se divide en cuatro etapas: 1) depósito: se coloca un exceso de sol sobre el substrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; 2) "spin-up": al aplicar aceleración y velocidad angular al substrato, el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga; 3) "spin-off": el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que la película se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye, porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad; 4) evaporación: si bien la evaporación ocurre desde el comienzo mismo de todo el proceso, para solventes poco volátiles la evaporación pasa a ser el principal mecanismo de remoción de líquido y de adelgazamiento de la película sólo cuando el spin-off se hace muy lento. La Figura 3.7 representa esquemáticamente las etapas de esta técnica de recubrimiento.

A diferencia del método de inmersión-remoción, el spin-coating produce películas que tienden a uniformar su espesor durante el spin-off, mientras la viscosidad no dependa

de la fuerza de deslizamiento y sea homogénea sobre todo el substrato. La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas principales opuestas: la centrífuga, y el rozamiento viscoso. Durante el spin-up, la fuerza centrífuga sobrepasa a la fuerza de gravedad y el rápido adelgazamiento de la película aplasta a todas las fuerzas inerciales distintas a la centrífuga.

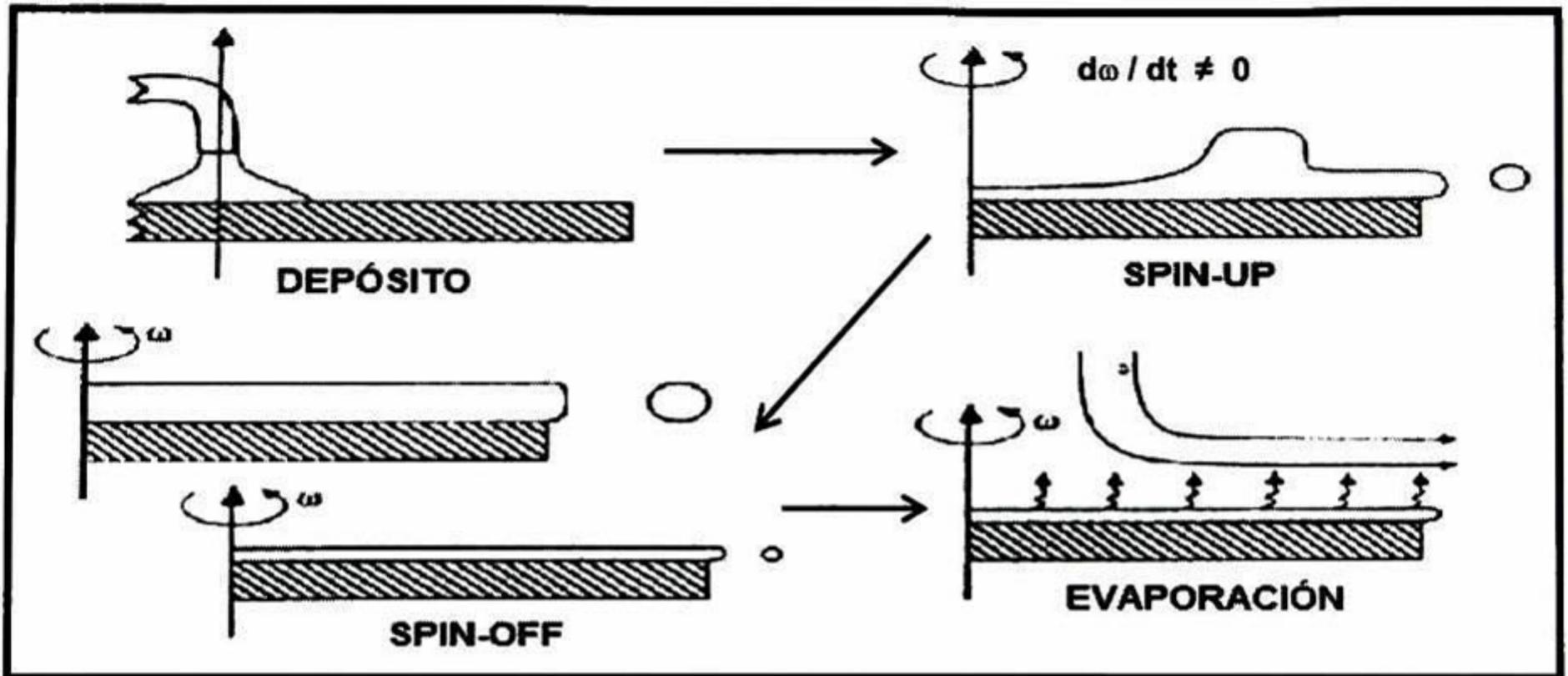


Figura 3.7. Etapas del proceso spin-coating

El espesor de una película inicialmente uniforme durante el spin-off se describe por la ec. (5), donde h_0 es el espesor inicial, t es el tiempo y ω la velocidad angular; ρ y ω se suponen constantes. Las películas que no son inicialmente uniformes, tienden a alcanzar este espesor uniforme a tiempos mayores.

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad \text{Ec. (5)}$$

Cuando la películas se hizo muy delgada y viscosa, el espesor sigue disminuyendo, pero controlado ahora por la evaporación. La rotación del sustrato con velocidad

constante hace que la evaporación del solvente, y por ende el espesor, sea muy uniforme.^[29]

3.2. Óxidos Semiconductores Utilizados en este Trabajo.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para su uso como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.^[30]

Los semiconductores utilizados en este trabajo, se describen por separado a continuación:

3.2.1. Dióxido de Titanio (TiO_2).

El TiO_2 se encuentra en la naturaleza, con una estructura tetragonal, en sus fases rutilo y anatasa; y con una estructura ortorrómbica para la fase brookita.^[31] El rutilo y la anatasa se fabrican industrialmente; y son muy usados como pigmento.^[32] El TiO_2 , tiene como características más notables su estabilidad química, su comportamiento biológicamente inerte y su baja toxicidad. Por su estabilidad química en presencia de luz ultravioleta, la fase anatasa es la más utilizada en la FH.

La Figura 3.8(a) y 3.8(b) muestra las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo, respectivamente.^[33] Estas contienen átomos de titanio hexacoordinados mientras que los átomos de oxígeno están tricoordinados.

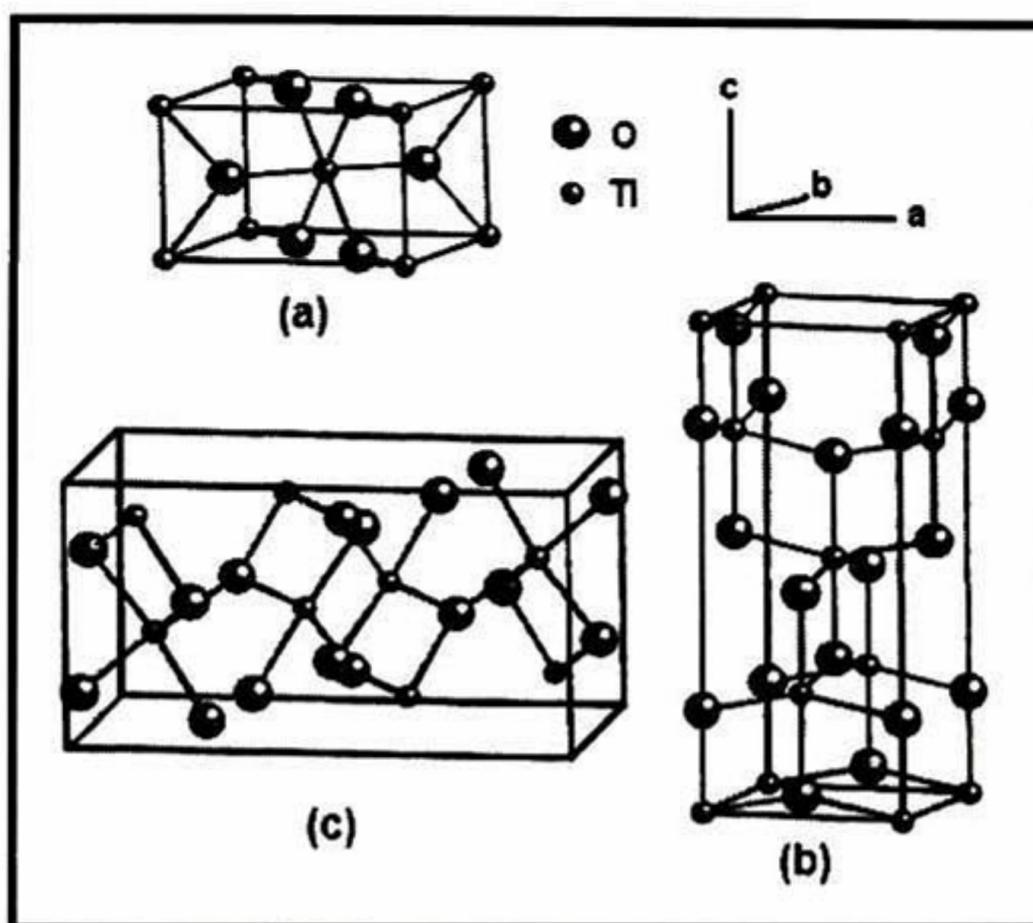


Figura 3.8. Estructuras cristalinas del TiO₂. (a) Rutilo, (b) Anatasa y (c) Brookita.

El TiO₂ es un material semiconductor con un E_g de 3.2 y 3.22 eV para la estructura anatasa^[34] y rutilo^[35], respectivamente. Cuando el TiO₂ se utiliza como fotocatalizador, es posible utilizar alrededor del 5% del total de la energía emitida por el sol. De esta manera resulta económico utilizar este material en un proceso fotocatalítico para degradar contaminantes orgánicos e inorgánicos a gran escala que se encuentran presentes en el agua, el aire y suelos.^[11-16]

Debido a su baja conductividad eléctrica (σ), se usa como aislante, además la σ es muy sensible a los entornos gaseosos, por lo que puede usarse como sensor de gases, como por ejemplo, el oxígeno. También presenta un alto índice de refracción y por su baja absorción de luz visible, se utiliza como pigmento en pinturas, plásticos y papeles.

3.2.2. Óxido de Cadmio (CdO).

El CdO o monóxido de cadmio puede variar su color de amarillo verdoso, pasando por el pardo, hasta el negro, dependiendo de la atmósfera y valor de temperatura de tratamiento. Este compuesto presenta la estructura cristalina cúbica, del tipo NaCl, ^[36] mostrada en la Figura 3.9.

El CdO es un material semiconductor que tiene un E_g directo e indirecto de 2.6 y 2.06 eV respectivamente.^[37] Por si solo, no es muy buen fotocatalizador, para degradar contaminantes; debido a que es fuertemente atacado por ácidos y oxidantes. En PDs el CdO presenta muy baja resistividad (ρ), entre 10^{-3} y 10^{-4} Ω -cm (independiente de la técnica de preparación) y también una alta transmisión óptica, mayor al 80%.



Figura 3.9. Estructura cúbica del CdO.

Por su buenas propiedades como ventana óptica, baja resistividad y su tipo de conductividad "n", las PD de CdO son usadas en muchas aplicaciones tecnológicas, tales como en ventanas inteligentes^[38], fototransistores, fotodiodos, electrodos transparentes^[39], sensores de gas^[40], entre otras.

3.2.3. Óxido de Zinc (ZnO).

El ZnO es un semiconductor de la familia II-VI. La diferencia de electronegatividades entre el Zn y el O, hace que el carácter de su enlace sea fuertemente iónico.^[41,42] Esto crea una repulsión entre sus nubes electrónicas, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal, tipo wurzita. En esta estructura las repulsiones son las más bajas, ya que los átomos se encuentran mas alejados entre sí. El ZnO tipo wurzita se muestra en la Figura 3.10. Sin embargo, el ZnO tiene otra fase de tipo zincblenda (ordenamiento cúbico). En PD, la estructura más común del ZnO, es la hexagonal.

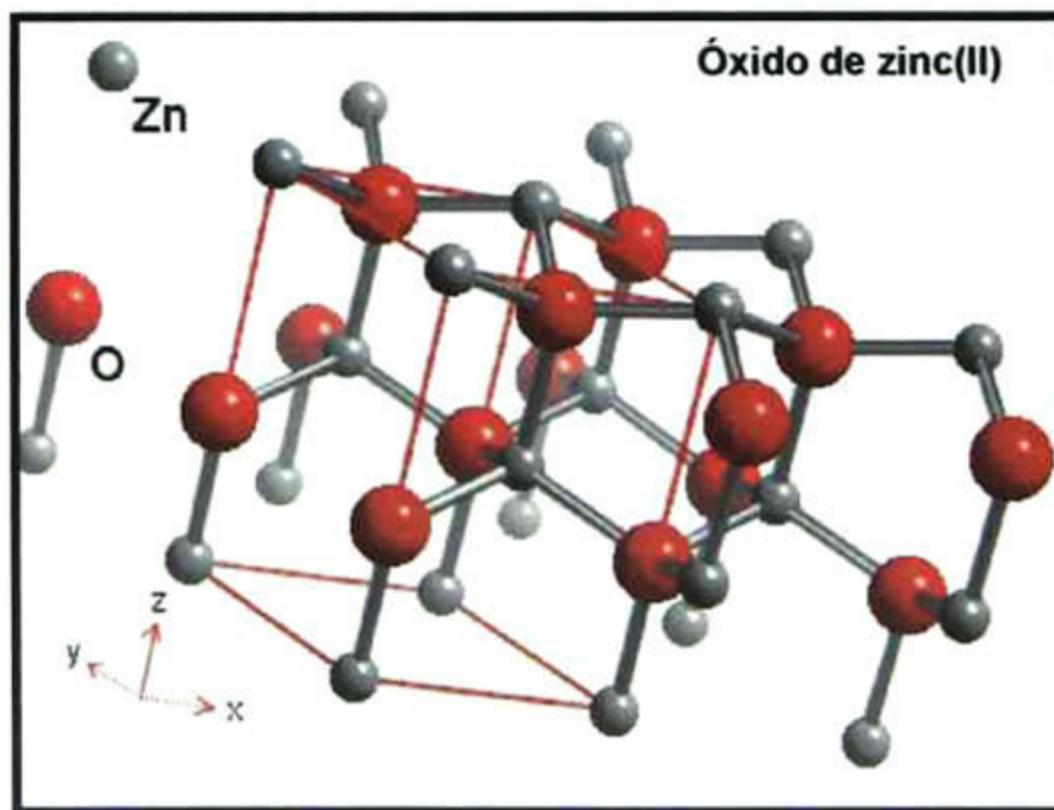


Figura 3.10. Estructura cristalina del ZnO, del tipo wurzita.

Tiene buenas propiedades eléctricas y ópticas, como su baja ρ ($\sim 10^{-2} \Omega\text{-cm}$) y alta transmisión óptica, mayor al 85%. En su fase hexagonal, el ZnO tiene un E_g directo de 3.3 eV^[43] En PDs es un compuesto no estequiométrico, comúnmente policristalino, con una conductividad tipo "n" Además presenta una gran estabilidad química.

Se usa en sensores luminiscentes, fotoconductores, y es una ventana ideal en celdas solares^[44] Como fotocatalizador es muy bueno para la degradación de colorantes.^[20,21]

3.2.4. Titanato de Zinc (Zn_2TiO_4).

El sistema $ZnO-TiO_2$, es muy complejo, debido a que existen varias fases cristalinas involucradas, como se muestra en el diagrama de fases^[45] de la Figura 3.11. Dulin y Rase^[46] estudiaron este sistema, encontrando que a $945^\circ C$ la fase más estable era el $ZnTiO_3$, pero al aumentar la temperatura se descomponía en Zn_2TiO_4 y TiO_2 . Ellos también determinaron el punto de fusión del Zn_2TiO_4 en $1549^\circ C$. Un tercer compuesto, el $Zn_2Ti_3O_8$, fue preparado y caracterizado por Bartram y Slepetyts.^[47] Yamaguchi y colaboradores^[48] hicieron un estudio de análisis térmico detallado y encontraron que el $Zn_2Ti_3O_8$ se transformaba en $ZnTiO_3$ a los $700^\circ C$, y este que a su vez se transformaba en Zn_2TiO_4 a los $965^\circ C$.

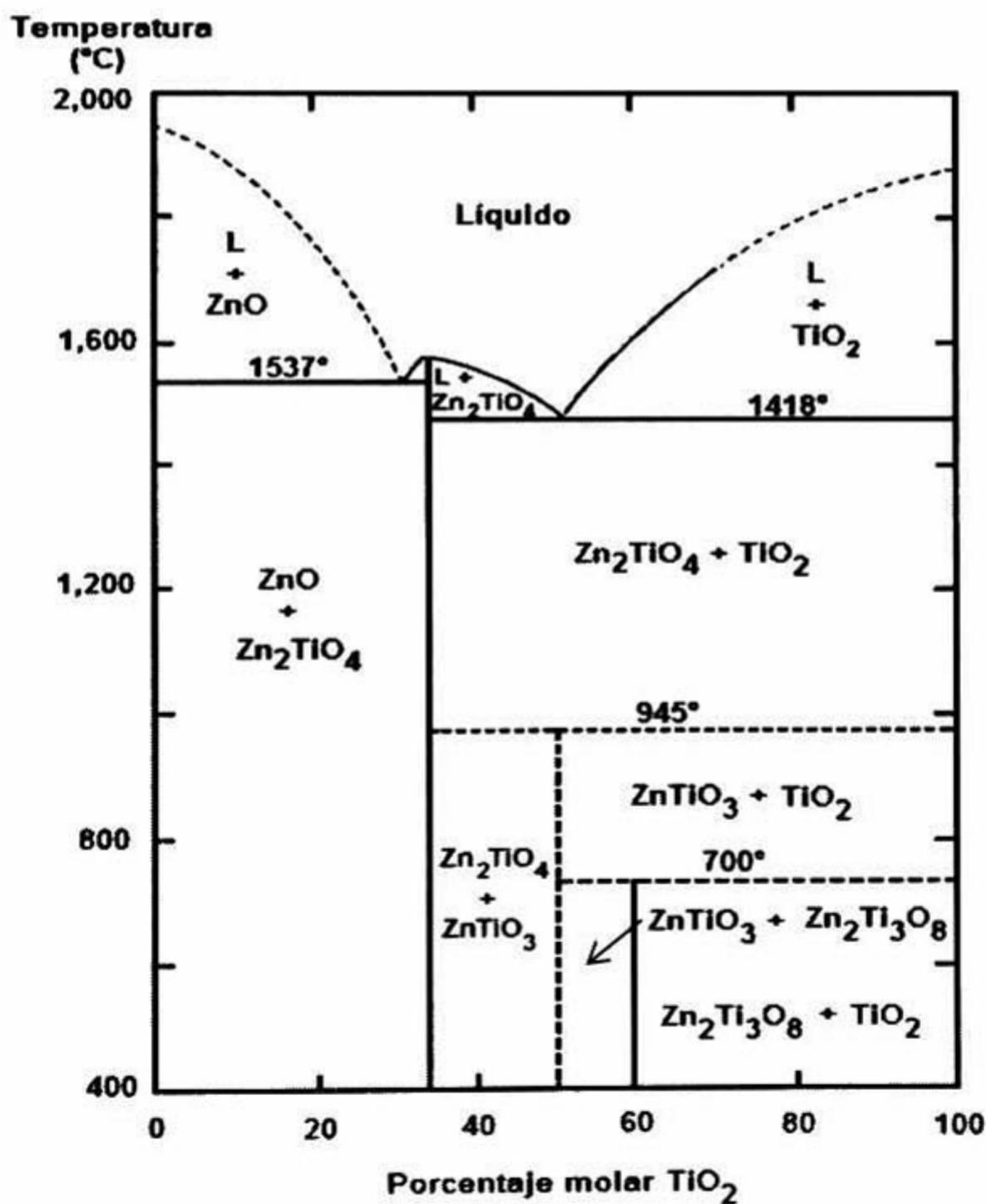


Figura 3.11. Diagrama de fases del sistema $ZnO-TiO_2$.

La fase cristalina del Zn_2TiO_4 es cúbica. Se sabe que es un buen aislante eléctrico, sin embargo existe muy poca literatura acerca de este compuesto, por lo que muchas de sus propiedades físicas aún no se han determinado.

Ha sido ampliamente usado en la industria química como catalizador y pigmento, también ha sido usado como compuesto en soluciones sólidas en material dieléctrico^[49] Como material adsorbente de sulfuros, provenientes de un flujo de H_2S a alta presión y temperatura, dentro de un reactor de cama fluidizada.^[50] También se ha usado en la deshidrogenación de alcanos^[51,52] y la reducción de NO y CO.^[53]

3.2.5. Titanato de Cadmio ($CdTiO_3$).

El $CdTiO_3$ pertenece a la familia de los titanatos del tipo, $MTiO_3$ (donde $M = Pb, Cd, Ba, Sr, Fe, Zn, Cu, Cr$). Según la literatura, cristaliza en la fase hexagonal del tipo ilmenita, a temperaturas por debajo de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y en la fase ortorrómbica distorsionada del tipo perovskita por arriba de los $1050\text{ }^\circ\text{C}$.^[54] Ambas fases son mostradas en la Figura 3.12.

Actualmente, son pocos los estudios que se han hecho en torno a este compuesto, sin embargo se ha determinado que la fase perovskita tiene propiedades ferroeléctricas.^[55] De resultados experimentales con PDs de este material se ha encontrado que la fase ilmenita tiene propiedades fotocatalíticas. Para esta fase la E_g (a temperatura ambiente), determinada de medidas de fotoacústica, es de 3.56 eV .^[56] Por otra parte Yakubovskii y col. determinaron un E_g de 3.35 eV para un cristal de perovskita.^[57]

Algunas aplicaciones del $CdTiO_3$ son como electrodos sólidos combustibles, barreras metal-aire, sensores de gas^[58] (en la detección de NO_2), en microelectrónica^[59], como catalizador de alto desempeño para la oxidación completa de hidrocarburos o la reducción de CO y NO^[60], en fibras ópticas^[61], etc.

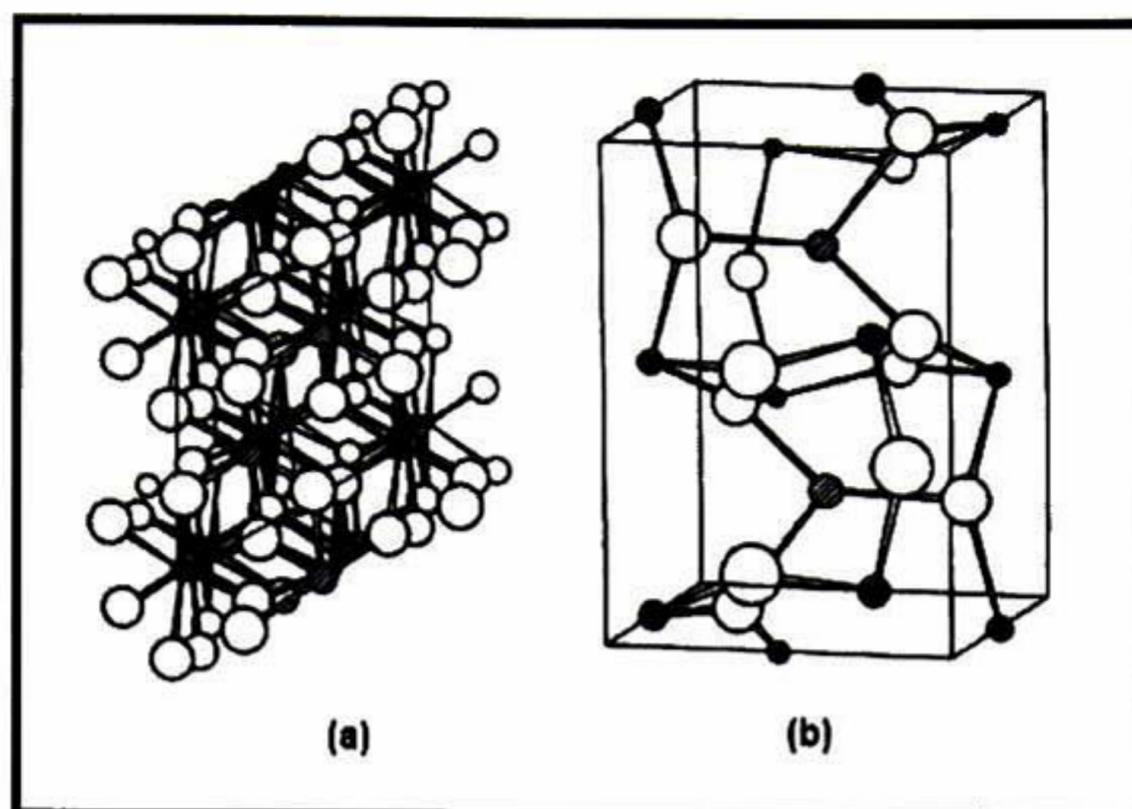


Figura 3.12. Estructuras cristalinas del CdTiO_3 (a) Ilmenita y (b) Perovskita.

3.3. Fotocatálisis Heterogénea.

La FH es una de las TAOs mas usada en la actualidad, la cual fue desarrollada por primera vez a principios de los 70's por Fujishima y Honda.^[62] En esta tecnología, usada en este trabajo de tesis, interviene: un catalizador semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la suficiente energía (de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de luz) y el medio en que se lleva a cabo puede ser gaseoso o líquido.

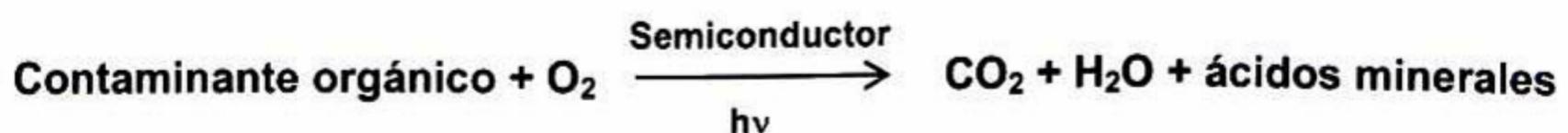
El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores^[63-65], quienes definieron las TAOs como tecnologías que involucran la generación y uso de especies muy reactivas, principalmente el radical OH^\bullet (hidroxilo). Esta especie en particular, posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar de 10^6 a 10^{12} veces más rápido que oxidantes como el ozono (O_3).

Algunas de las ventajas que tienen las TAOs sobre los procesos utilizados convencionalmente, se citan a continuación: no solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre de aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente; generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante. Los procesos convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica; usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un tratamiento y/o proceso de disposición; sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración; no se forman subproductos, y si lo hacen es en bajas concentraciones; generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada y eliminan efectos sobre la salud, de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Estas tecnologías son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un refinamiento de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La FH tiene muchas aplicaciones, la mayoría de ellas enfocadas a procesos amigables con el medio ambiente, como lo es la degradación fotocatalítica de contaminantes, siendo estos de diversos tipos, como plaguicidas, detergentes, metales pesados, residuos tóxicos, peligrosos y en ocasiones biológicos infecciosos.

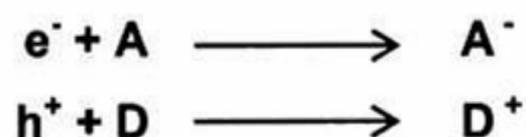
La FH permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos persistentes en el agua o en el aire. En la interfase semiconductor- medio (acuoso ó gaseoso) se lleva al cabo reacciones redox en la superficie del catalizador (semiconductor) iniciándose así la generación de especies reactivas. La reacción global de la FH es:



El proceso fotocatalítico inicia, generando pares electrón-hueco (e^-h^+) en los granos cristalinos del semiconductor. Cuando un fotón con energía $h\nu \geq E_g$ incide sobre el grano semiconductor, el fotón promueve un e^- de la BV hacia la BC dejando un h^+ en la primera, representado en la siguiente reacción. La absorción del fotón, puede ser por una transición directa o indirecta.



Tal como se muestra en la Figura 3.13, los e^- que llegan a la BC pueden desplazarse a través de la red del semiconductor; de igual manera lo hacen los h^+ que son dejados en la BV. Los e^- y los h^+ fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, el e^- y el h^+ pueden emigrar por separado, a la superficie del grano cristalino del semiconductor y reaccionar, por la transferencia de carga eléctrica a las especies adsorbidas en la superficie del grano (ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente). Los e^- reducen a una especie aceptora de electrones (A, generalmente O_2), adsorbido en la superficie del semiconductor tal como lo muestra la figura para la ruta "a". Al mismo tiempo los h^+ pueden oxidar a la especie donadora de electrones (D, generalmente OH^-), adsorbida en la superficie del semiconductor tal como lo muestra la ruta "b". Las reacciones que se llevan a cabo son:



Por lo tanto, al reducirse la especie A forma un radical A^- , mientras que la oxidación de la especie D genera un radical D^+ . Estos radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con moléculas de contaminantes orgánicos adsorbidas en el semiconductor, para degradarlas hasta su completa mineralización.

Por otro lado, el proceso de transferencia electrónica superficial debe competir con el de recombinación de los pares e^-h^+ . La recombinación puede ocurrir tanto en el volumen del semiconductor (ruta c) como en la superficie del mismo (ruta d), y va

acompañada de disipación de energía. Es importante mencionar que los pares e^-h^+ que se recombinan, no contribuyen al proceso fotocatalítico, ya que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), dando como resultado la poca generación de especies reactivas (las cuales reaccionan con las moléculas de contaminante).

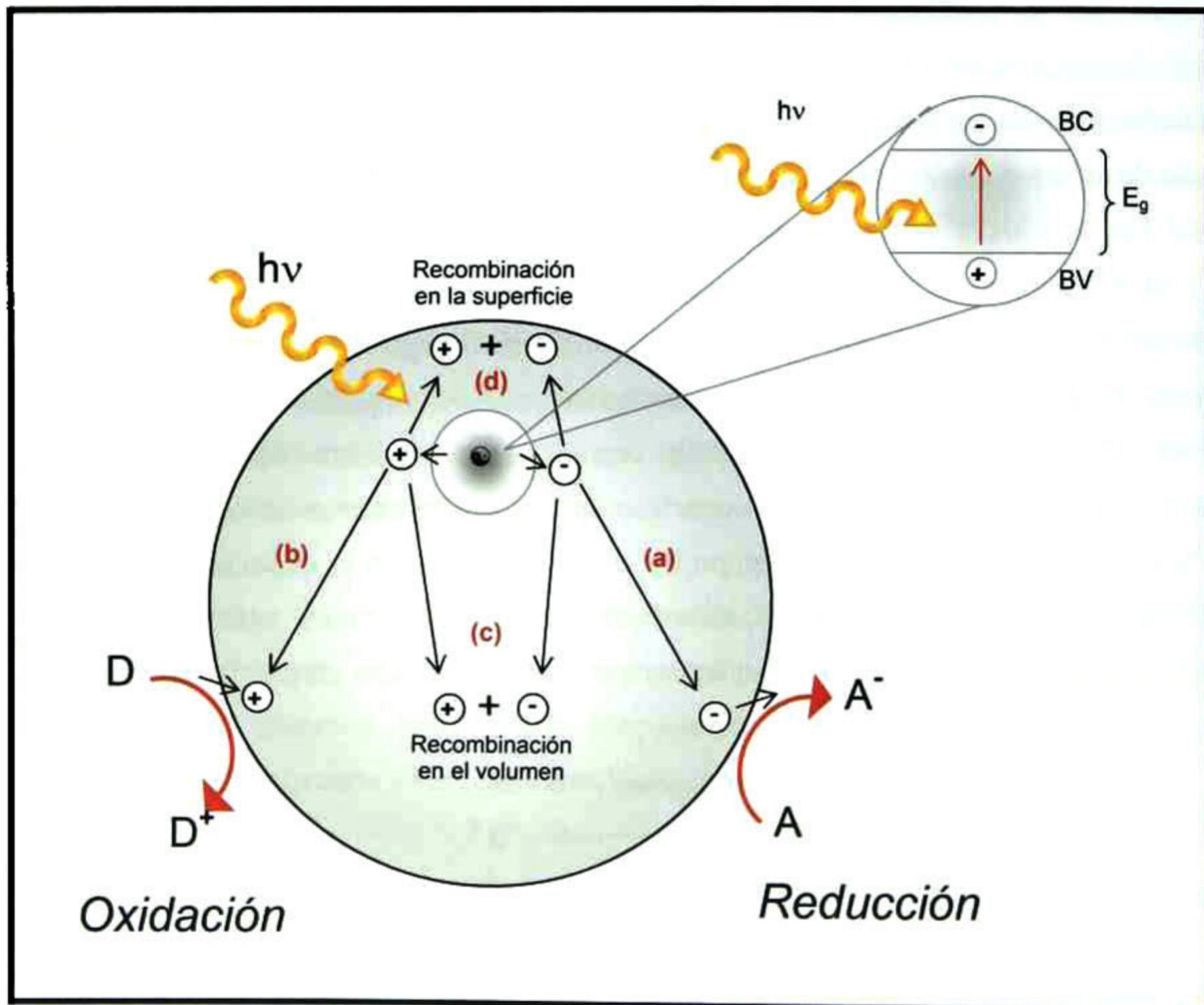


Figura 3.13. Esquema de los procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito, esto bajo iluminación.

3.3.1. Estrategias para Mejorar la Eficiencia del Proceso Fotocatalítico.

Como ya se mencionó, la recombinación en el volumen y/o en la superficie del grano de semiconductor perjudica la eficiencia en el proceso fotocatalítico. Por lo anterior, se han desarrollado algunas estrategias para disminuir la recombinación y/o incrementar la concentración de pares e^-h^+ ; las cuales se explican a continuación:

i) *La modificación del semiconductor.* Esto consiste en la introducción de impurezas en la estructura cristalina del semiconductor. Estas impurezas, cambian principalmente propiedades ópticas aumentando así el proceso fotocatalítico.

En la Figura 3.14 se muestra el ejemplo del TiO_2 puro (a), el cual ha sido impurificado con Cromo, por la técnica de implantación de iones. Todos los espectros de absorbancia se encuentran montados sobre el espectro de emisión solar. Al aumentar la concentración de Cr (b), (c) y (d) el borde de absorción se corre a mayores longitudes de onda (menores energías) por lo que hay un mejor aprovechamiento de los fotones incidentes; aumentando así la concentración de los pares e^-h^+ .^[66]

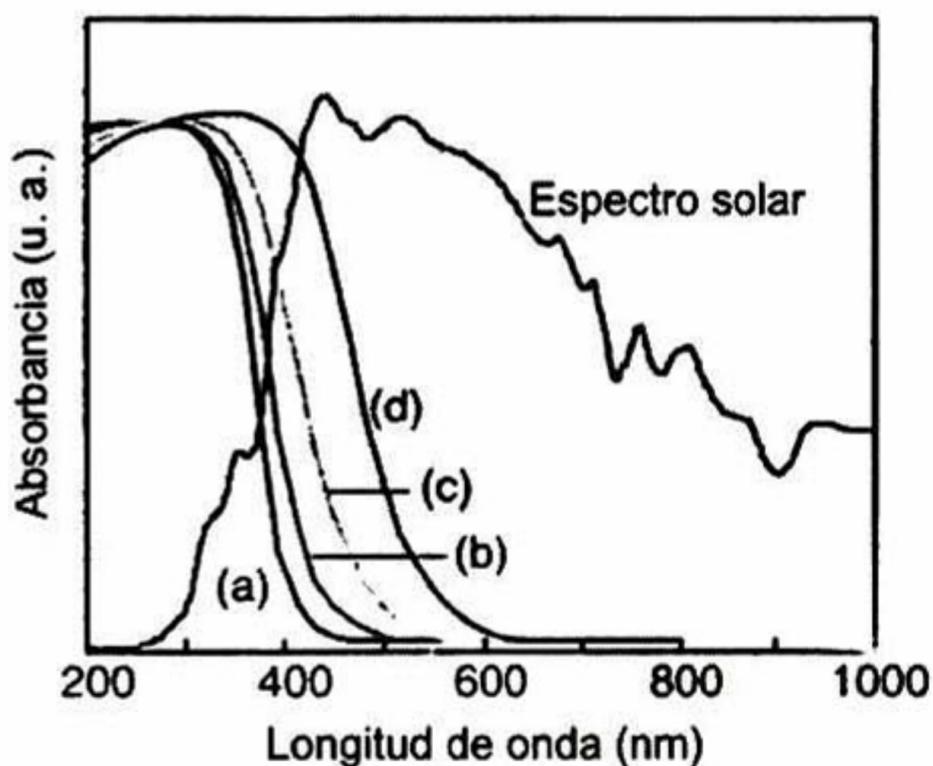


Figura 3.14. Espectros de absorbancia del TiO_2 puro (a), iones de Cr implantados en el TiO_2 (b-d) y el espectro solar.

Otros iones metálicos así como algunas moléculas orgánicas, han sido utilizados para la impurificación de semiconductores.^[66]

ii) *Sistemas de semiconductores acoplados.* En este caso el catalizador esta formado de por lo menos dos compuestos semiconductores, también conocidos como compuestos multicomponentes. Cada compuesto, debe tener una afinidad electrónica y un valor de E_g diferente; de tal manera que al fusionarse pueda dar lugar a un diagrama de bandas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.15.

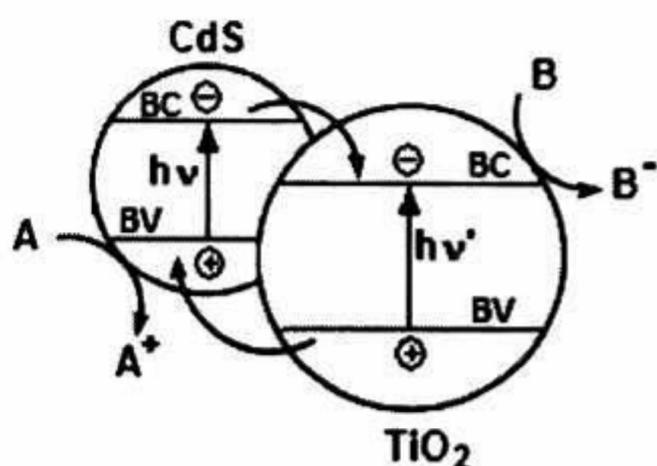


Figura 3.15. Diagrama de bandas de el sistema acoplado CdS-TiO₂.

El círculo pequeño representa un grano cristalino de CdS mientras que el círculo grande un grano de TiO₂. Al iluminar este sistema con luz lo

suficientemente energética, los fotones incidentes son absorbidos, comenzando la generación de pares e^-h^+ . Debido a que la BC del TiO₂ se encuentra energéticamente por debajo de la del CdS, los electrones fotogenerados en el CdS, son arrastrados hacia el TiO₂; mientras que los huecos del TiO₂ son arrastrados hacia la BV del CdS. Por lo tanto, se crea una separación espacial de las cargas, reduciéndose así la recombinación de los pares e^-h^+ generados, esto se ve reflejado en aumento en la eficiencia del proceso fotocatalítico.

iii) *El uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos.* Como se muestra en la configuración mostrada en la Figura 3.16, se lleva al cabo una separación de las cargas fotogeneradas (e^- y h^+) mediante la aplicación de un potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo (generalmente, una película de semiconductor soportado en un conductor). De esta manera se extraen los electrones del semiconductor y se dejan los huecos, por lo que se aumenta el tiempo de vida de los pares e^-h^+ fotogenerados.

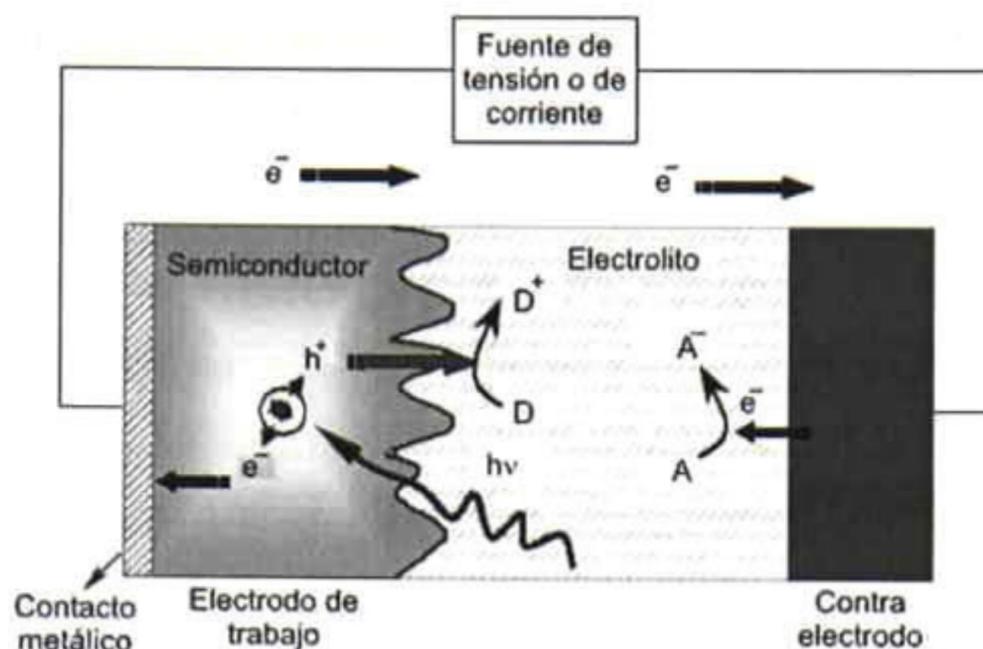


Figura 3.16. Diagrama de FH, con aplicación de un potencial eléctrico.

Con la modificación del material, estrategia i), se logra absorber un mayor número de fotones, por lo que la generación de pares e^-h^+ también aumenta. Para las estrategias ii) y iii), obtenemos una separación espacial de las cargas generadas, disminuyendo así la recombinación de los pares e^-h^+ . En este trabajo, la estrategia usada para el mejoramiento del proceso fotocatalítico, fue la ii) ya que se obtuvieron películas de óxidos multicomponentes.

3.3.2. Semiconductores Utilizados como Fotocatalizadores y sus Aplicaciones.

Debido a la contaminación la legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados en aire y agua. Los compuestos orgánicos volátiles pueden actuar como contaminantes químicos y representar un riesgo ambiental para la salud pública. Estas sustancias pueden ser destruidas químicamente (mineralizadas), o tratadas por métodos convencionales como la adsorción, incineración o condensación. Sin embargo la FH aplicada en

contaminantes en fase gaseosa se ha venido usando en los últimos 20 años como una alternativa que puede superar a los métodos convencionales con un amplio margen.

Las aplicaciones potenciales de la FH pueden llegar a ser muy versátiles, como por ejemplo, en contaminantes en fase gaseosa se puede implementar en el tratamiento del aire en el interior de los edificios (gubernamentales, oficinas, etc), que aún cuando contienen bajos niveles de contaminantes, tienen consecuencias graves para la salud de las personas.^[67] Pichat y colaboradores^[68] y Peral y colaboradores^[69,70] así como Sánchez y colaboradores^[71,72] han trabajado ampliamente en esta dirección La oxidación de la materia orgánica, por medio de la FH la cual es utilizada para la desinfección de aire contaminado por microorganismos. Estudios realizados por Horie y colaboradores^[73], se basaron en esta técnica para estudiar la velocidad de esterilización fotocatalítica de la bacteria E. coli, la cual es dañina para la salud. Dentro de la industria, puede ser usada como un tratamiento secundario, después de un tratamiento previo de los efluentes gaseosos concentrados.

Debido a las legislaciones ambientales, se ha incrementado el número de industrias que cuentan con plantas de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, éstas inevitablemente emiten olores, los cuales son molestos para la población que se encuentra a su alrededor; los olores son causados por bajas concentraciones de compuestos que contienen azufre, tales como mercaptanos, sulfuros orgánicos, disulfuros y ácido sulfhídrico, y compuestos nitrogenados como aminas y piridinas. Por medio de la FH es posible oxidar estos compuestos, para la desodorización de los efluentes.

Otra aplicación pasiva de la FH, es la que ya se encuentra implementada en Japón. Son los materiales autolimpiables, como ventanas y baldosas recubiertas con TiO_2 , utilizadas en túneles con circulación de vehículos, baños, etc. Se presentan buenos resultados en la eliminación de manchas de grasa sobre vidrios recubiertos con PDs de TiO_2 , eliminación de capas de ácidos esteárico y palmítico depositados en la misma

clase de material, así como en el humo y olores del tabaco. Técnica con la que se podrían conservar monumentos, elementos de arquitectura, etc.

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante la FH con TiO_2 como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la FH, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes.^[74] Además la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental^[75,76] al proceso, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La mayor aplicación de la FH en fase acuosa, es en el tratamiento de aguas residuales, las cuales contienen compuestos orgánicos difíciles de degradar por los métodos convencionales como por ejemplo los fenoles, los cuales son muy tóxicos y producen un sabor desagradable en el agua, incluso a muy bajas concentraciones (1-10 mg/L). La concentración máxima de fenoles en plantas de tratamiento biológico no debe de superar el 1 a 2 mg/L. Otro ejemplo son los compuestos orgánicos clorados que pertenecen a los llamados compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Un gran porcentaje del transporte internacional de productos químicos se realiza por mar y, normalmente, existen multitud de tanques portuarios para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos básicos para la industria química. Estos depósitos portuarios deben de ser limpiados periódicamente o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente de la que contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza generan grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos que podrían ser tratados mediante la FH solar. La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Así los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas que pueden ser tratadas por la FH.

Por medio FH es posible la reducción de iones metálicos disueltos en aguas residuales, para la remoción de estos hasta llegar a la metalización total. Una aplicación interesante es la reducción del Cr(VI) (éste es tóxico para la salud de los organismos) a Cr(III). También la degradación de cianuros, plaguicidas, pesticidas, entre otros. De todo lo anteriormente expuesto es claro que mediante la FH es posible tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales.

Por otra parte, en los últimos años se ha incrementado el interés por la investigación de otros catalizadores, diferentes al TiO_2 . Algunos ejemplos de la literatura se mencionan a continuación. El ZnO se ha utilizado para degradar colorantes textiles^[17] y efluentes provenientes del blanqueo de la celulosa.^[77] Se han usado polioxometalatos microporosos sobre dióxido de silicio (SiO_2) para la degradación de pesticidas^[23]. Existen también trabajos en los que se describe el uso de catalizadores introducidos en cavidades de zeolitas, como por ejemplo, se encuentran los óxidos de Ti, V, Cr^[24], además de los iones de Cu(I) y Ag(I)^[78], esto se hizo para descomponer el NO en N_2 y O_2 , bajo la presencia de luz. Las ftalocianinas de Cu mezcladas con zeolitas (1:1 en peso) también han demostrado ser eficientes catalizadores para la degradación de n-hexadecano y petróleo.^[79] También se ha trabajado con el WO_3 impurificado con Nb_2O_5 para la degradación de colorantes.^[25]

3.4. Técnicas de Caracterización.

Existen varias técnicas de caracterización para el estudio de las PDs que nos permiten conocer sus propiedades físicas y químicas. Algunas de estas técnicas proporcionan información cualitativa y/o cuantitativa sobre las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y estructurales de los materiales, entre otras. Para nuestro trabajo en particular las técnicas usadas, para el estudio de las PDs fueron UV-Vis, DRX y AFM. Las técnicas de caracterización mencionadas se describen a continuación.

3.4.1. Caracterización UV-Vis.

La espectrofotometría es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas. Se caracteriza por su precisión, sensibilidad y su aplicabilidad a moléculas de distinta naturaleza (contaminantes, biomoléculas, etc.) y estado de agregación (sólido, líquido, gas). Los fundamentos físico-químicos de la espectrofotometría son relativamente sencillos. Cuando una molécula absorbe un fotón, su energía aumenta en $E_{foton} = h\nu = hc/\lambda$, (donde c es la velocidad de la luz, ν y λ son la frecuencia y la longitud de onda del fotón, respectivamente y h es la constante de Plank) y se dice que la molécula ha pasado a un estado excitado (Figura 3.17). Si una molécula emite un fotón, su energía disminuye en un valor igual a la energía del fotón. Cuando la energía de los fotones se localiza en la región UV-Vis, éstos son absorbidos por los electrones que se encuentran en la BV hacia la BC, si el material es un semiconductor, mientras que en el caso de moléculas en un líquido, los electrones son promovidos a estados permitidos de mayor energía.

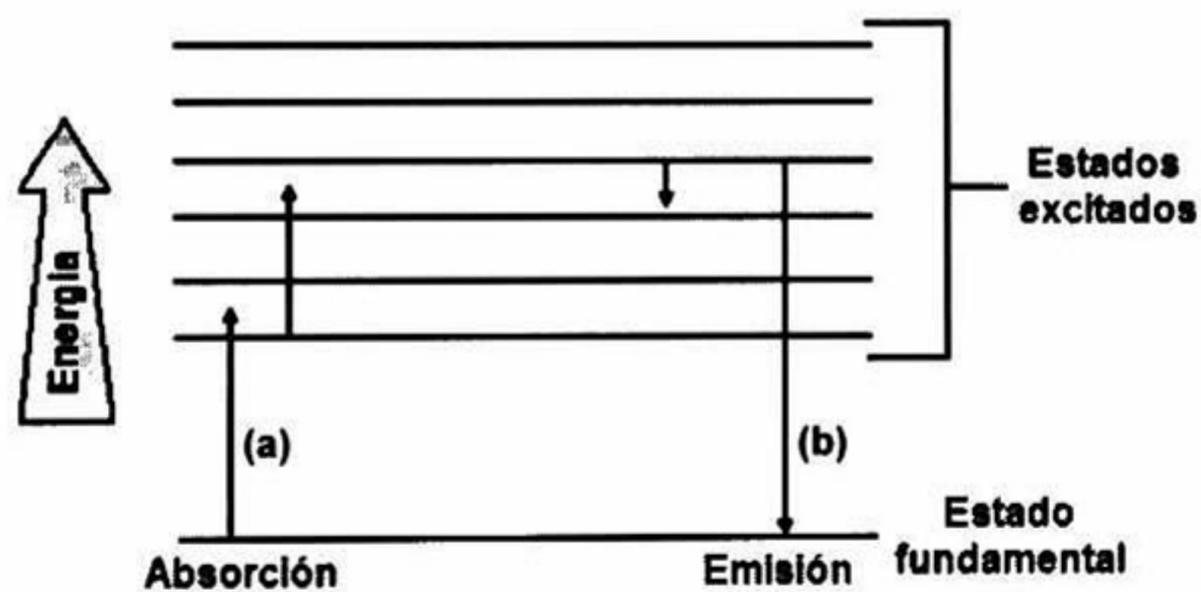


Figura 3.17. Esquema de los estados electrónicos de una molécula cuando (a) absorbe luz y (b) emite luz.

Cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La potencia radiante, P , es la energía por segundo y por unidad de área del haz. En la Figura 3.18 se ilustra un arreglo esquemático de un sistema de espectrometría UV-Vis.

La luz se hace pasar a través de un monocromador (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar "una longitud de onda". La luz de una sola longitud de onda se llama monocromática, o sea, de "un color". La luz monocromática, con una potencia radiante P_0 , incide en una muestra de espesor l . La potencia radiante del haz que emerge por el lado opuesto de la muestra es P . Cuando la muestra absorbe algo de luz, $P \leq P_0$.

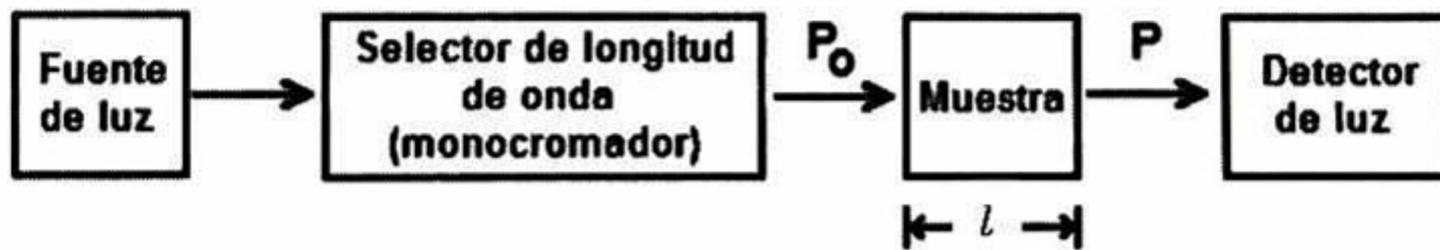


Figura 3.18. Diagrama esquemático de una medida espectrofotométrica de haz simple.

La transmitancia, T , se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. (7)}$$

Por tanto, T puede valer de 0 a 1. El porcentaje de transmitancia es simplemente 100 veces T y puede variar de 0 a 100%. La absorbancia se define como:

$$A = \log_{10} \left(\frac{P_0}{P} \right) = -\log T \quad \text{Ec. (8)}$$

a la absorbancia a veces también se llamaba densidad óptica.

La *ley de Lambert - Beer*, afirma que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie adsorbente. La fracción de luz que pasa a través de una

muestra (transmitancia) se relaciona logarítmicamente, no linealmente, con la concentración de la muestra.

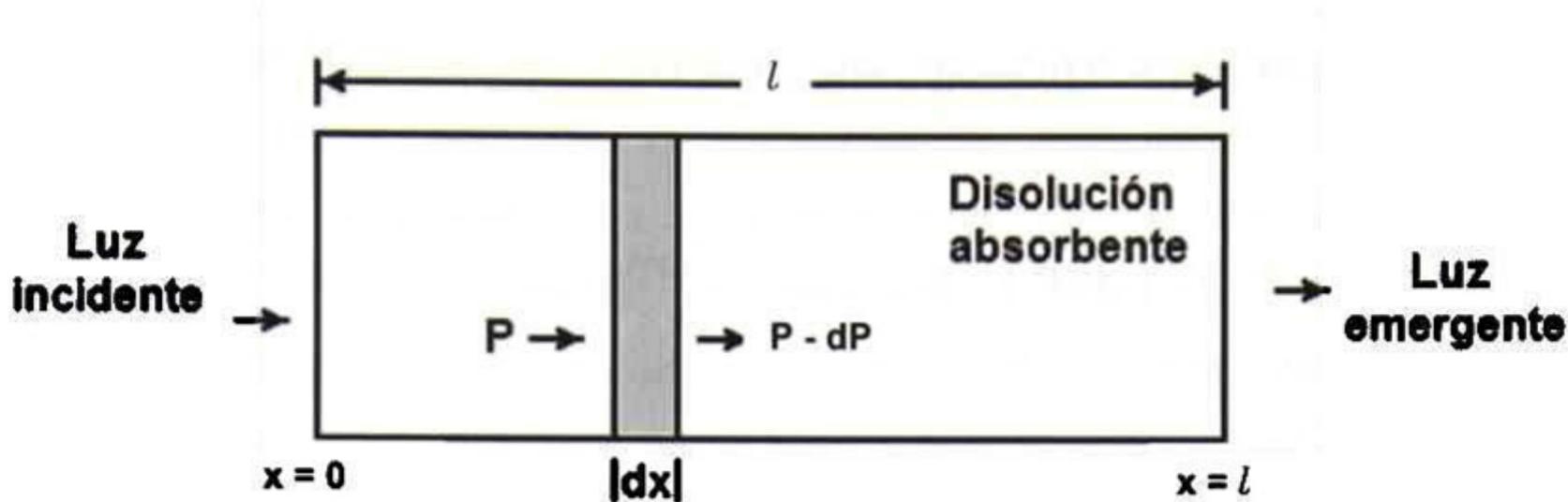


Figura 3.19. Diagrama de absorción de luz, a través de una solución absorbente.

Imaginemos (ver Figura 3.19) que una luz de potencia radiante P pasa a través de una capa infinitesimal de la disolución, de espesor dx . La disminución de la potencia (dP) es proporcional a la potencia incidente (P), a la concentración de la especie adsorbente, c , y al espesor de la disolución (dx):

$$dP = -\beta \cdot P \cdot c \cdot dx \quad \text{Ec. (9)}$$

donde β es una constante de proporcionalidad, y el signo menos significa que P disminuye al aumentar x . La explicación de por qué la disminución de la potencia es proporcional a la potencia incidente, se puede comprender con un ejemplo numérico. Si de 1000 fotones que inciden en una capa fina de disolución se absorbe uno, es de esperar también que se absorban dos de cada 2000 fotones incidentes. La disminución de fotones es proporcional al flujo de fotones.

La ec. (9) se puede reordenar e integrar para hallar una expresión de P .

$$-\frac{dP}{P} = \beta \cdot c \cdot dx \Rightarrow -\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \beta \cdot c \int_0^l dx \quad \text{Ec. (10)}$$

Los límites de integración son $P = P_0$ para $x = 0$, y $P = P$ para $x = l$,

$$-\ln P - (-\ln P_0) = \beta \cdot c \cdot l \Rightarrow \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta \cdot c \cdot l \quad \text{Ec. (11)}$$

Finalmente, convirtiendo los logaritmos neperianos en decimales y usando la relación $\ln z = (\ln 10)(\log z)$, se obtiene la Ley de Beer.

$$\underbrace{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)}_{\text{Absorbancia}} = \underbrace{\left(\frac{\beta}{\ln 10}\right)}_{\text{Constante}=\varepsilon} \cdot c \cdot l \Rightarrow A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Ec. (12)}$$

La absorbancia es adimensional, pero algunos escriben "unidades de absorbancia" después de la absorbancia. La concentración de la muestra c , normalmente viene dada en unidades de mol/lit (M). El paso óptico, l , normalmente se expresa en centímetros.

La cantidad ε se llama absortividad molar (o coeficiente de absorción) y tiene unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y así el producto εc es adimensional. La ε es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada.

La relación logarítmica de P_0/P aumenta con la concentración, porque para cada porción infinitesimal del volumen total, la disminución de potencia es proporcional a la potencia que incide sobre esa sección. Cuando a luz atraviesa la muestra, la pérdida de potencia disminuye en cada nueva capa, porque también disminuye la magnitud de la potencia incidente que llega a esa capa. La absortividad molar puede valer desde 0 (si la probabilidad de absorción del fotón es 0) hasta aproximadamente $10^5 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (cuando la probabilidad del fotón se acerca a 1). Esta ley se aplica a la radiación

monocromática y es válida exactamente para disoluciones diluidas ($\leq 0,01$ M) de la mayoría de las sustancias.

En disoluciones concentradas, las moléculas de soluto interaccionan entre sí debido a su proximidad. Cuando las moléculas del soluto se acercan unas a otras, sus propiedades (entre las que se encuentra la absorptividad molar) cambian. A concentraciones muy altas, los solutos se convierten prácticamente en disolvente. Las propiedades de una molécula no son exactamente las mismas en diferentes disolventes. Los solutos de una disolución que no absorben también pueden interaccionar con las especies absorbentes y alterar la absorptividad.

Si la molécula absorbente participa en un equilibrio químico que depende de la concentración, la absorptividad cambia con la concentración.

3.4.2. Difracción de Rayos X

Desde hace mucho tiempo se ha recurrido a la DRX, para la identificación de nuevos materiales. Entre la información que podemos obtener por medio de esta técnica, se encuentra la estructura cristalina del material, el tamaño de grano, las orientaciones preferenciales en PDs, las cantidades de cada fase en una mezcla de polvos, esfuerzos, defectos estructurales, etc.

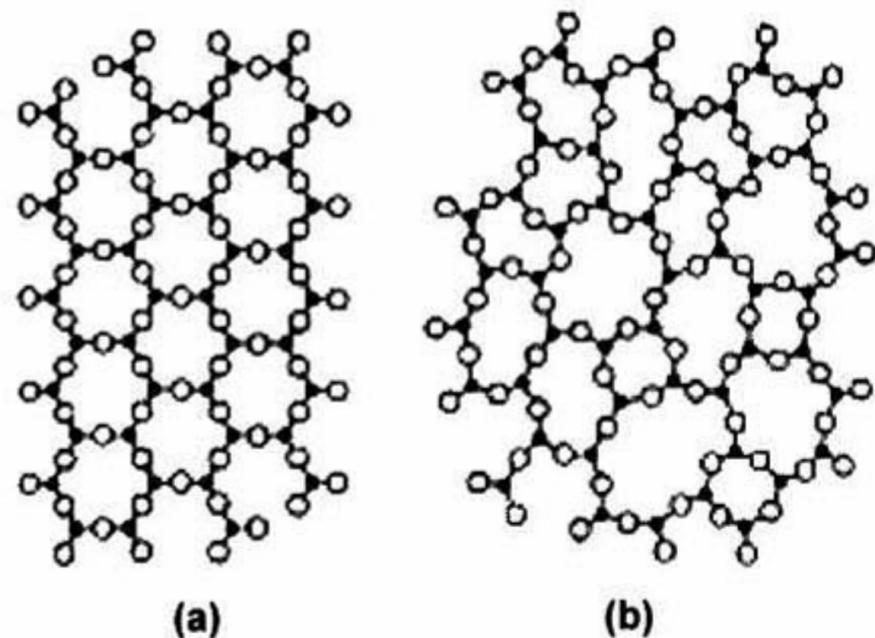


Figura 3.20. SiO₂ (a) cristalino y (b) amorfo.

Los materiales en estado sólido se clasifican en cristalinos, amorfos. En los cristalinos, los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos, formando estructuras tridimensionales periódicas, mientras que en los amorfos no existe

ordenamiento periódico alguno. En la Figura 3.20 se muestra la estructura del SiO₂, el cual puede presentar una estructura cristalina (a) o amorfa (b); según sea el método de enfriamiento que se utilice.

Un cristal es capaz de ser reproducido mediante la superposición de celdas denominadas bases, las cuales son constituidas por átomos. A la abstracción matemática de un cristal, esto es, al arreglo de puntos en el espacio (localizados por medio de vectores de posición) se le denomina la red cristalina, la cual representa las posiciones de los átomos a temperatura $T = 0$ K, es decir, la red representa las posiciones de los átomos en su estado de reposo. Para construir la red cristalina es posible elegir celdas (construidas por puntos), las cuales por superposición (ó translación) sucesiva reproducen la red cristalina. Los vectores de posición con que se puede reproducir cualquier punto de red son de la forma:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad \text{Ec. (13)}$$

donde \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son vectores de translación y cuyas magnitudes representan los parámetros de la red cristalina asociada. Los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} generan la red cristalina en el espacio real. Entonces es fácil comprender que un cristal (o estructura cristalina) es reproducido por la red cristalina y su base de átomos correspondiente. Asociada a la red cristalina determinada por los vectores \mathbf{r} , se puede concebir otra red denominada red reciproca, definida por vectores base \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} cuyo valor es el siguiente:

$$\bar{\mathbf{A}} = 2\pi \left(\frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \right) \quad \bar{\mathbf{B}} = 2\pi \left(\frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \right) \quad \bar{\mathbf{C}} = 2\pi \left(\frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \right) \quad \text{Ec. (14)}$$

Una propiedad importante de los vectores del espacio real \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y del espacio reciproco es su producto escalar entre ellos, el cual resulta ser:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{A}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{Ec. (15)}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker y $\mathbf{a}_i = \mathbf{a}, \mathbf{b}$ y \mathbf{c} , y $\mathbf{A}_j = \mathbf{A}, \mathbf{B}$ y \mathbf{C} . Por consiguiente, los vectores \mathbf{A}, \mathbf{B} y \mathbf{C} generan lo que se denomina el espacio recíproco. En un cristal es posible determinar matemáticamente los diferentes planos donde descansan átomos del cristal. En particular nos interesan planos de átomos donde los rayos-X pueden ser difractados. De manera general un plano o conjunto de planos paralelos queda determinado hasta una constante, cuando indicamos un vector normal al plano. Sea \mathbf{G} un vector normal a cierto plano. Entonces, dicho plano es generado por el conjunto de vectores \mathbf{r} que descansan sobre este plano y que son perpendiculares al vector \mathbf{G} , esto es, cuyo producto escalar con \mathbf{G} sea cero ($\mathbf{r} \cdot \mathbf{G} = 0$). Si se elige $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ y $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, se demuestra fácilmente que $\mathbf{r} \cdot \mathbf{G} = \text{constante} = 2\pi N$, que representa la ecuación de un plano y donde N es un número entero. A los números enteros h, k , y l , se les denomina índices de Miller y a cada plano con vector normal \mathbf{G} se le denomina el plano (hkl) . Geométricamente es posible determinar los índices de Miller de manera fácil.

En un experimento de difracción de rayos-X, se hace incidir un haz de radiación electromagnética sobre un plano cristalino. En este caso nos interesan los haces dispersados elásticamente, esto es, haces de luz que conservan su energía $h\nu$ y la magnitud de su momento $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_r|$ cuando son difractados. Estas condiciones aseguran que la radiación electromagnética conserva su frecuencia (ν) y su longitud de onda λ durante la difracción y que el haz de luz solo cambio de dirección de tal forma que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción cuando estos ángulos son medidos a partir del plano cristalino. Si dos (o más) haces difractados por planos cristalinos paralelos construyen interferencias constructivas, entonces se debe satisfacer que la diferencia de camino óptico (recorrido por esos haces) debe ser un múltiplo entero de λ de la radiación incidente, esto es (ver Figura 3.21).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Ec. (16)}$$

A la ec. 16 se le conoce como la Ley de Bragg. El ángulo entre el haz incidente y el haz reflejado es de 2θ como consecuencia de la geometría de la condición de Bragg. Este ángulo es obtenido experimentalmente desde los resultados de los difractogramas de rayos-X, los cuales se encuentra en términos de 2θ . Sin embargo, es importante recordar que el ángulo utilizado en la ecuación de Bragg es el correspondiente al ángulo entre el haz incidente y el plano cristalino.

Si la condición de Bragg se cumple entonces las ondas dispersadas estarán en fase y en el lugar donde se coloca el detector interferirán constructivamente. Cuando la luz es difractada por otro plano y se cumple allí la ley de Bragg, entonces se observará otra interferencia constructiva o pico de difracción. Por lo tanto, cada plano (ó conjunto de planos paralelos) donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

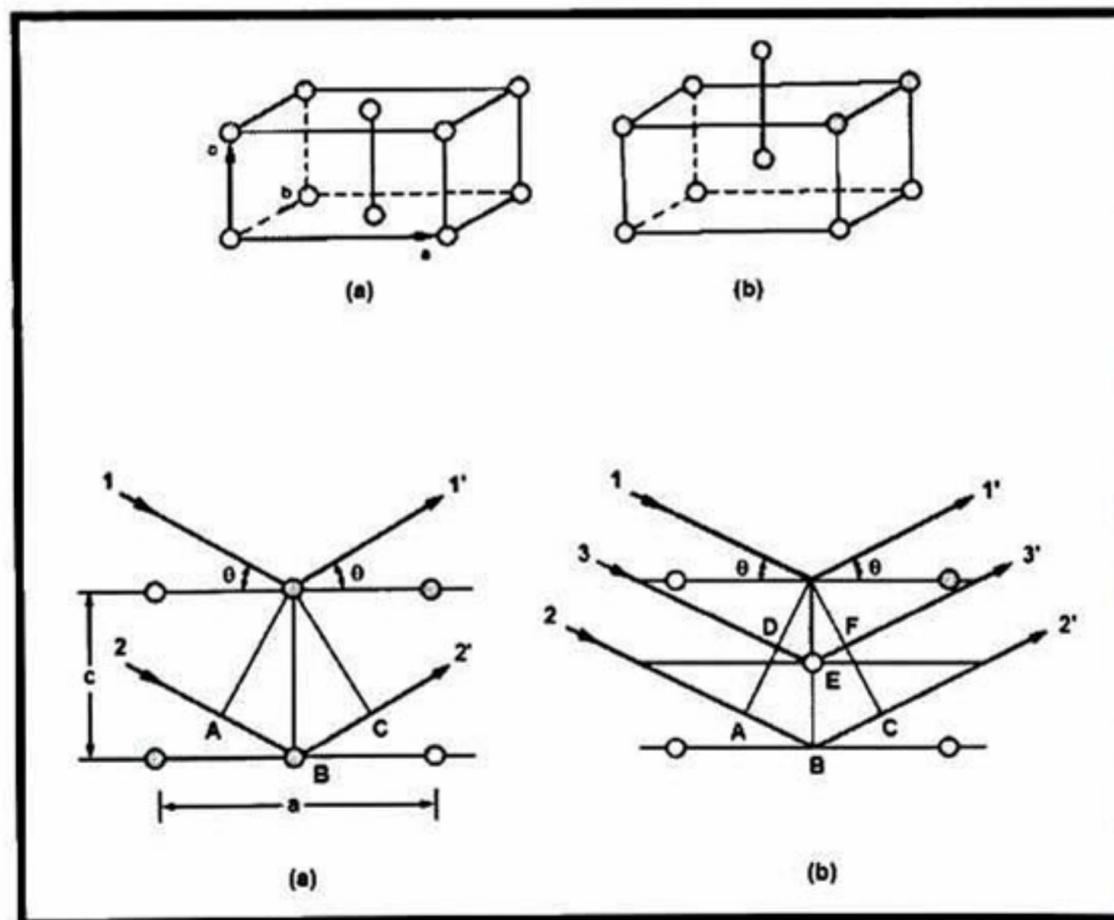


Figura 3.21. Haces difractados por los planos cristalinos, de la fase ortorrómbica (a) centrada en la base y (b) centrada en el cuerpo.

Utilizando una construcción geométrica de la red cristalina, es posible demostrar que la distancia $d(hkl)$ entre planos paralelos (hkl) con vector unitario normal $n = \mathbf{G}/|\mathbf{G}|$ esta dada como:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad \text{Ec. (17)}$$

Utilizando la expresión para el vector $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ en términos de los vectores de la red real \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} .

Experimentalmente la medición de los difractogramas de rayos-X comienza con la generación de rayos-X. Éstos son producidos cuando partículas eléctricamente cargadas, tales como electrones, con suficiente energía cinética son rápidamente desacelerados. Un tubo de rayos-X tiene integrado una fuente de electrones (filamento de tungsteno o iridio-torio) y dos electrodos metálicos. En la parte trasera del cátodo, al cual se le hace un orificio, se coloca la fuente de electrones. Si un alto voltaje, entre 10 y 60 kV, es colocado entre estos electrodos, entonces el electrón es acelerado rápidamente hacia el ánodo ó blanco, donde este es golpeado por los electrones de alta velocidad. Los rayos-X son producidos en el punto del impacto y radian en todas direcciones.

La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean al ánodo, es convertida en calor, por lo que el ánodo se calentaría bastante si no tuviera un sistema de enfriamiento por agua. Solo menos del 1% de la energía cinética electrónica total se transforma en rayos-X.

La Figura 3.22 muestra el espectro de radiación del molibdeno para diferentes voltajes entre electrodos. A medida que se incrementa el voltaje se incrementa la intensidad de los rayos-X emitidos. El fondo ancho continuo del espectro de radiación se denomina espectro de radiación de frenado o "bremsstrahlung".

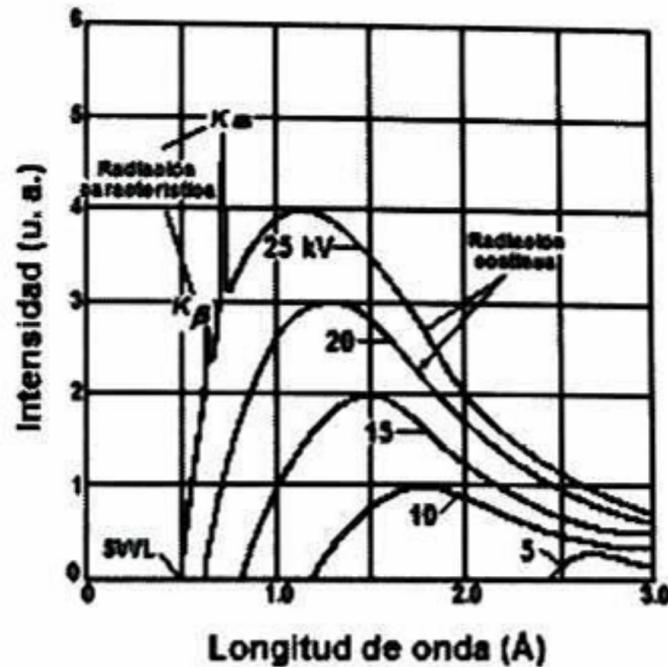


Figura 3.22. Espectro de radiación de frenado o "Bremsstrahlung" mostrando picos de radiación característicos $K\alpha$ y $K\beta$ de un ánodo de molibdeno.

Obsérvese que conforme se incrementa el voltaje el espectro de radiación se corre hacia longitudes de onda mas cortas y distíngase también la aparición de picos de intensidad característicos del blanco. Estas señales caen en varios conjuntos de líneas denominadas K , L , M , etc., siguiendo un orden en el cual la longitud de onda se incrementa. Para el Mo, las líneas K tienen longitudes de onda de 0.7 \AA , las L de 5 \AA , y las M longitudes de onda mas grandes.

Existen varias líneas en el conjunto K , pero únicamente las más fuertes son observadas en trabajos de difracción. Así ellas son denominadas $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, y $K\alpha_3$, cuyos valores de longitud de onda son 0.709 , 0.714 , y 0.632 \AA , respectivamente. Las componentes $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, como están muy juntas no son fácilmente resueltas, debido a ello hablaremos del doblete $K\alpha$. La Figura 3.23 muestra claramente el doblete $K\alpha$, en el espectro de radiación del Mo.

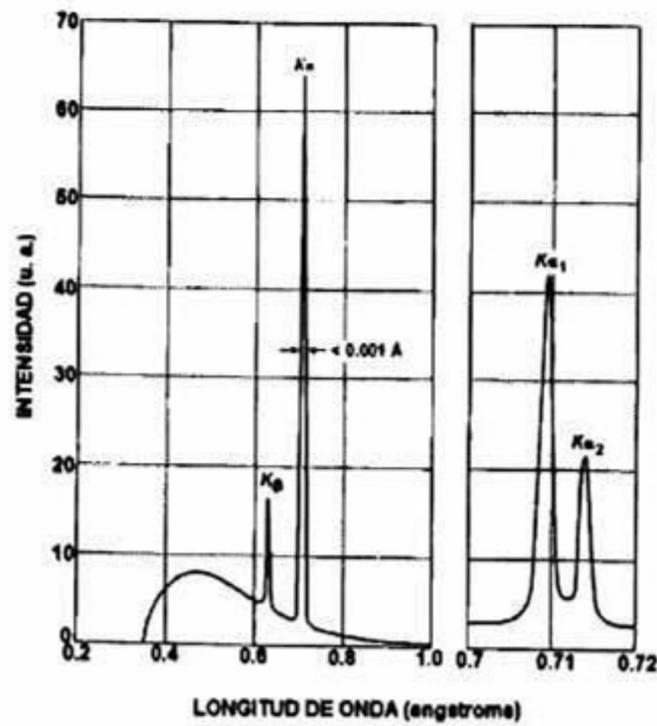


Figura 3.23. Espectro del Mo a 35 kV mostrando las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ no resueltas (izquierda) y el doblete $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ (derecha).

En el caso del difractómetro DMAX 2100, la lámpara de rayos-X cuenta con un ánodo de cobre, así que la longitud de onda de las líneas $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ es de 1.54439, 1.540562 y 1.392218 Å, respectivamente. Para el ánodo de cobre la línea más energética, es la $K\alpha_1$, cuya energía es de 8.04 keV.

La Figura 3.24 muestra los difractogramas obtenidos a partir de esta técnica para materiales (a) monocristalinos, (b) policristalinos y (c) amorfos.

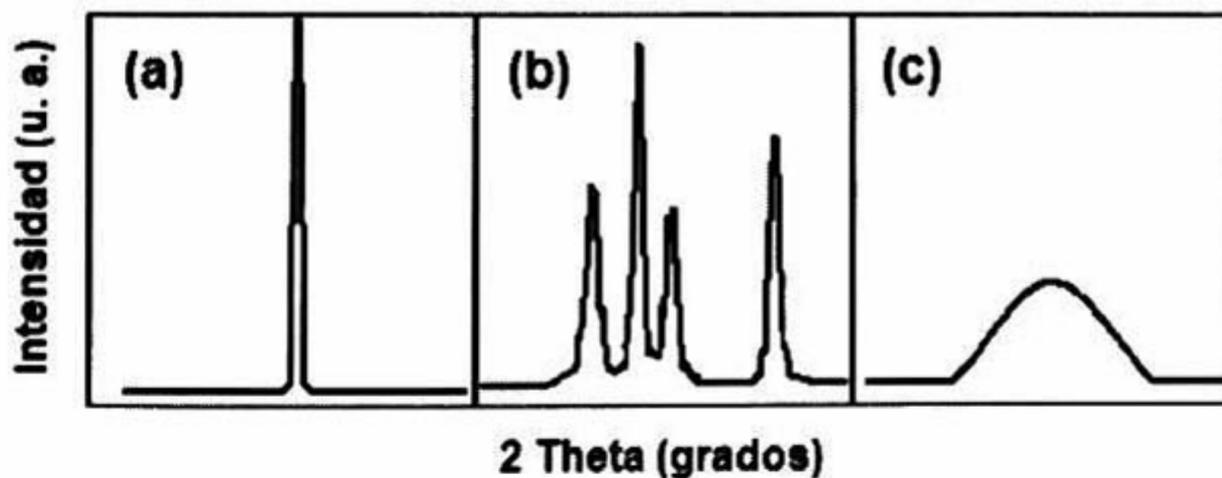


Figura 3.24. Difractogramas de materiales (a) monocristalino, (b) policristalino y (c) amorfos.

Como la intensidad adquiere el valor máximo en el ángulo de Bragg, entonces los máximos de difracción serán distribuciones bajo la curva; la intensidad esta dada en unidades relativas, y el 100% se toma para el pico más intenso. El ajuste se realiza mediante una distribución de Gauss.

Debido a las interacciones entre las nubes electrónicas de los átomos que conforman el cristal, surge el concepto de factor de dispersión atómica, f . A medida que el cristal se hace más pequeño, el pico de difracción tendrá una distribución más amplia, debida a la extensión finita en la distribución de la densidad electrónica. Por lo tanto, de los difractogramas obtenidos por esta técnica es posible determinar el tamaño de grano promedio por medio de la expresión de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0.9\lambda}{(B - b)\cos\theta} \quad \text{Ec. (18)}$$

donde κ es una constante que se relaciona la fase cristalina y la manera en la cual β y B están definidas; λ es la longitud de onda de los rayos-X, para el cobre este valor es de $\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$; β es el ancho de la línea de difracción y se define como $\beta = B - b$, B es el ancho medio a la altura media (FWHM) y b es un factor instrumental que tiene un valor diferente para cada equipo, en nuestro caso ese valor es de 0.12; θ es el ángulo de Bragg. Las unidades de estos parámetros son: $\lambda[\text{\AA}]$, $\beta[\text{grados}]\pi/180 = \beta[\text{radianes}]$, $\theta[\text{grados}]$, por lo tanto el tamaño de grano tiene unidades de \AA .

El tamaño de grano será mayor, cuando el pico de difracción sea muy delgado; por lo que se dice que el material tiene una calidad cristalina alta (monocristal). Por otro lado, cuando los picos de difracción sean amplios, el tamaño de grano será menor, por lo que la calidad cristalina disminuye y se tiende a materiales amorfos.

3.4.3. Microscopia de Fuerza Atómica.

La AFM fue inventada en 1985 por Binnig, Quate y Gerber^[80]. Esta pertenece al grupo de técnicas de microscopias de barrido, las cuales basan sus medidas en las diferentes fuerzas (atractivas, repulsivas, magnéticas, electrostáticas, van der Waals) existentes entre una punta aguda y la superficie de la muestra. La imagen se obtiene por medio de una deflexión de la base en donde se localiza la punta (dicha base es llamada cantilever) debida a la fuerza de interacción, al momento de hacer un barrido de la superficie de la muestra. Este proceso se describe esquemáticamente en la Figura 3.25.

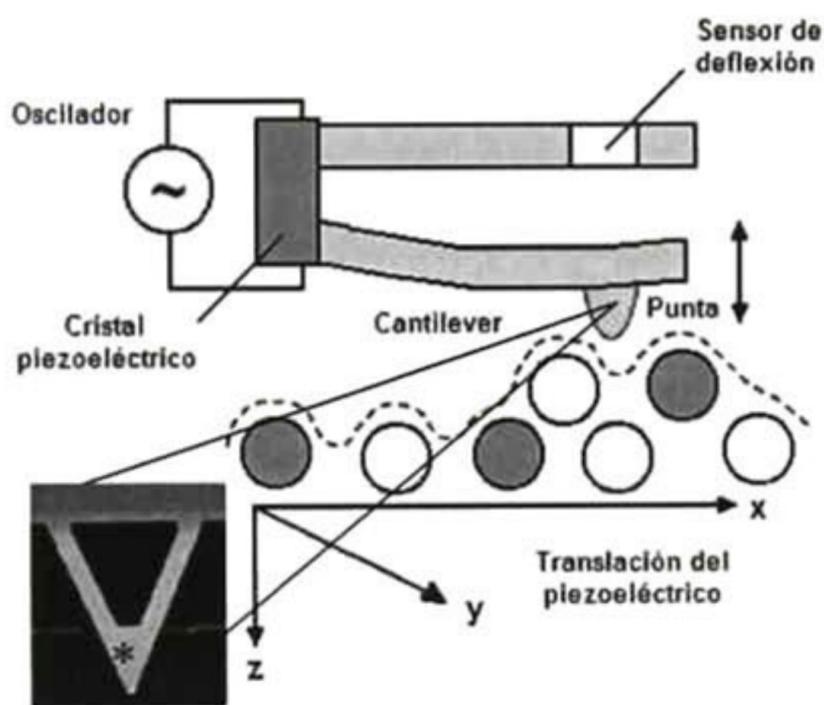


Figura 3.25. Principios del AFM. La muestra se representa con círculos.

Aunque se han encontrado varios tipos de fuerzas, cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, la generación de la señal en el AFM se basa principalmente en fuerzas interatómicas repulsivas; las cuales poseen un rango de corto alcance, ver Figura 3.26.

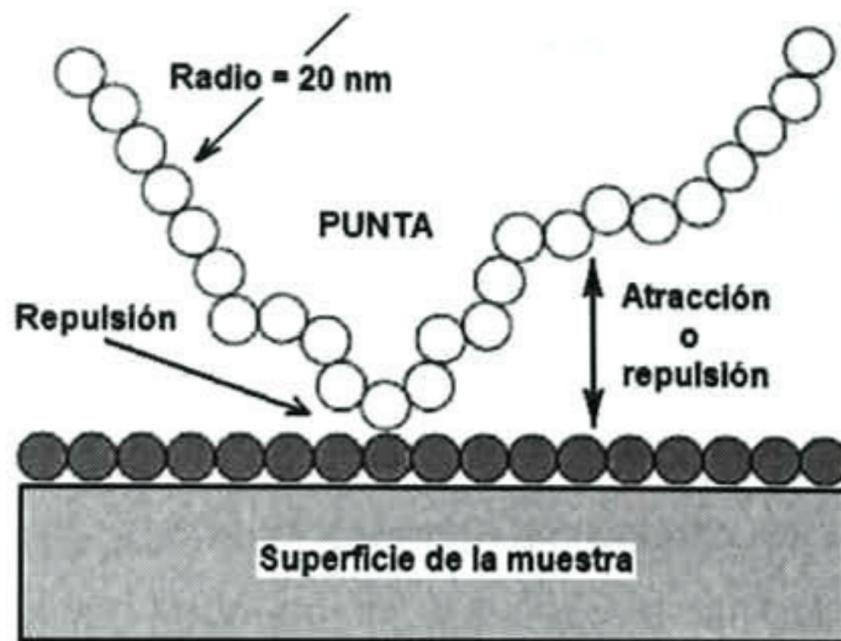


Figura 3.26. Representación de las interacciones entre la punta (o) y la superficie de la muestra (●).

La interacción entre la punta y la muestra puede ser descrita por curvas de fuerza-distancia. La curva de fuerza-distancia en la Figura 3.27 muestra como cambia la fuerza, cuando la superficie de la muestra se aproxima a la punta. A separaciones grandes no existe interacción y la fuerza observada es cero (la línea recta entre 1 y 2, si asumimos que no hay fuerzas electrostáticas). En la posición 2 la punta salta hacia la posición de contacto, debido a la interacción atractiva tipo van der Waals. Cuando la muestra se acerca aun mas hacia la punta, la fuerza total que actúa sobre el cantilever será repulsiva. Cuando la muestra es alejada otra vez, la fuerza se reduce a lo largo de la línea desde la posición 3 hasta la 4. Por debajo de la línea de fuerza cero, en el diagrama, la fuerza neta que actúa sobre el cantilever es atractiva, debido a que la punta es mantenida en la superficie por adhesión. En la posición 4 la fuerza de adhesión y el peso del cantilever están balanceados y la punta (flips off) se aleja de la superficie cuando la muestra se aleja aún más. Para las medidas de AFM la fuerza puede fijarse a lo largo de la curva entre la posición 3 y 4, preferentemente cercana a 4, a fin de minimizar la fuerza de contacto.

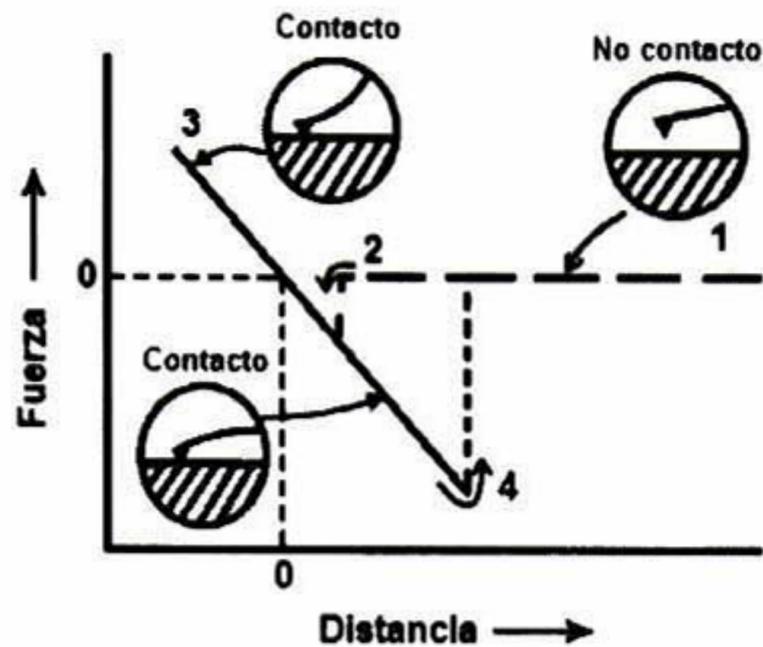


Figura 3.27. Curva fuerza-distancia que describe las interacciones de la punta del AFM con la superficie de la muestra.

El AFM puede operar de dos modos diferentes, el modo de fuerza constante y el modo de altura constante. En el de modo de fuerza constante la deflexión del cantilever – y así la fuerza – se mantiene constante reajustando la muestra en la dirección vertical, siguiendo las características topográficas sobre la superficie. En este modo, imágenes de áreas de la muestra comparativamente grandes y rugosas pueden ser obtenidas sin destruir la punta y/o la superficie de la muestra (“punta rota”), sin embargo, las razones de barrido son bajas, para permitir que el sistema responda a cambios de altura. En el modo de altura constante la posición vertical de la muestra permanece constante y la variación de la deflexión del cantilever es registrada. En este modo se pueden realizar altas razones de barrido lo cual es una ventaja para obtener imágenes de alta resolución, sin embargo, se debe evitar un tamaño de barrido grande debido a que la punta podría romperse.

Una de las configuraciones más generales de cómo se lleva a cabo el barrido, por medio de la punta, sobre la superficie de la muestra se esquematiza en la Figura 3.28, donde se observa que el láser apunta directo al cantilever y este es reflejado hacia un detector el cual manda una señal a un osciloscopio y al monitor, creando así una imagen de la superficie de la muestra; con lo que podemos obtener información a cerca de la morfología superficial de la muestra.

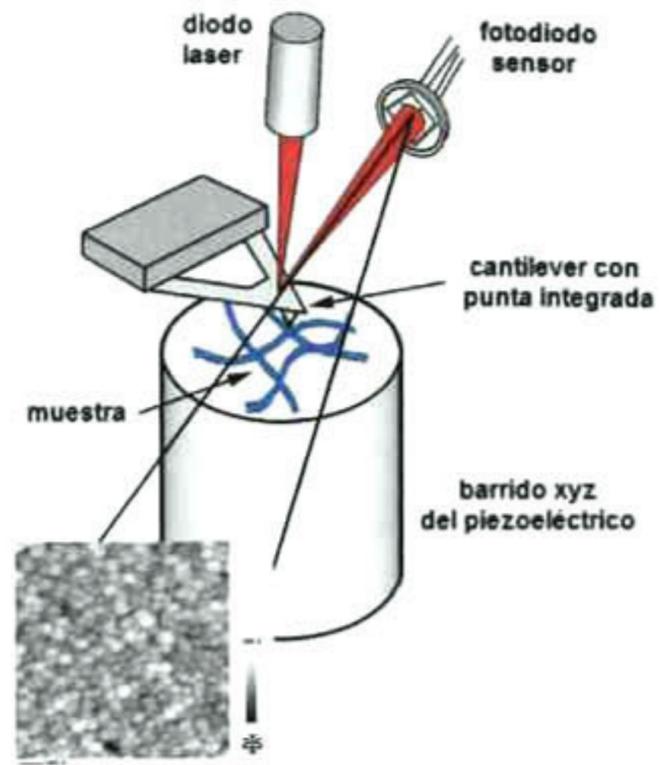


Figura 3.28. Configuración de los elementos de AFM.

4.

EXPERIMENTACIÓN.



4.1. Preparación de Substratos.

Existen varios factores que influyen en el crecimiento de una película delgada; algunos de éstos como son la adherencia y la homogeneidad, dependen en gran medida del tipo de substrato en donde se va a depositar, así como de la limpieza previa que se le practique a éste.

Para la realización de este trabajo se utilizaron como substratos vidrios portaobjetos, a los cuales se les realizaron dos procedimientos de limpieza que a continuación se describen. Comenzamos con un desengrasado de los substratos, como sigue:

- ❖ Se lavan los vidrios con una solución de jabón neutro (alconox que no deja residuos de sodio) para remover la grasa y el polvo de su superficie.
- ❖ Se enjuagan con agua corriente y después con agua destilada.
- ❖ Se colocan en una caja coplin horizontal, cubriéndolos con mezcla crómica, durante un día.
- ❖ Se sacan de la mezcla crómica, se enjuagan con agua destilada y se colocan en un vaso de precipitado, para su posterior ataque químico.

Posterior al desengrasado de los substratos, estos son sometidos a un ataque químico, procedimiento que se describe a continuación:

- ❖ Se mezclan tres partes de agua desionizada con una parte de ácido nítrico (HNO_3) de concentración 32%.
- ❖ Se colocan los substratos de tal modo que queden cubiertos por la solución anterior y se ponen a ebullición por espacio de tres horas (el tiempo empieza a contar a partir de que comienza la ebullición).
- ❖ Se dejan enfriar, se enjuagan con agua destilada y se pueden secar o, preferentemente, dejar inmersos en etanol y conforme se van utilizando secarlos.

Con el ataque químico nos aseguramos retirar de la superficie del sustrato, impurezas residuales que contiene la silica fundida usada en la fabricación del vidrio portaobjetos.

Es importante mencionar que para alcanzar los objetivos de este trabajo, fue necesario hacer algunas modificaciones en la forma de sensar y controlar la temperatura de las muflas. En las muflas es en donde se hace el secado y el sinterizado de las películas, por lo que el control de la temperatura es fundamental.

La cámara de la mufla encierra una región rectangular de forma cúbica, cuyas paredes son de cemento refractario y en su interior "pasa" una resistencia hecha de Kantal. De esta manera, el calentamiento es por efecto Joule. Sin embargo, de las seis paredes que forman la cámara, únicamente cuatro contienen resistencias así, la pared superior, la inferior y las dos de los costados se calientan directamente por las resistencias, mientras que la pared frontal (la puerta de la mufla) y la posterior son por convección. De fábrica la mufla viene diseñada de tal manera que el control de temperatura se hace con un termopar (tipo K) localizado en la parte superior (ver Figura 4.1a), de la pared posterior de la cámara. Sin embargo cuando la temperatura se midió en diferentes regiones dentro de la cámara, se encontraron variaciones de temperatura de $\pm 30^{\circ}\text{C}$ respecto al "set point" del controlador de temperatura. También se encontró que la parte posterior de la cámara siempre estaba mas "fría" que el set point y en las regiones muy cercanas a los costados las variaciones fueron máximas. Por lo anterior; para poder llevar al cabo el sinterizado de las películas en el rango de 450 a 550 °C en incrementos de 20 °C fue necesario hacer algunas modificaciones

Las modificaciones consistieron en quitar el termopar original (que sirve para modificar y controlar la temperatura) y utilizar otro diferente (tipo K) fabricado por nosotros y colocado muy cerca de la esquina inferior derecha de la mufla. También se cambió el controlador de (ver Figura 4.1b) temperatura por uno más "rápido" con el control "PID" automático y con programación de rampas de temperatura de hasta 10. Además, gracias a este nuevo controlador, se rediseño la electrónica de control con un número menor de partes. Tres termopares adicionales (tipo K) fueron colocados a la misma altura que el termopar de control, pero cubriendo el frente de la mufla, con el fin de

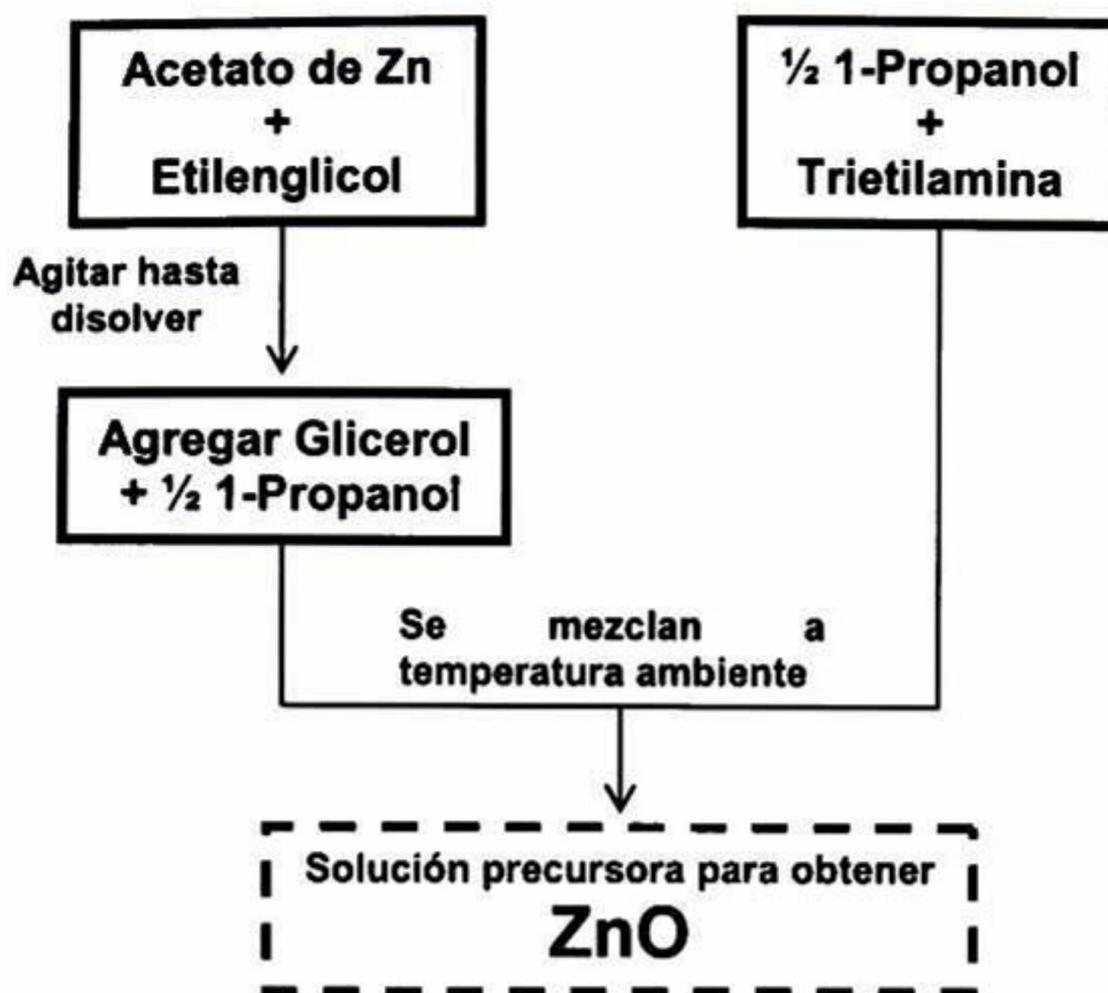


Figura 4.5. Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de ZnO.

Como se mencionó en el capítulo 1, la solución precursora que se usó para obtener las PDs de CdO + CdTiO₃ se obtuvo a partir de la mezcla de la solución precursora de CdO y la de TiO₂, en la Tabla 4.2a se encuentran los volúmenes necesarios para ambas soluciones.

Tabla 4.2a. Concentrado de los volúmenes usados (valores calculados a partir de 1 gr. de Ac. de Cd) de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su R_{Cd}.

Volumen de solución precursora de CdO (ml)	Volumen de solución precursora de TiO ₂ (ml)	%Ti	%Cd	R _{Cd}
8.3162	5.1213	35	65	0.54
8.3162	6.3405	40	60	0.67
8.3162	9.5109	50	50	1.00

Por otro lado, la solución usada para obtener las PDs de ZnO + Zn₂TiO₄ se preparo a partir de la mezcla de la solución precursora de ZnO y la de TiO₂, en la Tabla 4.2b se encuentran los volúmenes necesarios para ambas soluciones.

Tabla 4.2b. Concentrado de los volúmenes usados (Valores calculados a partir de 1 gr. de Ac. de Zn) de cada solución precursora, el porcentaje de cada metal y su R_{Zn}.

Volumen de solución precursora de ZnO (ml)	Volumen de solución precursora de TiO ₂ (ml)	%Ti	%Zn	R _{Zn}
4.9724	5.5267	33	67	0.49
4.9724	7.7975	41	59	0.70

4.3. Recubrimiento de Substratos.

Una vez obtenidas las soluciones precursoras, el método utilizado para el recubrimiento de los substratos de vidrio fue el de inmersión-remoción. El sistema de inmersión se muestra en la Figura 4.6. Como se ve de la figura, el sistema se encuentra dentro de una caja de acrílico, para evitar que el depósito "salga" con defectos debido a los cambios de presión del aire y polvo en el medio ambiente; durante el recubrimiento del substrato. Los recubrimientos se hacen de la siguiente manera:

- ❖ Se introduce el substrato en la solución precursora y se saca a una velocidad constante de 3 cm/min, para luego introducirla en la mufla.
- ❖ Se hace un secado a 100 °C, por espacio de 1 hora.
- ❖ Posteriormente se eleva a la Ts deseada a una razón de 7 °C/min, y se deja por espacio de una hora. El sinterizado sirve para fijar la película al substrato y cristalizar la película dando como resultado la formación de los óxidos semiconductores. Para

medir la temperatura (en cualquier momento) a todo lo ancho de la mufla durante el proceso de secado y sinterizado de las películas.

Como resultado de estas modificaciones se lograron variaciones menores a ± 5 °C respecto a la temperatura del set point del controlador y se midieron variaciones de temperatura menores a ± 2 °C a todo lo ancho de la mufla. La configuración final de las muflas se muestra en la Figura 4.1c.



Figura 4.1. Configuraciones de la mufla a) antes del ajuste, b) controlador "PID" y c) después del ajuste.

4.2. Preparación de Soluciones Precursoras.

Para este trabajo se prepararon 3 soluciones precursoras usadas para obtener PD de CdO, ZnO y TiO₂ por la técnica de sol-gel. Cabe mencionar que las soluciones se obtuvieron usando síntesis novedosas desarrolladas en nuestro grupo de trabajo.

Las relaciones molares usadas en la solución precursora para la obtención de TiO₂, son las siguientes: en relación con un mol de isopropóxido de titanio, se necesitan 36.46, 0.4692 y 5 moles de etanol, ácido nítrico y agua respectivamente.

En el caso de la solución precursora usada para la obtención de CdO, las relaciones molares son: en relación con un mol de acetato de cadmio (Ac. de Cd) dihidratado, se necesitan 46, 0.2 y 0.5 moles de metanol, glicerol y trietilamina respectivamente.

Y finalmente para el caso de la solución precursora para la obtención de ZnO, las relaciones molares, fueron: en relación con un mol de acetato de zinc (Ac. de Zn), se

necesitan 2.5, 0.15, 5.92 y 2 moles de etilenglicol, glicerol, 1-propanol y trietilamina respectivamente.

Para calcular los volúmenes necesarios en la preparación de las soluciones precursoras, fueron necesarios los valores de pesos moleculares y densidades de los diferentes compuestos químicos involucrados. En la Tabla 4.1 se presentan el concentrado de dichos valores.

Tabla 4.1. Valores de los pesos moleculares, fórmulas químicas, densidades y marcas de los reactivos involucrados en la preparación de las soluciones precursoras.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular (gr/mol)r	Densidad (g/cm ³)	Marca
Isopropóxido de Ti	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284.86	0.955	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.79	Merck
Ácido Nítrico	HNO ₃	63.01	1.41	J. K. Baker
Agua desionizada	H ₂ O	18.00	1.0	---
Ac. de Cd dihidratado	C ₄ H ₆ O ₄ Cd•2H ₂ O	266.52	---	J. K. Baker
Metanol	CH ₃ OH	32.04	0.79	J. K. Baker
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92.1	1.23	Merck
Trietilamina	C ₆ H ₁₅ N	101.19	0.73	Merck
Ac. de Zn dihidratado	C ₄ H ₆ O ₄ Zn•2H ₂ O	219.49	---	Merck
Etilenglicol	C ₂ H ₂ (OH) ₂	62.07	1.11	Merck
1-Propanol	C ₃ H ₇ OH	60.1	0.802	J. K. Baker

La manera de preparar las soluciones precursoras varía dependiendo del óxido que se desea obtener. A continuación se presenta una breve descripción del procedimiento.

En el caso de la síntesis para el TiO_2 , es necesario preparar la solución en atmósfera controlada. Por esta razón se utilizó una caja de acrílico (ver Figura 4.2) con un diseño apropiado para mantener una atmósfera de nitrógeno gas (N_2) con flujo constante durante todo el proceso de preparación de la solución. Cabe mencionar que el flujo de gas debe iniciarse 15 minutos antes de la preparación de la solución, para desplazar todo el aire contenido dentro de la caja. Los reactivos se preparan y se mezclan como se muestra en el diagrama simplificado de la Figura 4.3.



Figura 4.2. Caja de guantes utilizada en la preparación de soluciones precursoras de TiO_2 , utilizando atmósfera de nitrógeno.



Figura 4.3. Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de TiO_2 .

En la obtención de la solución precursora usada para obtener PDs de CdO, es necesario un secado previo del acetato de cadmio (Ac. de Cd) dihidratado, a una temperatura de 90°C de por lo menos de 8 horas; debido a que el Ac. de Cd es muy higroscópico. Posterior al secado, la solución se prepara de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 4.4.

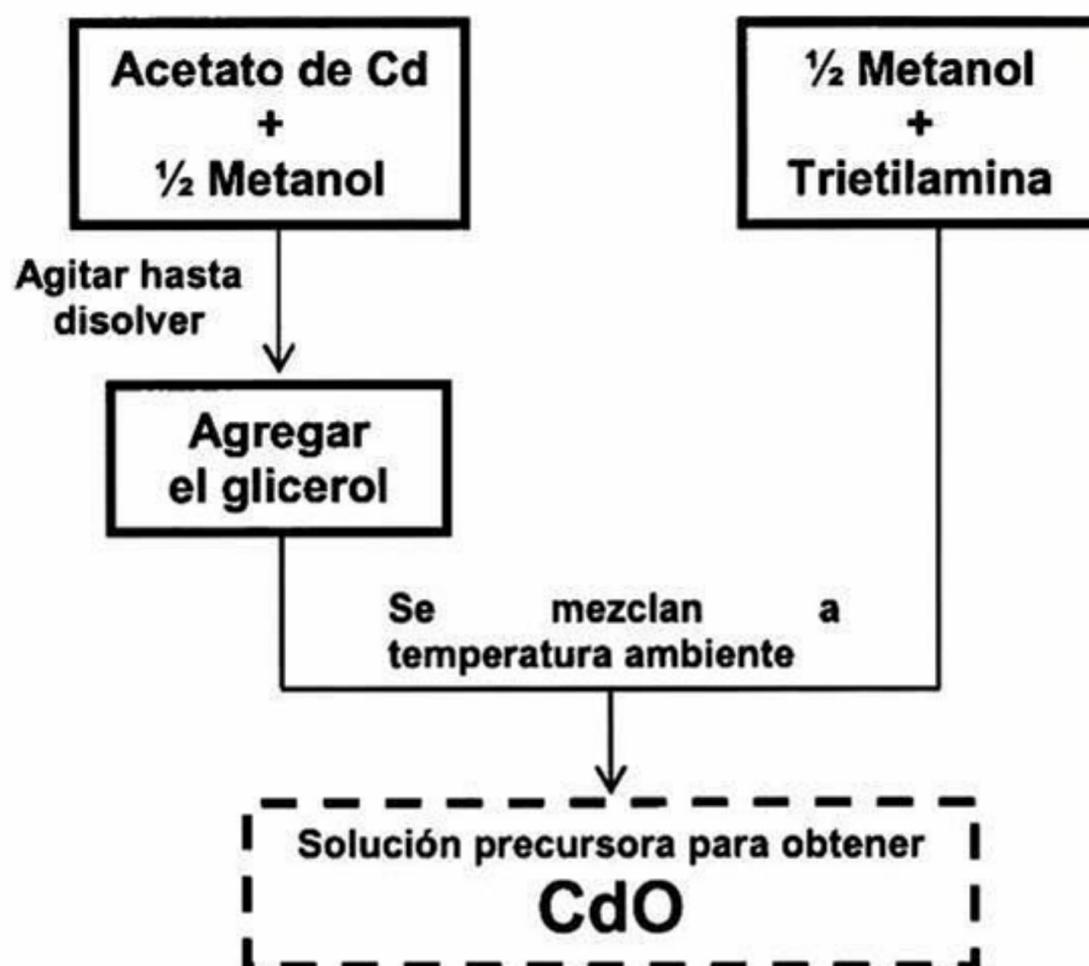


Figura 4.4. Diagrama que resume el procedimiento usado en la preparación de la solución precursora para la obtención de CdO.

Finalmente en la obtención de la solución de ZnO, de igual manera que para el CdO, se debe secar el Ac de Zn también a una temperatura de 90°C al menos por 8 horas. Después del secado se disuelve (agitación magnética) el Ac de Zn en etilenglicol dentro de un matraz a temperatura de 150°C y con un reflujo a 15°C. La temperatura de 150°C se mantiene colocando el matraz en un baño maría con aceite. El matraz se deja en reflujo el tiempo necesario para que la sal se disuelva completamente en el etilenglicol (~ 30 minutos). Una vez disuelta la sal, el procedimiento para preparar la solución se muestra en el diagrama de la Figura 4.5.

distancia entre las celdas y la lámpara UV es fija (4 cm).

El proceso fotocatalítico comienza con la preparación de una solución madre de AM con una concentración de 1×10^{-4} M ($PM_{AM} = 273.9$ gr/mol). La cual se prepara a partir de una cantidad calculada de AM (en gramos) en polvo colocada en un matraz, para luego aforarla hasta el volumen deseado.

A partir de la solución madre se obtienen tres disoluciones, usadas como estándares para la calibración del método utilizado en la medición de la concentración residual del AM fotoblanqueado. La Figura 4.11 muestra las celdas de cuarzo con los tres diferentes estándares de concentración usados. Estos fueron: 2.5×10^{-5} M (1), 1.5×10^{-5} M (2) y 0.75×10^{-5} M (3). En la misma Figura se presentan los respectivos espectros de absorbancia; así como la estructura de la molécula de AM.

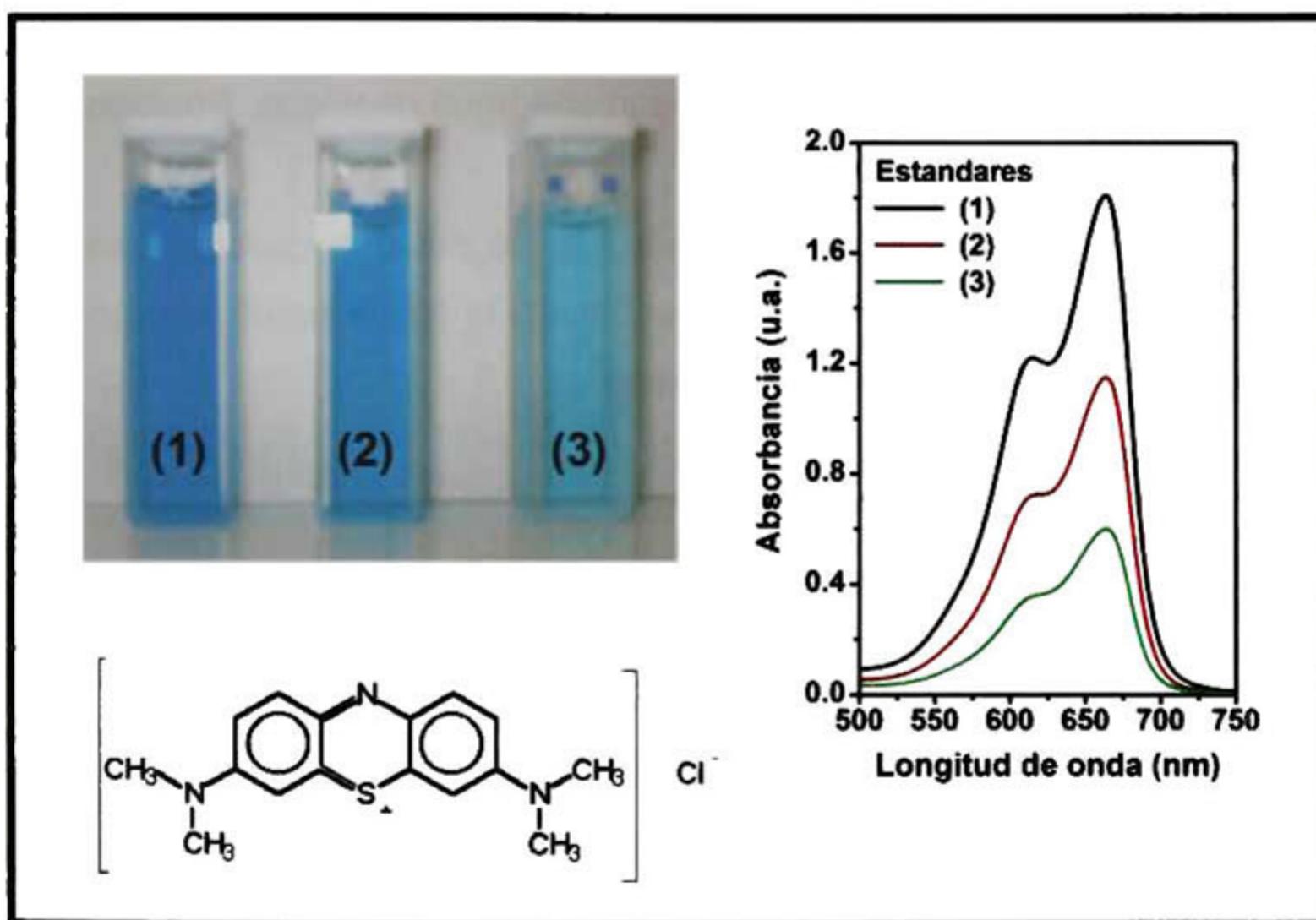


Figura 4.11. Espectros de absorción típicos del AM en solución, para los tres estándares; además se muestra la estructura compleja del AM.

Preparada la solución inicial de AM a degradar, se procede a cortar las PDs de tal manera que se puedan introducir en una celda de cuarzo de dimensiones 1 x 1 x 4.5 cm. El tamaño aproximado de la muestra es de 7 x 25 mm. Debido a que la AF depende (entre otros parámetros) del área de la muestra, las pequeñas variaciones en el tamaño, deben ser consideradas en el cálculo de dicha actividad.

Después del llenado de la celda de cuarzo con un volumen de 3 ml de solución inicial de AM, se coloca un tapón de goma provisto de un gancho que sirve de soporte a la película. Esto con el fin de mantener a la película suspendida dentro del seno de la solución y el área de ésta perpendicular a la radiación UV; como se muestra en la vista transversal de la celda de cuarzo en la Figura 4.12. Lista y etiquetada la celda se introduce cuidadosamente en una gradilla dentro del reactor, se cierra éste y se enciende la lámpara para dar comienzo al fotoblanqueo del AM.

Se irradia por un intervalo de tiempo conocido (de 1-5 horas), al transcurrir este, se sacan las muestras de la solución y se enjuagan con agua destilada. Posteriormente se etiquetan para identificarlas.

Después del fotoblanqueo de la solución de AM, se midió la concentración residual de éstas, por medio del UV-Vis. Finalmente se calcula la AF (normalizada), tomando en cuenta las variaciones en el área de las muestras.

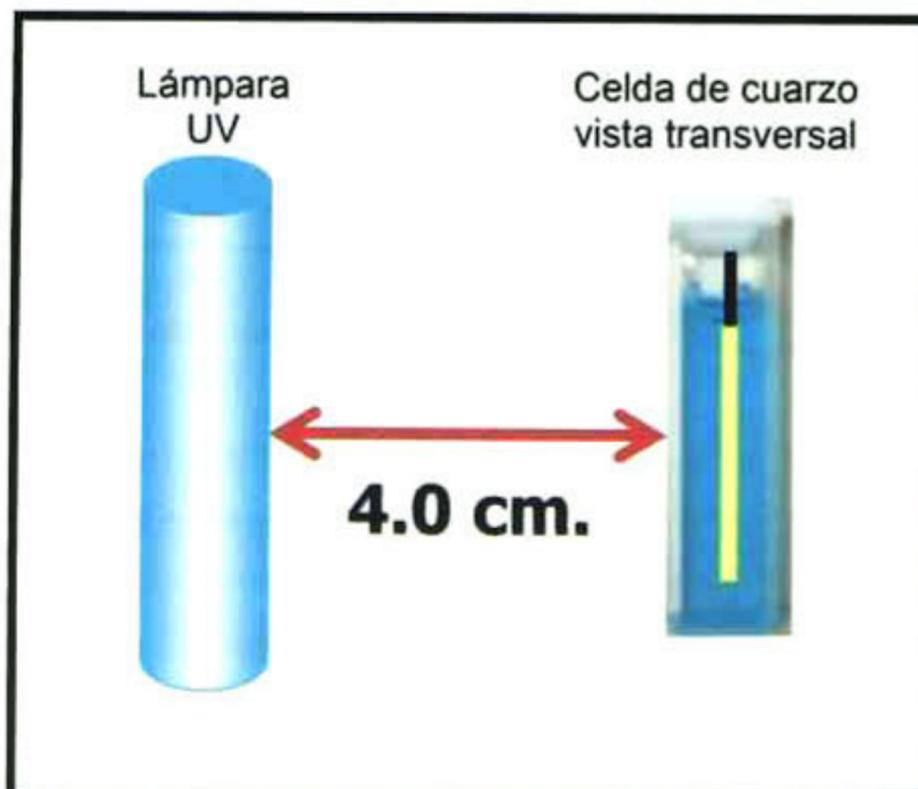


Figura 4.12. Arreglo de lámpara-celda, dentro del reactor de FH.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.



5.1. Películas de CdO + CdTiO₃.

5.1.1. Difracción de Rayos-X.

En la Figura 5.1 se muestran los difractogramas, medidos en el intervalo de 2θ que va de 15 a 80 grados. Estos corresponden a las PDs multicomponentes de CdO + CdTiO₃ obtenidas a partir de las soluciones precursoras de CdO y TiO₂. La razón R_{Cd} es constante, igual a 0.67 y el rango de T_s fue de 450 °C a 550 °C, en incrementos de 20 °C. En la parte inferior de la figura se presentan en líneas verticales continuas las posiciones de los planos cristalinos y las intensidades relativas del patrón de polvos de la fase hexagonal (tipo ilmenita) del CdTiO₃, y en líneas punteadas la correspondiente a la fase cúbica del CdO. Como se puede observar de la figura todas las PDs son policristalinas y a medida que se incrementa la T_s , la intensidad de los picos correspondientes al CdO va disminuyendo, mientras que las intensidades del CdTiO₃ aumentan. A partir de la temperatura de 510°C las intensidades de los picos de ambas fases casi son iguales. También se observa que la fase de CdO presenta una orientación preferencial en la dirección (111) a bajas T_s y a medida que se incrementa ésta, el patrón de difracción es muy parecido al de polvos. Por otra parte, contrario al

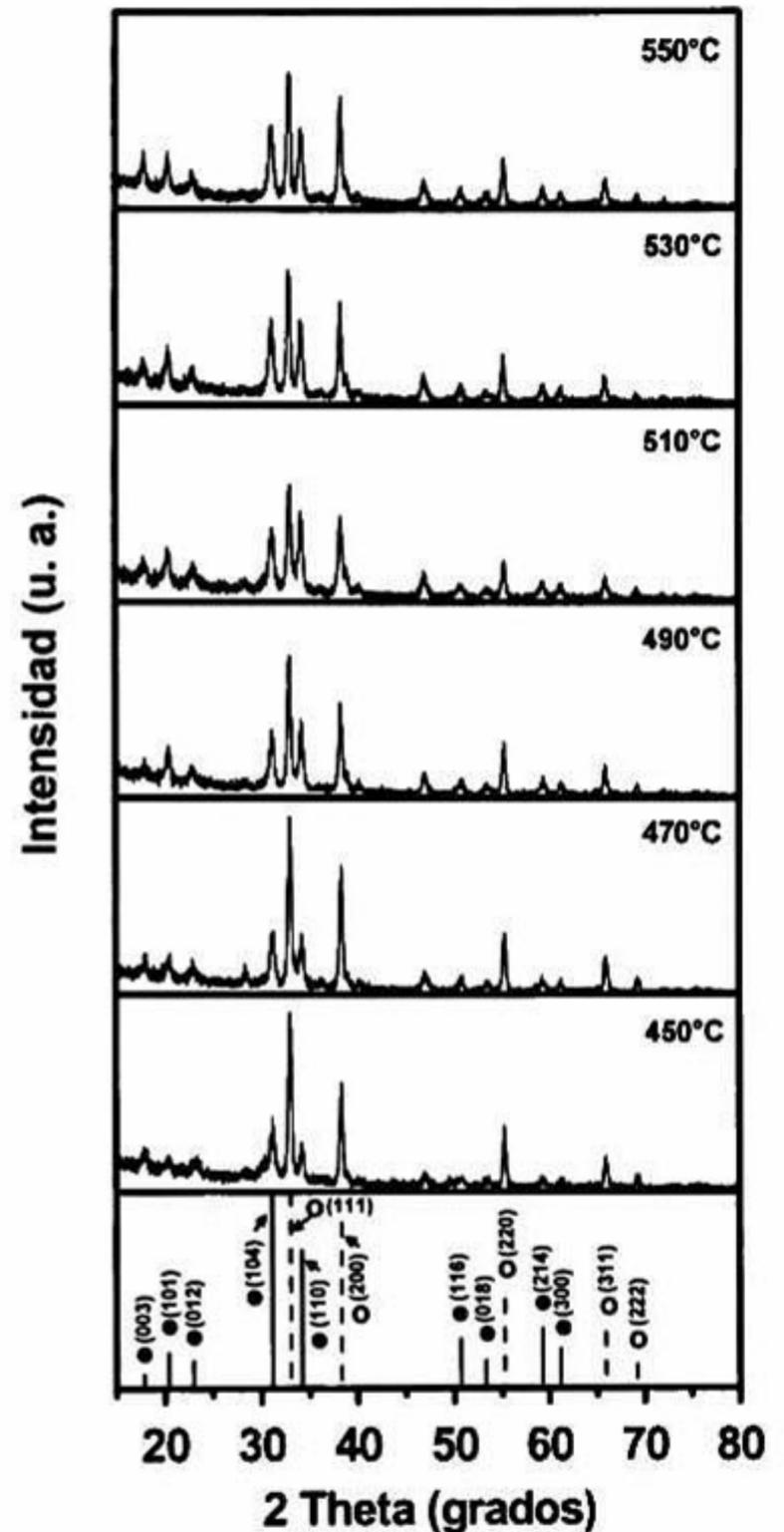


Figura 5.1. Difractogramas de las PDs de CdO + CdTiO₃.

CdO, el CdTiO₃ no presenta una orientación preferencial a bajas Ts, pero sí a medida que se incrementa la temperatura en la dirección (104).

Considerando que para cada una de las fases presentes en la PD, el área bajo los picos es proporcional a la cantidad de los compuestos presentes, en la Figura 5.2 se muestra la dependencia de las cantidades relativas de CdO y CdTiO₃ en función de Ts. La deconvolución de los picos se hizo mediante el software peak-fit y el coeficiente de correlación siempre fue mayor a 0.95 para todos los difractogramas. Como se ve de la Figura, la cantidad de CdO en la película disminuye con Ts, alcanzando un mínimo para un valor de Ts = 510 °C, y a partir de éste se incrementa con el aumento de la Ts. Por otra parte, como se observa de la Figura, la cantidad de CdTiO₃ se incrementa con Ts manteniéndose casi constante en la región de 510°C ≤ Ts ≤ 550°C, con una ligera disminución a la temperatura mas alta.

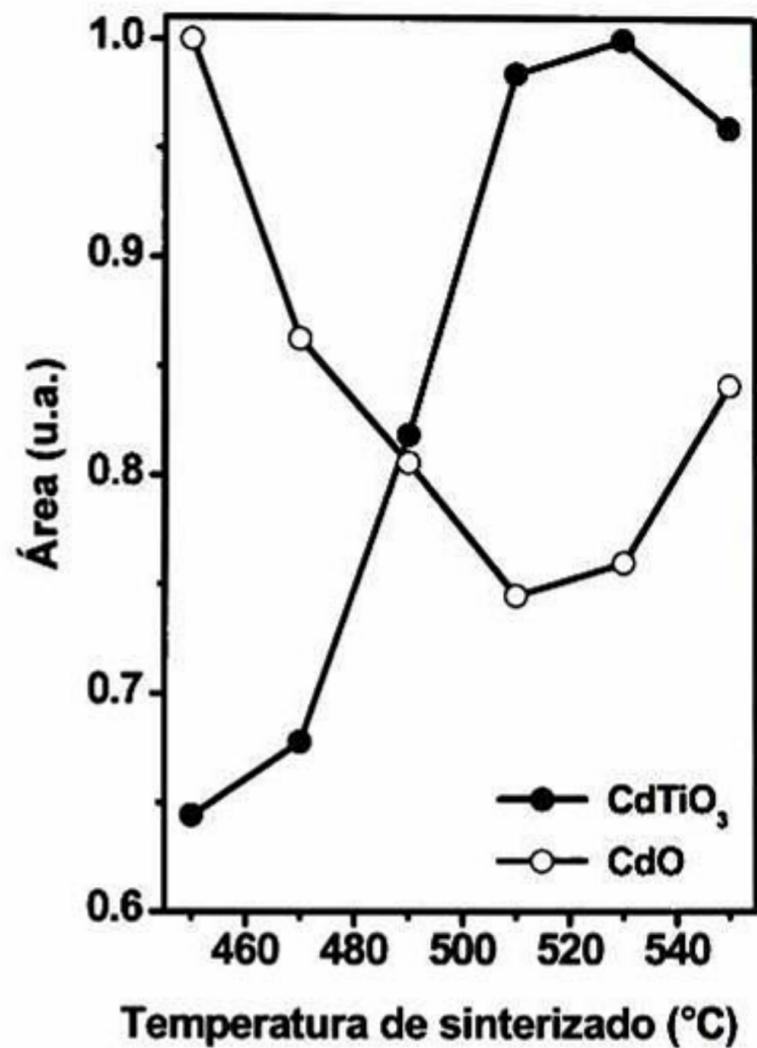


Figura 5.2. Cantidades relativas de CdO y de CdTiO₃.

Cabe mencionar, que la variación máxima de cada una de las fases con la Ts, no es la misma, es decir para el CdTiO₃ es de ~ 75%, mientras que el CdO es de ~ 30% ambos con respecto a sus respectivas cantidades iniciales (a Ts = 450°C). Este resultado puede ser debido a que al incrementar Ts, el CdO reacciona con el TiO₂ (amorfo) presente también en la película para formar el CdTiO₃. Sin embargo, dado que el incremento del CdTiO₃ es mayor que la disminución del CdO, posiblemente debida a una contribución al aumento del CdTiO₃, por una cristalización de éste con el incremento de Ts. Es importante mencionar, que a las Ts de 490 °C y 550 °C la

diferencia entre las cantidades relativas de ambas fases es menor comparada con las demás temperaturas. Como se verá más adelante, este último resultado está correlacionado con la AF de estas PDs.

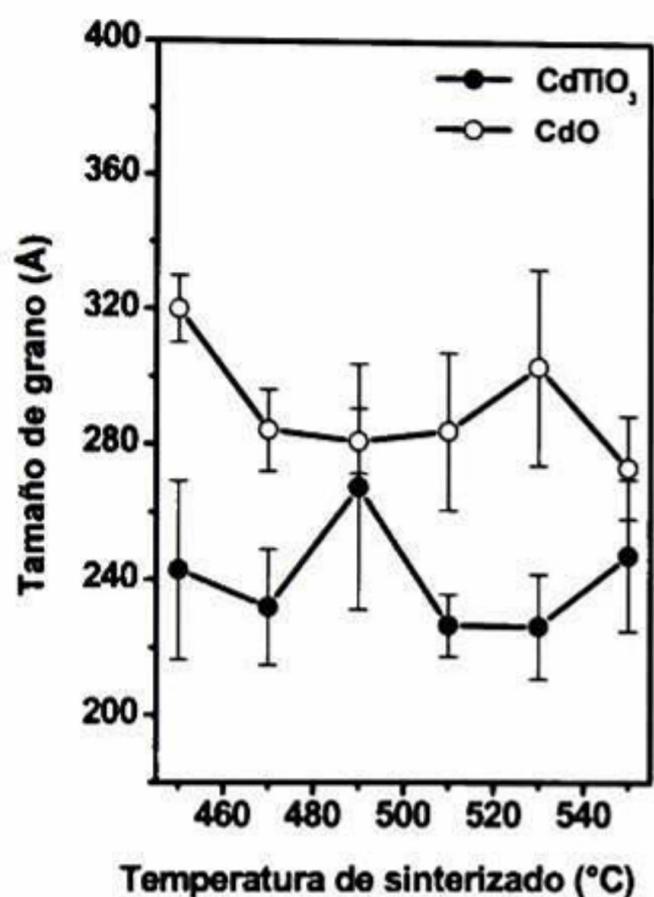


Figura 5.3. Variación del TG, de las fases presentes, con respecto a la Ts.

En la Figura 5.3, se presentan los valores promedio (y su respectiva dispersión) del tamaño de grano (TG) en función de Ts para las dos fases presentes en los difractogramas. Estos valores fueron obtenidos de la expresión de Debye-Scherrer, discutida en el capítulo 3, en la sección de técnicas de caracterización, difracción de rayos-X. Para el CdO se utilizaron 5 picos, mientras que para el CdTiO₃ fueron 9. Como se ve de la Figura, para el rango de Ts estudiado, el valor de TG está alrededor de 280 Å y 240 Å para el CdO y CdTiO₃ respectivamente. Es importante mencionar que para las Ts de 490 °C y 550 °C, el

TG de las dos fases presentes, son los más parecidos, comparado con las otras temperaturas.

5.1.2. Espectroscopia UV-Vis.

En la Figura 5.4 se presentan los espectros de transmisión óptica, medidos en el intervalo de longitud de onda de 300 a 1100 nm, de las PDs de CdO + CdTiO₃ preparadas con una $R_{Cd} = 0.67$ y en el rango de Ts estudiado. Como se ve de la Figura, todas las películas presentan baja transmisión óptica. Este resultado podría estar asociado a un alto índice de refracción, sin embargo, aún cuando dicho valor no ha sido reportado en la literatura, es posible que la baja transmisión se deba también a una contribución de la rugosidad superficial de las películas policristalinas y a la presencia

de niveles energéticos dentro de la banda prohibida y/o estados superficiales. Se observa también que los espectros presentan un borde de absorción abrupto (asociado al CdTiO_3) para altas energías lo cual es una característica de un material de banda prohibida directa (BPD).

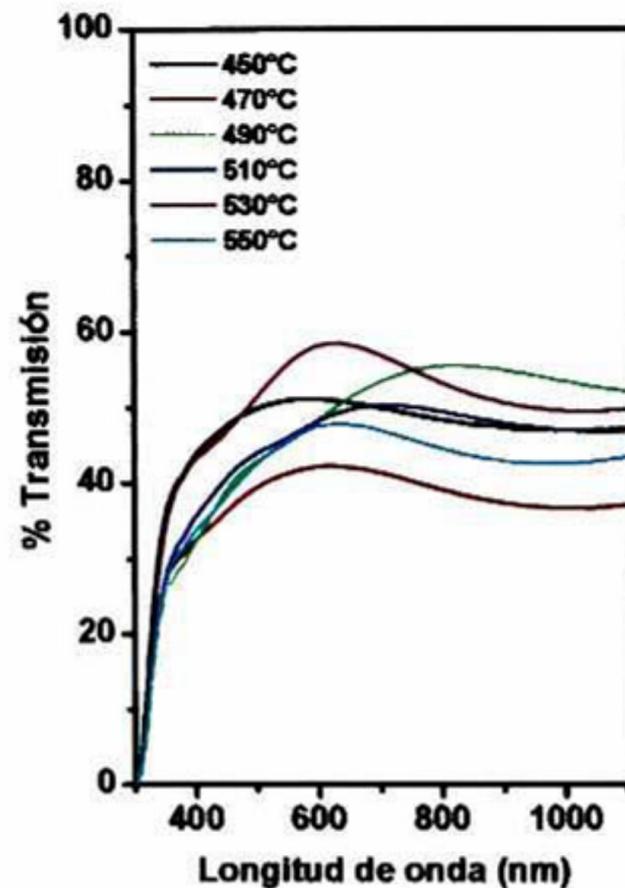


Figura 5.4. Espectros de transmisión de las PDs de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$.

5.1.3. Actividad Fotocatalítica.

Una vez establecidos los estándares y la calibración del método, (como se mencionó en el capítulo 4, en la sección de preparación de la solución de AM) se midieron las concentraciones remanentes de las soluciones de AM, después de haber sido sometidas al proceso de fotoblanqueado. En la Figura 5.5 se muestran los espectros de absorbancia en el intervalo de 500 a 750 nm (sin la corrección a 200 mm^2 de área de la muestra), para la película con Ts de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y con tiempos de irradiación de 1 a 5 horas en intervalos de 1 hora. Como se ve de la Figura, la absorbancia disminuye con el

tiempo de exposición a la luz UV, lo cual indica la degradación del AM; observándose así que a 5 horas la concentración remanente del AM es casi cero.

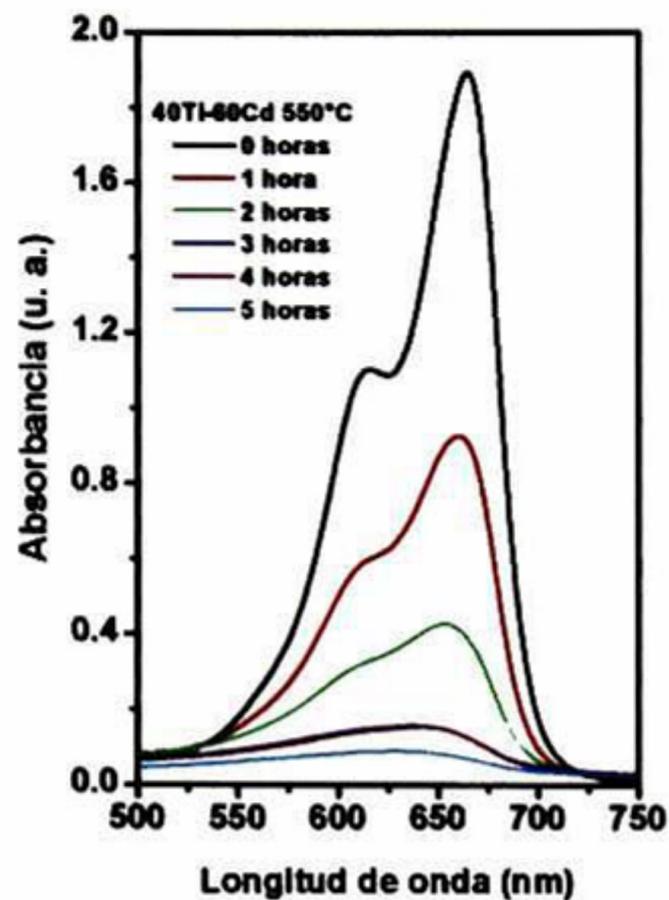


Figura 5.5. Espectros de absorción para PDs a una $T_s = 550^\circ\text{C}$.

Después de medir las concentraciones remanentes de la solución de AM el valor se ajusta para un área de 200 mm^2 . Esto es importante porque de los múltiples parámetros de los que depende la AF, uno de ellos es el área de la muestra. Sin embargo dado que en la práctica es muy difícil cortar las muestras del mismo tamaño, es importante hacer las correcciones apropiadas. Un experimento de fotoblanqueo de AM efectuado con muestras de TiO_2 y de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ con diferente área, (de 150 a 205 mm^2), se obtuvo el mismo valor (una dependencia lineal) cuando se hizo la corrección a 200 mm^2 .

Las concentraciones normalizadas (CN) del AM residual como función de tiempo de irradiación, para las diferentes T_s , son mostradas en la Figura 5.6a. Estos mismos resultados también se presentan en función de la T_s para los diferentes tiempos de irradiación de luz UV; en la Figura 5.6b. En general la CN de AM disminuye conforme se

incrementa el tiempo de exposición, con un comportamiento del tipo exponencial, evidenciando que la reacción sigue una cinética de primer orden.^[81] Se observa también que a medida que se incrementa la T_s la eficiencia fotocatalítica va incrementándose. Este comportamiento se ve mas claro en la Figura 46b. En ésta, a medida que el tiempo de exposición aumenta, la CN de AM disminuye, pero para tiempos ≥ 3 horas se van definiendo dos mínimos, esto es a $T_s = 490$ y a 550 °C. Cabe mencionar en este momento, que basados en resultados experimentales hechos con diferentes razones de R_{Cd} fue como se escogió el valor de 0.67, además se mostró que la AF se incrementaba cuando la película estaba formada de dos materiales, en este caso del CdO y CdTiO₃. También se hicieron fotocatalisis con PDs formadas de únicamente CdO o de CdTiO₃ y la AF resultante o fue casi nula (para el CdO) o muy por debajo de la mostrada por la película multicomponentes (CdTiO₃). De lo anterior, resulta evidente que la presencia de ambos óxidos son esenciales para el mejoramiento de la AF vía un efecto de acople entre ambos compuestos. Los principios físicos involucrados en este efecto fueron discutidos en la sección de estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico del capítulo 3. A partir de lo antes mencionado, los mínimos de la CN (máximas AF) encontrados a las dos temperaturas, se pueden entender ya que se espera que el mejor acople de los dos compuestos en la película se de cuando los TG sean muy parecidos y/o las CR entre los compuestos involucrados sean similares. Esto es exactamente lo que se encontró de los resultados de la caracterización con rayos X. Para encontrar una evidencia adicional que sustente éste resultado, se le hizo un ataque químico a la película que resultó con una mayor cantidad de CdO. Estos resultados se presentan a continuación.

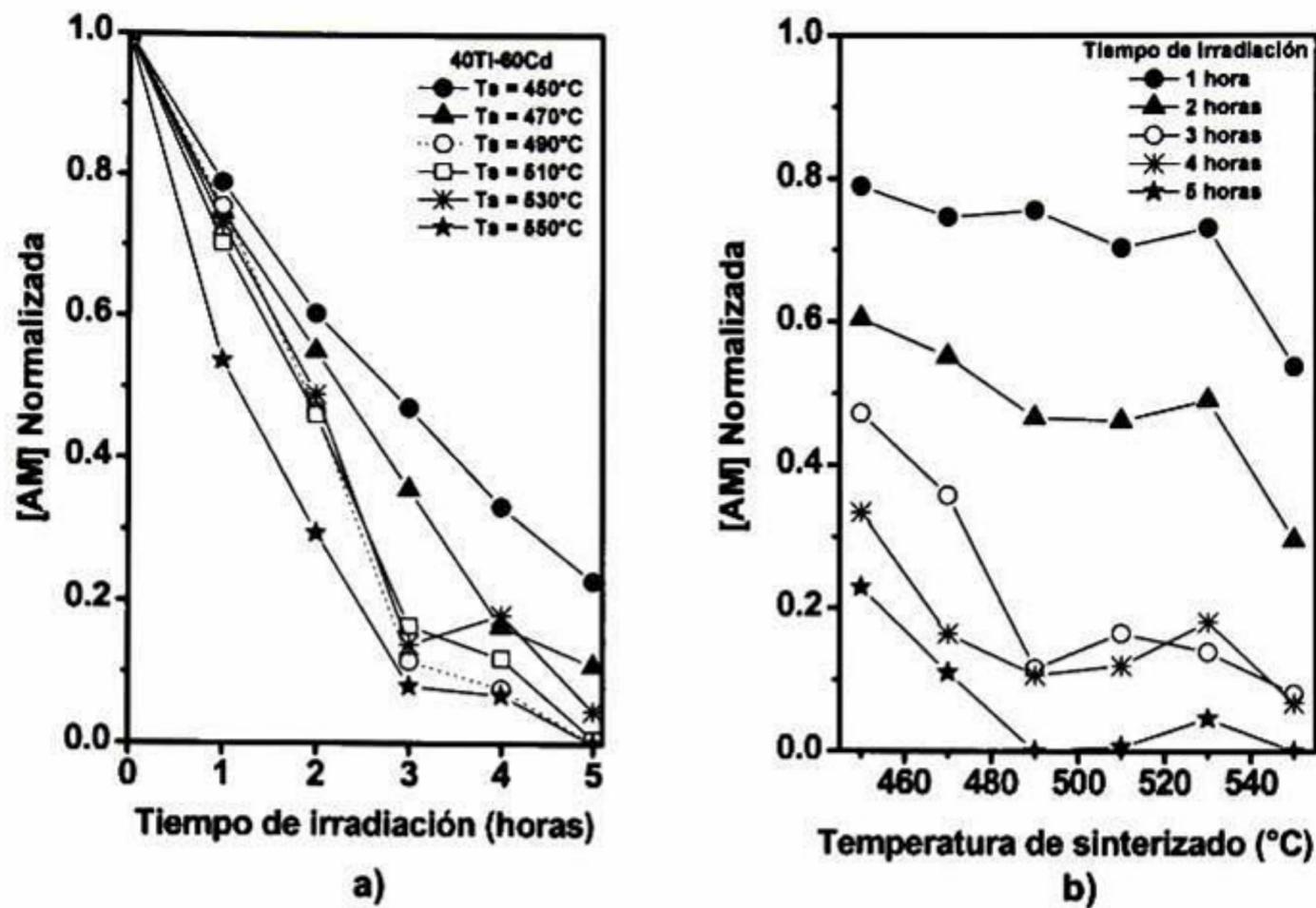


Figura 5.6. a) CN v.s. tiempo de irradiación y b) CN v.s. la Ts para películas de CdO + CdTiO₃.

5.1.4. Ataque Químico (AQ).

El experimento consistió en atacar a las muestras con una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 1% durante 10 y 25 segundos. Esto con el objeto de remover uno de los óxidos presentes en la película, en este caso el CdO, y medir la AF antes y después del AQ.

Debido a que la mayor cantidad de CdO se encuentra en las películas sinterizadas a una Ts de 450°C, es que se decidió hacerle el AQ a estas películas. En la Figura 5.7 se muestran los difractogramas de la película sin y con un AQ de 10 segundos y 25 segundos. Claramente se observa que en las muestras atacadas, los picos correspondientes a la fase del CdO no se presentan, aún con el ataque de 10 segundos, con lo que se demuestra que el CdO fue removido casi completamente. Además, se observa que la intensidad de los picos correspondientes al CdTiO₃ de la película atacada, fueron menos intensos que la película sin AQ. Esto último nos indica

que después del ataque la cantidad de CdTiO_3 es menor. Es posible que este efecto se deba a que en realidad la solución de HCl no ataca directamente al CdTiO_3 , sino que al descomponerse el CdO éste deja "huecos o cavidades" que debilitan la película favoreciendo el desprendimiento del CdTiO_3 dando como resultado una disminución de este material.

En la Figura 5.8 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas con una T_s de 450°C , sin AQ, con 10 seg. y 25 seg. de AQ. Como se ve de la Figura, las películas incrementan su transmisión óptica cuando son atacadas, sin cambios en su borde de absorción y también dicha transmisión se incrementa conforme aumenta el tiempo del AQ. Este último efecto, se puede atribuir a varias razones:

- 1) debido a un cambio de color, ya que antes del ataque las muestras tienen un ligero color rosado opaco, que al ser atacadas cambian a un opaco sin color. En concordancia con los resultados de rayos-X el cambio de coloración es debido a la remoción del CdO .
- 2) También, (de acuerdo a los resultados de AFM que se mostraran mas adelante) a que la superficie de la película esta menos rugosa después del AQ y
- 3) la posible disminución del índice de refracción, que aunque la película ya no tiene CdO , el CdTiO_3 que resulta después del AQ es menos denso.

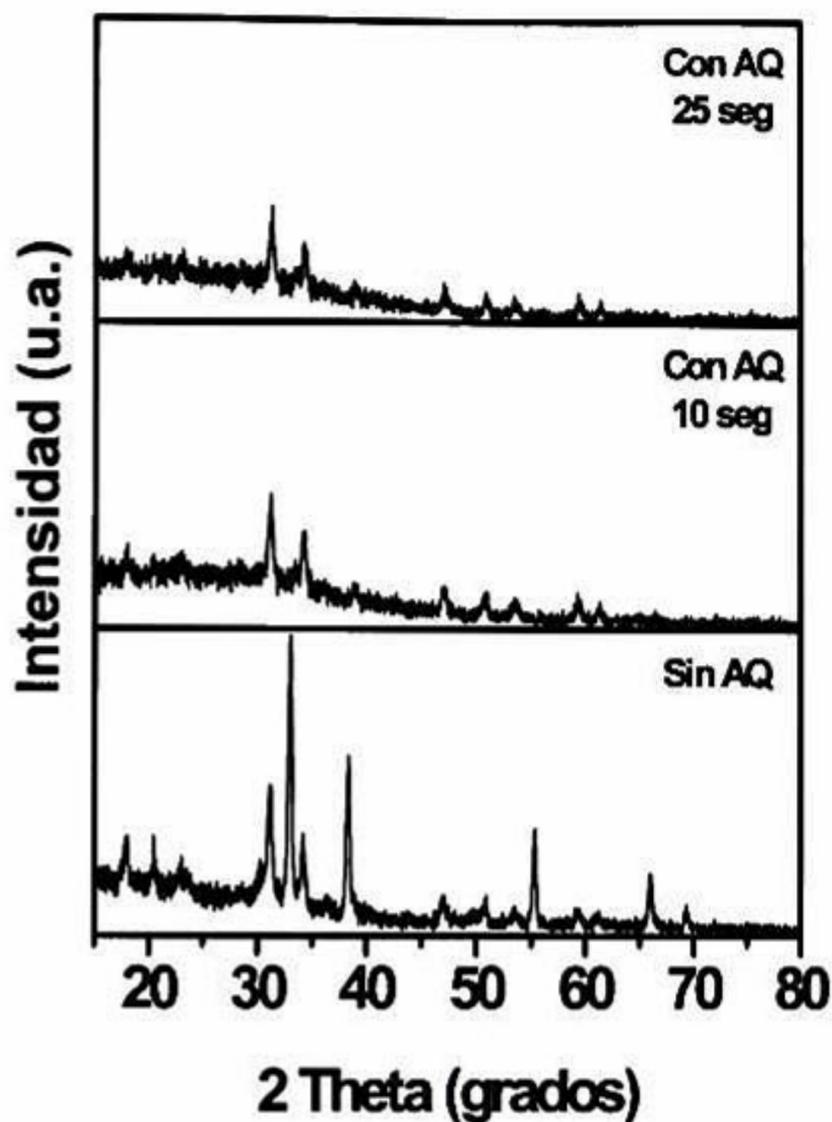


Figura 5.7. Difractogramas de la película $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ a una $T_s = 450^\circ\text{C}$, con y sin AQ.

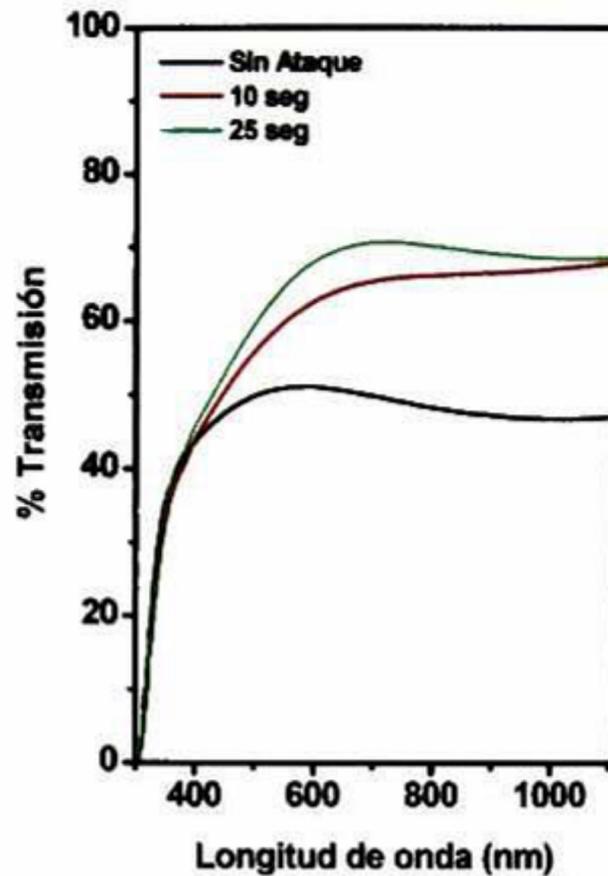


Figura 5.8. Espectros de transmisión de películas atacadas, con una T_s de 450°C .

La morfología superficial de las películas antes y después del AQ, se obtuvo por medio de AFM. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 5.9. De éstas podemos ver como el AQ modifica la superficie de la película, pasando de una morfología con agregados formados de granos pequeños y esféricos, a unos de forma alargada. Se observa además, que después del AQ la superficie es menos rugosa pero aparecen regiones más oscuras que posiblemente, en concordancia con los resultados de rayos-X, sean "cavidades" dejadas por el CdO. También se observa que al incrementar el tiempo de AQ las cavidades son mejor definidas, esto puede ser debido a que a mayor tiempo, mayor remoción de CdO y como ya se mencionó esto da lugar a una menor cantidad de CdTiO_3 por el desprendimiento de granos cristalinos de éste material que forma la película.

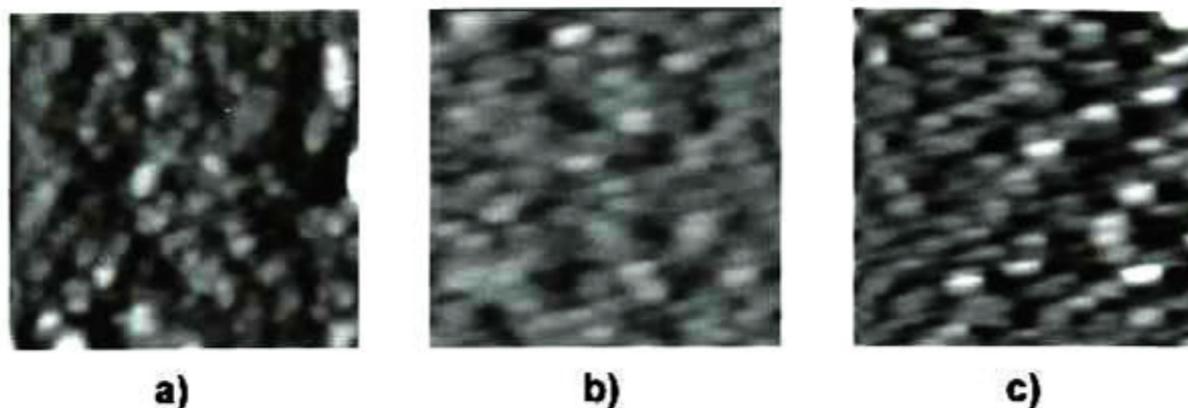


Figura 5.9. Imágenes de AFM de películas a 450°C, a) sin AQ, b) con 10 seg. y c) con 25 seg. de AQ.

Las PDs sin y con AQ fueron probadas como catalizadores mediante el fotoblanqueado de AM. Las condiciones experimentales fueron las mencionadas en el capítulo 4 con un tiempo de irradiación de 3 horas. En la Figura 5.10 se presentan los espectros de absorbancia de la concentración remanente de AM antes y después del AQ. Estos espectros son comparados con el correspondiente al de la concentración inicial de AM. De la Figura, es claro que las películas presentan una AF menor. En la Tabla 5.1, se presentan los valores de CN de AM obtenidos de espectros de absorbancia.

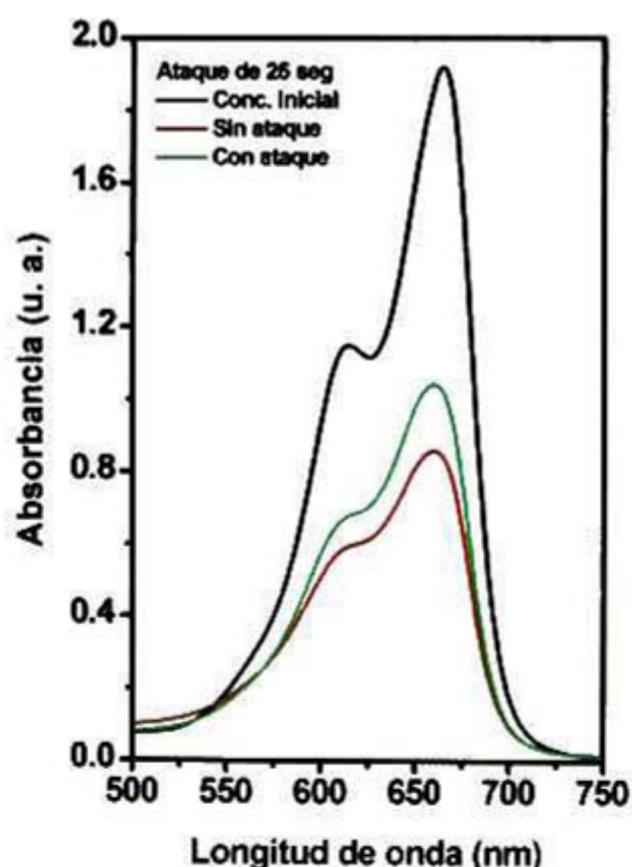


Figura 5.10. Espectros de absorbancia para PDs con una Ts de 450°C y 25 seg de AQ.

Tabla 5.1. CN de AM para películas de CdO + CdTiO₃ con una Ts de 450°C, antes y después del AQ, para tiempos de exposición a la luz UV de 3 hrs.

Tiempo del AQ (seg)	CN Inicial	CN Final
0	1.0	0.4132
10	1.0	0.4802
25	1.0	0.5545

Como se discutió en el capítulo 3, sección 3.3, el proceso fotocatalítico se lleva al cabo en la superficie de los granos cristalinos del material, por lo tanto a mayor superficie mayor es la actividad fotocatalítica. Bajo esta consideración, las películas atacadas deberían presentar una mayor AF después del AQ ya que el área efectiva se incrementó por la presencia de cavidades dejadas por la remoción de CdO. Sin embargo la AF resultante es menor, lo que evidencia que gracias a la presencia de ambas fases cristalinas la AF es mayor vía el efecto de acople de semiconductores entre el CdO y CdTiO₃.

5.2. Películas de ZnO + Zn₂TiO₄.

5.2.1. Difracción de Rayos-X.

En la Figura 5.11 se muestran los difractogramas, medidos en el intervalo de 2θ que va de 20 a 80 grados. Estos corresponden a las PDs multicomponentes de ZnO + Zn₂TiO₄ obtenidas a partir de las soluciones precursoras de ZnO y TiO₂. La razón R_{Zn} fue constante, e igual a 0.49 y el intervalo de T_s fue de 450 °C a 550 °C, en incrementos de 20 °C. En la parte inferior de la figura se presentan en líneas verticales continuas las posiciones de los planos cristalinos y las intensidades relativas del patrón de polvos de la fase cúbica del Zn₂TiO₄, y en líneas punteadas la correspondiente a la fase hexagonal (tipo wurzita) del ZnO. Como se puede observar en la Figura, las películas presentan ambas fases cristalinas y las intensidades de los picos y sus anchos medios correspondientes a la fase del ZnO se mantienen en todo el intervalo de T_s estudiado. A su vez, a medida que se incrementa la T_s , los picos correspondientes a la fase del Zn₂TiO₄ se van definiendo mejor. Estos resultados nos indican que, en el rango de T_s estudiado, la cantidad de ZnO en las películas es constante, mientras que para el caso del Zn₂TiO₄ éste se va cristalizando conforme aumenta la T_s , iniciando en

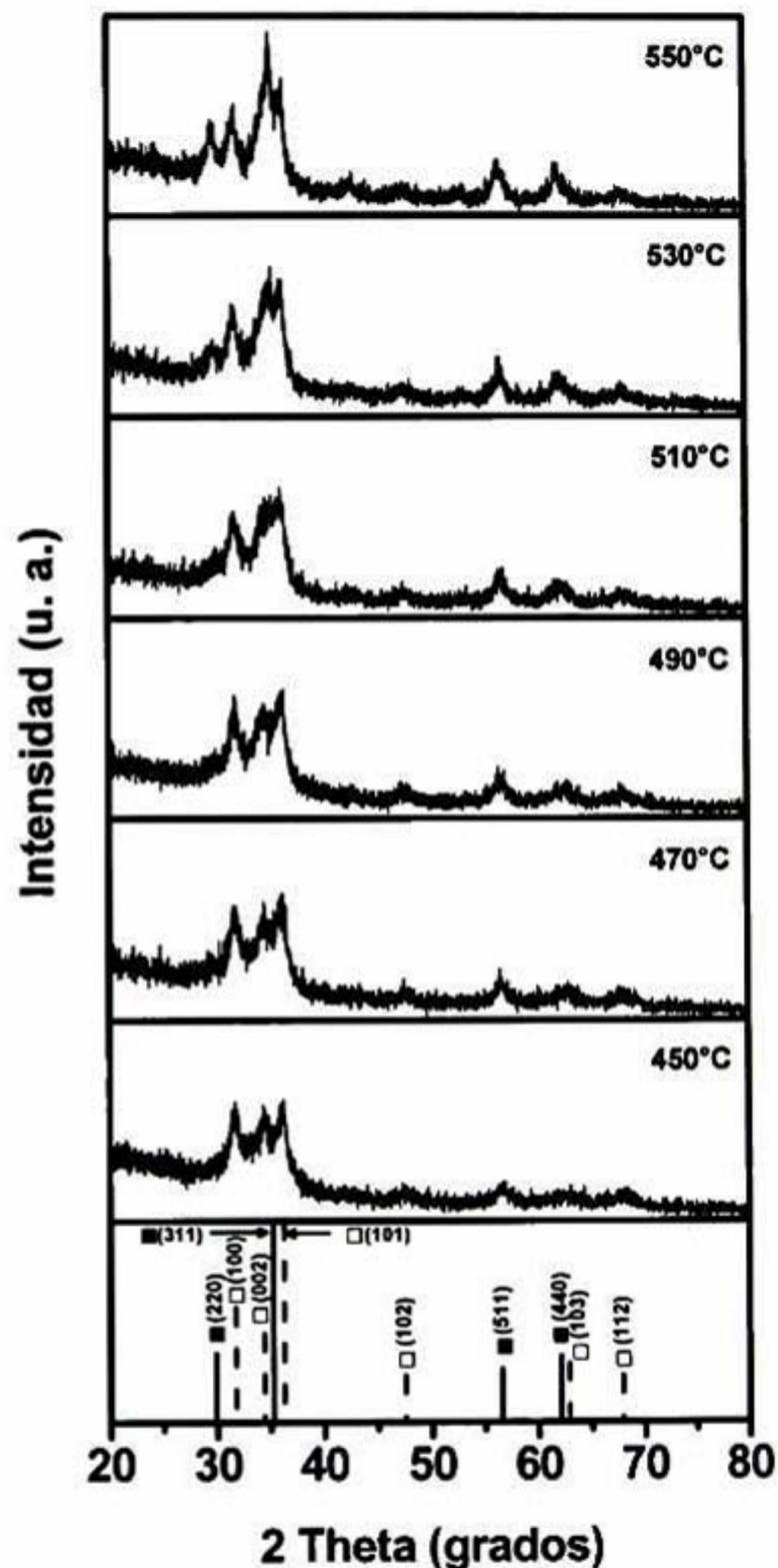


Figura 5.11. Difractogramas de películas de ZnO + Zn₂TiO₄.

una fase amorfa (o TG muy pequeño). Cabe mencionar que para la razón R_{Zn} (33% Ti, 67% Zn) y el intervalo de T_s estudiados, la presencia de ambas fases cristalinas esta en concordancia con el diagrama de fases del sistema ZnO-TiO₂ mostrado en el capítulo 3, sección 3.2.4. Las CR y el TG de ambas fases presentes en los difractogramas no fueron determinadas debido a la baja señal y a que los picos más intensos del ZnO y del Zn₂TiO₄ se encuentran muy cercanos entre sí.

5.2.2. Espectroscopia UV-Vis.

En la Figura 5.12 se presentan los espectros de transmisión óptica, medidos en el intervalo de longitud de onda de 300 a 1100 nm, de las PDs de ZnO + Zn₂TiO₄ preparadas con una $R_{Zn} = 0.49$. Como se ve de la Figura, todas las películas presentan una alta transmisión óptica, y oscilaciones debidas a efectos de interferencia. Esto último es una evidencia experimental de la alta uniformidad en el espesor de la película. También se ve que el borde de absorción que domina es el del Zn₂TiO₄, por lo que la cantidad de ZnO en las PDs parece ser relativamente bajo. Similar al caso del CdO + CdTiO₃, el borde de absorción de estas PDs es abrupto, característico de un material de BPD.

5.2.3. Actividad Fotocatalítica.

Todas las películas de ZnO + Zn₂TiO₄, fueron sometidas al proceso de fotoblanqueado de AM, acto seguido se hicieron las mediciones de las concentraciones remanentes. Los espectros de absorbancia obtenidos para las PDs con una T_s de 550 °C se muestran en la Figura 5.13, medidos en un intervalo de 500 a 750 nm y con tiempos de irradiación de 1 a 5 horas en incrementos de una hora. Como se puede ver de la Figura, la absorbancia disminuye con el tiempo de exposición a la luz UV, lo cual indica la

degradación del AM; observándose una concentración remanente de casi cero, a 5 horas de irradiación.

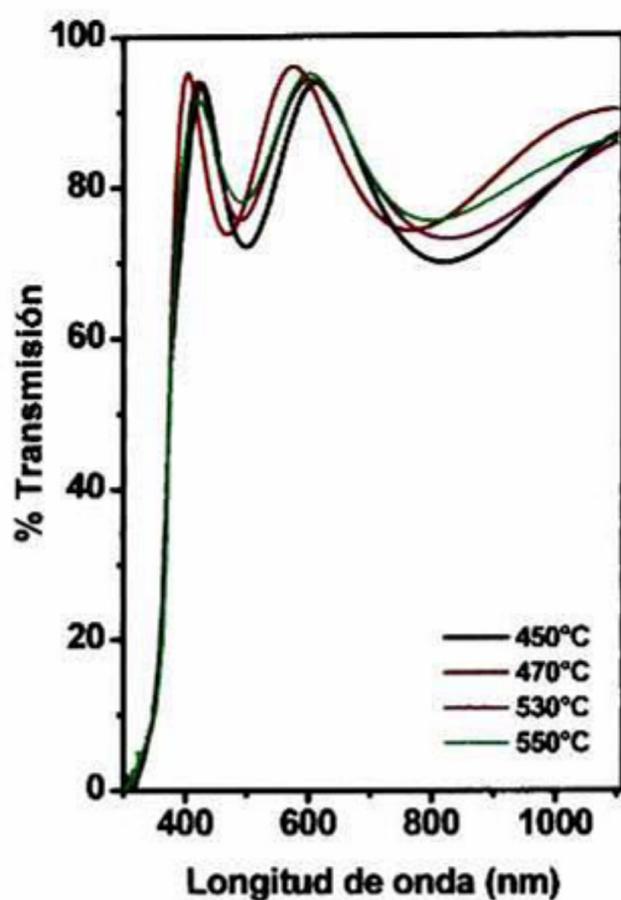


Figura 5.12. Espectros de transmisión de películas de ZnO + Zn₂TiO₄.

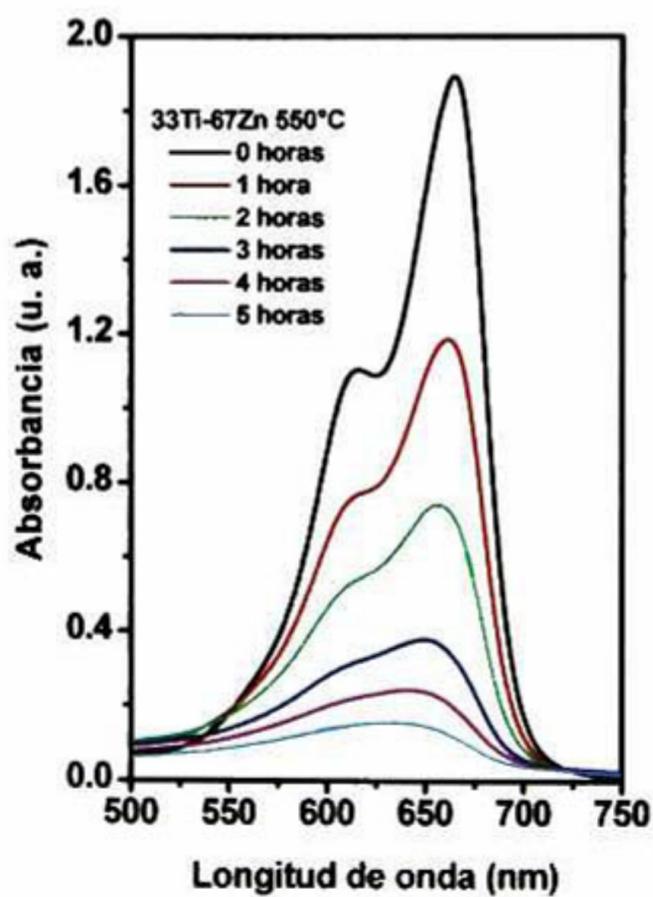


Figura 5.13. Espectros de absorción después de la FH, para una Ts de 550°C.

Después de ajustar los valores de las concentraciones remanentes a un área de 200 mm^2 (como ya se explicó el área es un parámetro importante para el cálculo de las CN), se determinó la CN del AM como función del tiempo de irradiación, para las diferentes T_s ; esta tendencia es mostrada en la Figura 5.14a. Estos mismos resultados también se presentan en función de la T_s para diferentes tiempos de exposición a la luz UV, en la Figura 5.14b. Al igual que en el caso de las películas de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$, la CN de AM disminuye, en forma exponencial, conforme se incrementa el tiempo de irradiación evidenciando así una cinética de reacción de primer orden.^[81] Se observa también que al incrementar la T_s , la eficiencia del proceso fotocatalítico lo hace también. Este comportamiento se ve más claramente en la Figura 5.14b. En ésta, a medida que pasa el tiempo de exposición, la CN de AM disminuye; pero para tiempos ≥ 3 horas el comportamiento de la CN es del tipo exponencial, definiéndose así un mínimo en 550°C .

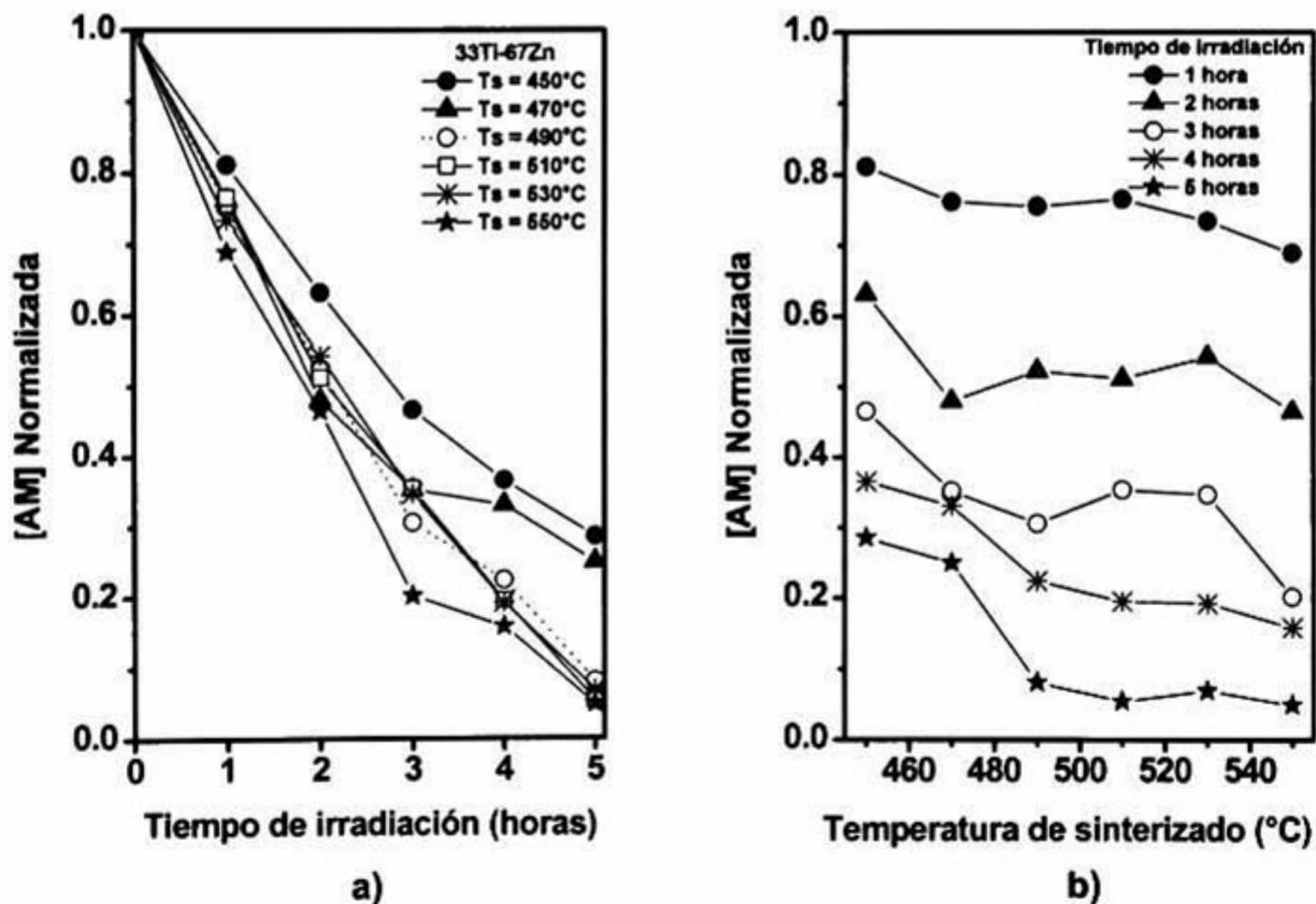


Figura 5.14. a) CN v.s. tiempo de irradiación y b) CN v.s. la T_s para películas de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$.

5.2.4. Ataque Químico.

Al igual que las películas de CdO + CdTiO₃, las PDs con una R_{Zn} de 0.49 fueron atacadas con una solución de HCl durante 10 y 25 segundos. Esto con el objeto de remover uno de los óxidos presentes en la película, en este caso el ZnO, y medir la AF antes y después del AQ.

De los difractogramas de rayos-X mostrados en la Figura 5.11, se puede observar que la mayor cantidad de ZnO la tienen las películas con una Ts de 450 °C; por esta razón, es que fueron atacadas. A diferencia de las películas de CdO + CdTiO₃, no se hicieron rayos-X para las muestras con y sin AQ, sin embargo podemos esperar resultados muy similares a éstas, ya (de acuerdo a los resultados de la transmisión óptica que se mostraran más adelante) que hubo una disminución en el espesor de la película después del ataque.

En la Figura 5.15 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas con una Ts de 450 °C, con y sin AQ. Después del AQ el valor de la transmisión óptica no cambia, pero si lo hace el borde de absorción, el cual se recorre ligeramente a longitudes de onda menores, debido a la participación mayor del Zn₂TiO₄. Esto evidencia un cambio de espesor en las PDs, que al aumentar el tiempo de exposición a la luz UV la disminución de éste es mayor. El efecto de la uniformidad en el espesor de las PDs, permanece constante ya que las oscilaciones (ya mencionadas) se presentan aun después del AQ.

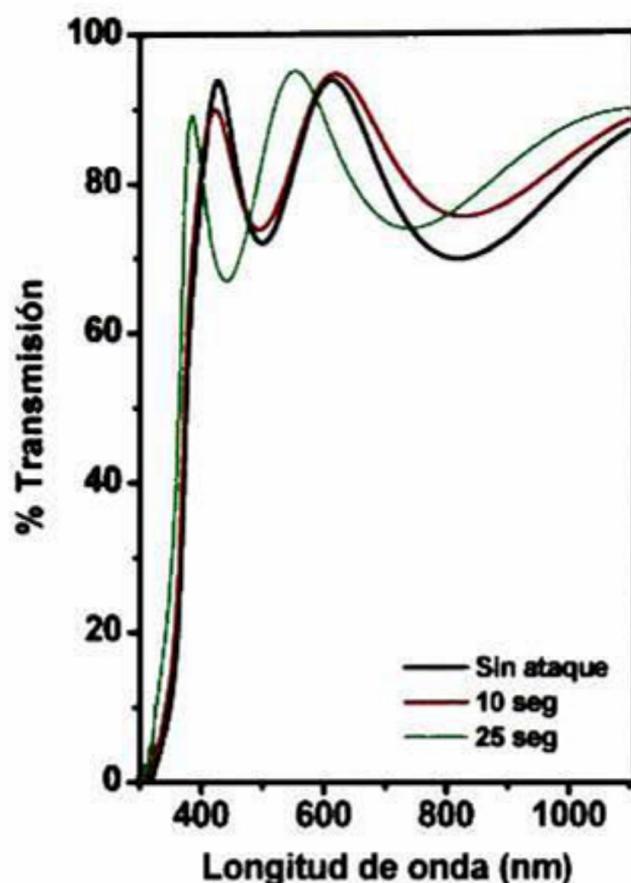


Figura 5.15. Espectros de transmisión, con y sin AQ, de películas con una Ts de 450°C.

Las PDs con y sin AQ fueron probadas como catalizadores mediante el fotoblanqueado de AM y las condiciones experimentales fueron las mencionadas en el capítulo 4 con un tiempo de irradiación de 3 horas. En la Figura 5.16 se presentan los espectros de absorbancia de las concentraciones remanentes de AM antes y después del AQ. Estos espectros son comparados con el correspondiente al de la concentración inicial de AM. De la Figura, es claro que las películas presentan una AF menor al incrementarse el tiempo de ataque. En la Tabla 5.2 se presentan los valores de CN de AM obtenidos a partir de los espectros de absorbancia.

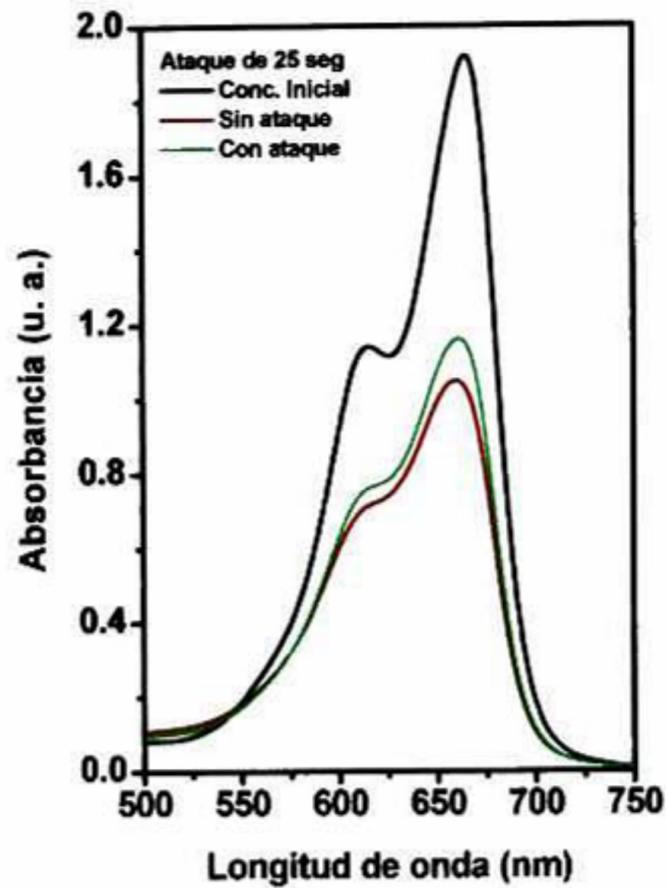


Figura 5.16. Espectros de absorción de las PDs con una T_s de 450°C , después de FH, con y sin AQ. Con tiempo de irradiación de 3 hrs.

Tabla 5.2. CN de AM para películas de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ con una T_s de 450°C , antes y después del AQ, para tiempos de exposición a la luz UV de 3 hrs.

Tiempo del AQ (seg)	CN Inicial	CN Final
0	1.0	0.5955
10	1.0	0.6420
25	1.0	0.6764

Para las películas de $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$, la AF es máxima cuando ambas fases se encuentran formando la película, ya que al atacar las muestras ésta se ve disminuida significativamente. Por lo tanto, una buena AF se debe a la presencia de un acople de semiconductores entre el ZnO y el Zn_2TiO_4 .

CONCLUSIONES.

Las conclusiones del trabajo desarrollado en las películas de CdO + CdTiO₃, con una R_{Cd} de 0.67, son las siguientes:

- ❖ El efecto de la Ts, sobre las fases cristalinas presentes (el CdO y el CdTiO₃) en éstas PDs, se estudio mediante la técnica de DRX. A partir de los difractogramas, fue calculado el TG y determinadas las CR de cada fase. El incremento de la CR del CdTiO₃ se explico mediante una cristalización del CdTiO₃ amorfo, más una contribución adicional que proviene de la reacción entre el CdO y el TiO₂ amorfo. Las mínimas diferencias entre el TG y la CR de cada fase, fueron encontradas a 490°C y 550°C.
- ❖ La baja transmisión óptica de las películas se encuentra asociada a: 1) una alta rugosidad superficial de las películas, 2) un alto índice de refracción y 3) niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida, asociados a defectos cristalinos y/o superficiales del material. El borde de absorción es una contribución del CdO, CdTiO₃ y el TiO₂.
- ❖ De los resultados obtenidos a partir de los espectros de absorbancia después del fotoblanqueado de AM, los valores mínimos calculados para la CN (máxima AF) se encontraron a las Ts de 490 °C y 550 °C. Temperaturas a las cuales los valores de TG y CR de ambas fases, son muy similares entre sí; según los resultados obtenidos en la sección de rayos-X.
- ❖ Se encontró evidencia adicional que corrobora que, el efecto responsable de que la eficiencia del proceso fotocatalítico sea alta (alta AF), es un acople de semiconductores entre las fases de CdO y de CdTiO₃. Estos resultados se obtuvieron a partir del AQ de las películas durante un determinado tiempo de exposición al HCl.

Para las películas de ZnO + Zn₂TiO₄, con una R_{Zn} de 0.49, las conclusiones son las siguientes:

❖ Al incrementar la Ts la calidad cristalina de las PDs de ZnO + Zn₂TiO₄ es favorecida. Observándose que las intensidades de los picos correspondientes al ZnO casi no cambian, pero los correspondientes al Zn₂TiO₄ se definen mejor y aumentan sus intensidades. De esto último podemos decir, que la CR de ZnO no cambia en el intervalo de Ts estudiado, mientras que la del Zn₂TiO₄ aumenta.

❖ En general estas películas presentan alta transmisión óptica, con oscilaciones debidas a efectos de interferencias; esto ultimo evidencia una alta uniformidad en el espesor de las PDs.

❖ La eficiencia del proceso fotocatalítico, para estas películas, se incrementa con la Ts, logrando un valor mínimo de la concentración de AM (máxima AF) en una Ts de 550 °C. La tendencia de la AF es el de aumentar a Ts ≥ 550 °C, sin embargo no es posible realizar experimentos a estas temperaturas debido a que el tipo de substrato (vidrio porta-objeto) es una limitante.

❖ Al igual que las películas de Ti/Cd, los resultados experimentales muestran que el efecto del acople de semiconductores entre el ZnO y el Zn₂TiO₄ contribuye a la alta AF observada en las PDs.

PERSPECTIVAS.

Hacer un estudio más amplio de las propiedades de los materiales obtenidos en este trabajo, ya que muchas de éstas no se conocen; debido a que estos materiales son relativamente nuevos, hablando estrictamente de su aplicación en fotocátalisis heterogénea. Se pretende determinar propiedades como el potencial redox (el cual es muy importante para nuestro fin), resistividad, índice de refracción, el valor de ancho de banda prohibida, etc; las cuales pueden relacionarse con la AF de las PDs.

Usar como fotocatalizadores las PDs de $\text{CdO} + \text{CdTiO}_3$ y $\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ para la degradación de otros compuestos orgánicos, diferentes al AM.

Obtener PDs multicomponentes a partir de otros óxidos semiconductores, como el In_2O_3 con el TiO_2 , CdO y ZnO , para ser probadas como fotocatalizadores en la degradación de compuestos orgánicos. Y así comparar su AF con las películas obtenidas en este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

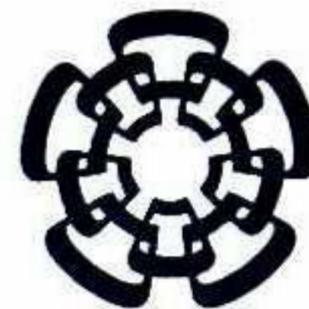
- [1] B. Sánchez, A. I. Cardona, J. Peral y M. I. Litter, "Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 47.
- [2] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M.I. Maldonado, *Chemosphere*, 38(5), pp. 1145-1156 (1999).
- [3] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez y A. Campos, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, pp. 163–174 (2000).
- [4] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. Bandala, S. Gelover y T. Leal, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 62-63.
- [5] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, *Catalysis Today*, 63, pp. 363-369 (2000).
- [6] Y. Horie, M. Taya y S. Tone, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(4), pp. 577-584 (1998).
- [7] W.A. Jacoby, P.C. Maness, E.J. Wolfrum y D.M. Blake, *Environmental Science & Technology*, 32(17) pp. 2650-2654 (1998).
- [8] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. Bandala, S. Gelover y T. Leal, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 65-66.
- [9] A. Acher, E. Fischer, R. Zellingher e Y. Manor, *Wat. Res.*, 24(7), pp. 837-843 (1990).
- [10] G.E. Jr. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M.I. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney y J.M. Zachara, *Chem. Rev.*, 99(1), pp. 77-174 (1999).
- [11] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *Photocatalysis. Fundamentals and Appl.* BKC, Inc., pp. 24-37 (1999).

- [12] Y. Murata, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 7(284), pp. 50-56 (2000).
- [13] H. Yumoto, T. Inoue, S.J. Li, T. Sako y K. Nishiyama, *Thin Solid Films*, 345(1), pp. 38-41 (1999).
- [14] M. Fukaya, H. Taoda, E. Watanabe, T. Nonami, K. Iseda, K. Kato, S. Kunieda y S. Kato, *Aichi*, 28, pp. 11 (1997).
- [15] K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami y Y. Kera, *Applied Catalysis B. Environmental*, 30, pp. 429-436 (2001).
- [16] A. Fujishima, *Taiyo Enerugi*, 26(2), pp. 2-6 (2000).
- [17] Y. Murata, *Semento Konkurito (Cement and Concrete)*, 622, pp. 32-37 (1998).
- [18] A.V. Dijken, A.H. Janssen, M.H.P. Smitsmans, D. Vanmaekel-bergh, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 10(1998), pp. 3513-3522.
- [19] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, *J. Environ. Sci. Health*, 34(1999), pp.1829-1838.
- [20] C.A.K. Gouvea, F. Wypych, S.G. Morales, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, *Chemosphere*, 40(2000), pp.433-440.
- [21] B. Dindar, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol.*, 140(2001), pp. 263-268.
- [22] B. Neppolian, M.V. Shankar, V. Murugesan, *J. Sci. Ind. Res. Vol. 61*, pp. 224-230 (2002).
- [23] Y. Guo, Y. Wang, Ch. Hu, Y. Wang y E. Wang, *Chem. Mater.* 12(2000), pp. 3501-3508.
- [24] J. Zhang, M. Minagawa, T. Ayusawa, S. Natarajan, H. Yamashita, M. Matsuoka y M. Anpo, *J. Phys. Chem.* 104 (2000), Japón, pp. 11501-11505.
- [25] H. Wang, P. Xu y T. Wang, *Mater. y Desing*, 23(2002), pp. 331-336.
- [26] John P. Mckelvey, "Física del Estado Sólido y de Semiconductores", Limusa, México (1980), pp. 282-288.
- [27] R. Candal, S. Bilmes, M. A. Blesa, "Semiconductores con Actividad Fotocatalítica", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 95-100.
- [28] C.J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, 1990, pp. 20-30.

- [29] C.J. Brinker, G.W. Scherer; "Sol-Gel Science", Academic Press, 1990, pp. 787-837.
- [30] X. Doménech, W. Jardim, M. Litter, "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 23.
- [31] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, J. Yao, Applied Catalysis A: General 299 (2006), pp. 218-223.
- [32] Römpps Chemie-Lexikon. "Titandioxid", 9. Auflage; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1992.
- [33] R. J. Candal, S. A. Bilmes, M. A. Blesa, "Semiconductores con Actividad Fotocatalítica", en: M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), La Plata (2001), pp. 86.
- [34] P. Falaras, A. Hugot-Le, M.C. Bernard, A. Xagas, Solar En. Mat. & Solar Cells 64 (2000), pp. 167-184.
- [35] T. Chu, Ch. San, J. Appl. Phys., 88(8), 2000, pp. 4628-4633.
- [36] C. I. Zúñiga, G. Torres, S. Jiménez, O. Jiménez y R. Castanedo, Modern Phys. Letters B, 15(17-19), 2001, pp. 726-729.
- [37] D.M. Carballada, R. Castanedo, O. Jiménez, S. Jiménez, G. Torres, C.I. Zúñiga, Thin Solid Films, 371(2000), pp. 105-108.
- [38] Z. Zhao, D. L. Morel, C. S. Ferekides, Thin Solid Film, 413(2002), pp. 203-211.
- [39] F. A. Benko y F. P. Koyberg, Solid State Commun. 57, 901(1986).
- [40] A. Shiori, Jpn. Patent 7.909, 995(1979).
- [41] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, Phys. Rev. B 59 (1999) pp. 8026.
- [42] F. C. Brown, "Física de los Sólidos: Cristales iónicos, vibraciones de las redes e imperfecciones, Reverte, Barcelona(1970), pp. 54-60, 65-87.
- [43] K. Cheol, D. Y. Ma, K. H. Kim, Thin Solid Films, 305, 201(1997).
- [44] T. Minami, T. Miyata y T. Yamamoto, J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4), 1999, pp. 1822.
- [45] E. M. Levin, H. I. McMurdie y F. P. Hall, "Phase Diagrams for Ceramics", Amer. Ceramic Soc., Columbus Ohio (1956), pp. 61.

- [46] F. H. Dulin y D. E. Rase, *J. Amer. Ceramic Soc. V.*, 43(3), 1960, pp. 125-131.
- [47] S. F. Bartram y R. A. Slepety's, *J. Amer Ceramic Soc.*, 44(10), 1961, pp. 493-499.
- [48] O. Yamaguchi, M. Morimi, H. Kawabata y K. Shimizu, *Communications Amer. Ceramic Soc.*, 70(5), 1987, pp. C97-C98.
- [49] B. Li, Z. Yue, L. Li, J. Zhou, Z. Gui, *Journal Mater. Scie., Mater. Electronics* 13 (2002), pp. 415.
- [50] J. T. Konttinen, C. A. P. Zevenhoven y M. M. Hupa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1997), pp. 2340-2345.
- [51] Z. X. Chen, A. Derking, W. Koot, M. P. vanDijk, *J. Catal.* 161, 730(1996).
- [52] N. N. Lysova, D. N. Tmenov, V. P. Luk'yanenco, *J. Appl. Chem. USSR* 65, 1500(1993).
- [53] C. Yee Shin, C. Yen Hwei, C. In Gann, C. Guo Ju, *Solid State Communications* 128, 203(2003).
- [54] A. Montenero, M. Canali, G. Gnappi, D. Bersani, *Appl. Organometal. Chem.* 11 (1997), pp. 137.
- [55] G. H. Haertling y C. E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 1(1971).
- [56] G. Torres, R. Castanedo, A. Cruz, J. G. Mendoza, O. Zelaya, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, 90(15), 2006, pp. 2280-2288.
- [57] M. A. Yakubovskii, V. I. Zametin, L. M. Rabkin, *Sov. Phys. J:* 21 (1978), pp. 133.
- [58] T. Bein, K. Brown, G. C. Fye, C. J. Briler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 111(1989), p. 1740.
- [59] Y. Shimizu, H. Komatsu, S. Michishita, M. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, 34(1996), p. 493.
- [60] M. Skoglundh, L. Lowedalh, K. Janson, L. Dalh, M. Nygren, *Appl. Cataly.*, 53(1970), p. 56.
- [61] H. Dislich, in: L. C. Klein (Ed.), *Sol. Gel Technol. Thin Films, Fiber, Performs, Electronics and Speciality Shapes*, Noycs Publications, Park Ridge, NJ, 1993, p. 50.
- [62] A. Fijishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37(1972).
- [63] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [64] W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230 (1987).
- [65] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335-352 (1987).

- [66] M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi y M. Matsuoka, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35(2005) pp. 1–27.
- [67] J. Peral, X. Domènech y D.F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 117 (1997).
- [68] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, *Catalysis Today*, 63, 363-369 (2000).
- [69] J. Peral y D.F. Ollis, *J. Molec. Catal.*, 115, 347 (1997).
- [70] Peral y D.F. Ollis, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 741. D.F. Ollis y H. Al-Ekabi H. Editores, Elsevier, 1993.
- [71] B. Sánchez, A.I. Cardona y M. Romero, *CYTED Subprog. V*, 73-79 (1998).
- [72] B. Sánchez, A.I. Cardona y P. Avila, *V Congreso Nac. de M. A, P. Cong. y Exp. Madrid* (2000).
- [73] Y. Horie, M. Taya y S. Tone, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(4), 577-584 (1998).
- [74] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia, (1994).
- [75] D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. Kluwer Academic Publishers (1991).
- [76] J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
- [77] M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán y H. D. Mansanilla, *Vol. 41, Issue 8*, pp. 1193-1197 (2000).
- [78] S. M. Kanan, M. A. Omary, H. H. Patterson, M. Matsuoka y M. Anpo, *J. Phys. Chem.* 104(2000), Japón, pp.3507-3517.
- [79] A. A.-G. A., S. M. Aboul-Fotouh, A. K. Aboul-Gheit, *Appl. Cat. A.*, 215(1), 2001, pp.161-173.
- [80] H. Bubert y H. Jenett, "Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany(2002), pp. 277-279.
- [81] M. Susuki, T. Ito, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, 78(25), 2001, pp. 3968-3970.



Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. MARÍA EUNICE DE ANDA REYES TITULADA: "OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE CdO + CdTiO₃ Y DE ZnO + Zn₂TiO₄ OBTENIDAS POR SOL-GEL", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, A LOS SEIS DÍAS DEL MES DE NOVIEMBRE DEL DOS MIL SEIS.

DR. GERARDO TORRES DELGADO

DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ

DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008780