

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

UNIDAD QUERETARO

**Síntesis y Caracterización de una Heterounión TiO_2 - Fe_2O_3 con Posible
Aplicación como Material Fotocatalítico para el Tratamiento de Agua
Contaminada**

**Tesis que presenta
Carlos Esteban García Sánchez**

**para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias
en la Especialidad de
Materiales**

**Directores de la Tesis:
Dr. Juan Francisco Pérez Robles
Dr. José Apolinar Cortés**

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Abril 2013

| | |
|----------|------------|
| CLASIF.. | CQ00213 |
| ADQUIS.. | CQ-229-3SE |
| FECHA: | 10-01-2014 |
| PROCE: | Den-2014 |
| \$ | |

Si tienes curiosidad, pregunta.

Si la respuesta no te convence, investiga.

Si lo que leíste no satisface tu curiosidad, observa.

Y si lo que observaste no te provee de la respuesta, experimenta.

Dedico esta tesis a mis padres, María del Sagrario Sánchez Vázquez y Esteban García Ramírez. Gracias por su cuidado, paciencia y esfuerzo, a ustedes les estaré en deuda toda mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer término a Dios por permitirme vivir hasta el día de hoy. Agradezco también enormemente a mi familia, que si bien mucho ha batallado conmigo, nunca ha perdido la paciencia y en gran medida gracias a ellos estoy aquí.

Quisiera agradecer al CONACYT por otorgarme la beca con la que realicé mis estudios de maestría. Agradezco igualmente al Cinvestav Unidad Querétaro por todo, especialmente a todas las personas que en mi estancia en la institución me ayudaron y alentaron para que pudiera concluir mis estudios.

Entre estas personas, hago mención especial del Dr. José Apolinar Cortés y el Dr. Juan Francisco Pérez Robles, quienes fueron mis asesores de tesis y de quienes aprendí bastante y reconozco su enorme paciencia conmigo. También agradezco al Dr. Yurii Vorobiov y al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán por fungir como mis sinodales y por ser mis profesores en varias asignaturas.

Agradezco de la misma manera al Dr. José Martín Yañez Limón y el Dr. Gabriel Luna Bárcenas, quienes ocuparon el cargo de coordinador académico de la unidad en este tiempo, y a quienes debo mucho por la gran ayuda que me prestaron.

Agradezco también con mucho afecto a los auxiliares de investigación M. C. Luz María Reyna Avilés Arellano y M. T. Rivelino Flores Farías, de quienes aprendí muchísimo. De igual manera agradezco a los auxiliares de investigación Ing. José Alfredo Muñoz Salas, Ing. Eleazar Urbina Álvarez, M. I. Adair Jiménez Nieto, Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde, M. C. Joaquín Márquez Marín, Q. A. Cyntia Ivette Zúñiga Romero, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, Dra. Marcela Gaytán Martínez, M. C. Edmundo Gutiérrez Arias, M. T. José Juan Veles Medina, I. Q. María del Carmen Delgado Cruz, Tec. Agustín Galindo Sifuentes, M. C. Reina Araceli Mauricio Sánchez e Ing. Carlos Alberto Ávila Herrera; todos ellos excelentes personas, con mucha paciencia y disposición para enseñar.

Doy gracias también a mis compañeros de generación del propedéutico y de la maestría, a los cuales les debo muchísimo y sin cuya ayuda sin duda no estaría aquí. Agradezco en particular a

Emilia Olivos Lagunes, Enrique Samaniego Benitez, Luis Alberto Cáceres Días y Edgar Arturo Chávez Urbiola, pues aunque sin duda de todos recibí siempre un gran apoyo, a ellos cuatro recurrí hasta el cansancio.

Agradezco de igual forma a todos mis compañeros de laboratorio, grandes amigos de quienes aprendí mucho y quienes hicieron mis labores diarias mucho más divertidas.

Agradezco también a todos los investigadores del Cinvestav. Del mismo modo, doy gracias a Margarita Escobosa Molina y Raquel de Mayela Badillo Barrera por su gran esfuerzo, tolerancia y paciencia en su labor en la coordinación académica.

De igual forma agradezco a todo el personal del Cinvestav, a todas las personas de la Dirección, Subdirección y los departamentos de Recursos Humanos, Compras, Recursos Financieros, Recursos Materiales, Mantenimiento y Servicios Generales, la Coordinación Académica, la Coordinación Técnica, el departamento de Cómputo y Comunicaciones, la Biblioteca, Asistencia Secretarial, el cuerpo de vigilancia, la brigada de limpieza, el comedor y a los investigadores y estudiantes del área de Matemáticas.

Finalmente, agradezco a toda persona que en mi estancia en el Cinvestav tuve la oportunidad de conocer, sea trabajador, estudiante, profesor o visitante. De verdad que mi estancia no hubiera sido la misma si cualquiera de ellos no hubiera estado ahí. A todos, con mucho cariño, muchísimas gracias.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 7 |
| 2. Justificación | 9 |
| 3. Marco Teórico | 11 |
| 3.1. Semiconductores | 11 |
| 3.2. Uniones de Semiconductores | 12 |
| 3.3. Doble Capa Eléctrica | 13 |
| 3.4. Fotocatálisis Heterogénea | 16 |
| 3.5. Propiedades del TiO_2 | 17 |
| 3.6. Propiedades del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 20 |
| 3.7. Estado del Arte en el Uso de Heterouniones en Fotocatálisis | 21 |
| 3.7.1. Heterouniones $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 21 |
| 3.7.2. Otras Heterouniones | 22 |
| 3.8. Posición Relativa de las Bandas del TiO_2 y el Fe_2O_3 | 24 |
| 4. Objetivos | 27 |
| 4.1. Objetivo General | 27 |
| 4.2. Objetivos Específicos | 27 |
| 5. Metodología | 29 |
| 5.1. Materiales y Equipo | 29 |
| 5.1.1. Materiales | 29 |
| 5.1.2. Equipo Empleado en la Caracterización | 29 |
| 5.1.2.1. Difracción de Rayos X | 29 |
| 5.1.2.2. Espectroscopia UV- Vis | 32 |
| 5.1.2.3. Medición de Potencial Zeta y Tamaño de Partícula | 32 |
| 5.2. Síntesis de la Heterounión $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 36 |
| 6. Resultados y Discusión | 41 |
| 6.1. Resultados de Difracción de Rayos X | 41 |
| 6.2. Espectroscopia UV-Vis | 41 |
| 6.3. Mediciones de Potencial Zeta y Tamaño de Partícula | 42 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 6.4. Mecanismo de Formación | 50 |
| 7. Conclusiones y Perspectivas | 53 |
| 7.1. Conclusiones | 53 |
| 7.2. Perspectivas | 53 |
| Bibliografía | 54 |

Lista Abreviaturas y Símbolos

Lista de Símbolos

λ .- Longitud de onda.

E_g .- Banda de energía prohibida.

h_{bv} .- portador de carga positiva generado en la banda de valencia por la ausencia de un electrón que ha sido excitado a la banda de conducción, conocido con el nombre de *hueco*.

e_{bc} .- electrón que ha sido excitado de la banda de valencia a la banda de conducción.

P25.- TiO₂ Degussa P25

α - Fe₂O₃.- Fase hematita del compuesto Fe₂O₃.

Lista de Abreviaturas

fig. .- Figura

ec. .- ecuación

SPS.- Espectroscopia de fotovoltaje superficial.

DRX.- Difracción de Rayos X.

UV-Vis.- Ultravioleta- Visible.

UV.- Ultravioleta.

TOA.- Tecnologías de Oxidación Avanzada.

ÍNDICE GENERAL

Resumen

Resumen

Se sintetizó una heterounión entre el polvo de TiO_2 Degussa P25 y la fase hematita del compuesto Fe_2O_3 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en forma de partículas. Para la síntesis se utilizaron partículas comerciales de TiO_2 Degussa P25 y se formó el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en contacto con éstas por una modificación del método de depósito por baño químico. La heterounión obtenida fue estudiada por difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis y un método electroacústico para la determinación del tamaño de partícula y potencial zeta. Se propone finalmente el mecanismo de formación del material en base a los cambios en la carga superficial del TiO_2 Degussa P25 en medio acuoso con la adición de los precursores.

Abstract

In this work, particles of a heterojunction between TiO_2 powder Degussa P25 and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) were produced. TiO_2 particles were used as seeds, forming $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on their surface through a modified chemical bath deposition method. The heterojunction was studied using X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and zeta potential and particle size measurement through an electroacoustic method. Finally, the formation mechanism of the heterojunction is proposed based on TiO_2 surface charge variations as reactants were added.

Capítulo 1

Introducción

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (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 la ley o por el uso posterior del efluente tratado. Para hacer frente a esta situación se está recurriendo en algunos países a las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOA). Las TOA son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Las TOA han sido definidas como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Este radical posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TOA reúnen además a reductores químicos que permiten transformar contaminantes poco susceptibles a la oxidación, como los iones metálicos. Entre estas últimas se encuentra la fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (luz visible o ultravioleta) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones que generan al radical hidroxilo, así como la destrucción de los contaminantes. Todo este proceso ocurre sin que el catalizador sufra cambios químicos.

El TiO_2 es muy probablemente el material fotocatalítico más estudiado hasta ahora debido a su alta eficiencia en la degradación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa, su baja toxicidad y su alta estabilidad. Sin embargo, entre los factores que limitan su aplicación a gran escala se encuentra la necesidad de ser activado por luz ultravioleta.

Como una alternativa para favorecer su aplicación, el TiO_2 se ha modificado de varias maneras, entre las que se encuentra la unión a otros semiconductores para dar lugar a una heterounión. Esta alternativa tiene la ventaja de que los portadores de carga, electrones y huecos, generados por la radiación absorbida pueden ser transferidos selectivamente a uno de los semiconductores, reduciendo así su recombinación. Además, el semiconductor al que esté unido el TiO_2 puede tener una banda prohibida lo suficientemente pequeña para ser excitado por luz visible.

En la presente tesis se sintetiza una heterounión entre el polvo de TiO_2 Degussa P25 y la fase hematita del Fe_2O_3 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en forma de partículas. Se eligió el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por la posición relativa de los bordes de sus bandas de valencia y conducción respecto a los del TiO_2 , la cual favorece la transferencia de carga. Al mismo tiempo el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene una banda prohibida lo suficientemente pequeña (2.2 eV) para absorber radiación en una región del espectro visible. Se eligió además el polvo Degussa P25 de TiO_2 por haber sido ampliamente estudiado en la literatura y ser producido comercialmente.

Dicha heterounión tiene el objetivo final de ser utilizada como material fotocatalítico en un medio acuoso, el cual sea capaz de ser activado con luz visible. Sin embargo, el alcance de este trabajo es únicamente su síntesis y la caracterización del mismo, quedando para investigaciones futuras la evaluación de su actividad fotocatalítica.

En la caracterización de la heterounión se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Ultravioleta- Visible y mediciones de potencial zeta y tamaño de partícula. La síntesis se realizó por una modificación de los métodos de depósito por baño químico empleados para materiales similares. Se propuso además el mecanismo de formación del material considerando los cambios en las cargas superficiales del TiO_2 Degussa P25 conforme se llevaba a cabo la síntesis.

Capítulo 2

Justificación

El TiO_2 Degussa P25 es un material fotocatalítico ampliamente estudiado por su eficiencia en la degradación de contaminantes en fase acuosa, al grado que en muchos trabajos se emplea como material de referencia para comparar las propiedades de nuevos materiales. Sin embargo, debido a las bandas prohibidas de las fases cristalinas que lo componen (las fases anatasa con $E_g = 3.2$ eV y rutilo con $E_g = 3$ eV) su aplicación queda limitada por la necesidad de utilizar luz ultravioleta para activarlo. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en cambio, aunque es capaz de absorber luz dentro del espectro visible ($E_g = 2.2$ eV) es un ineficiente material fotocatalítico en la degradación de moléculas orgánicas que no sean fuertes oxidantes o fuertes agentes acomplejantes (Kormann et al. (1989); Peng et al. (2010)). La heterounión entre ambos semiconductores propone una alternativa para generar portadores de carga excitando al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con luz visible, promover la separación de los mismos y mejorar la eficiencia inherente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Aunque existen trabajos relacionados con heterouniones entre TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, los materiales reportados han sido producidos mayormente en forma de películas delgadas o partículas nanométricas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adheridas a formas micrométricas del TiO_2 , lo que presenta el inconveniente de una reducción en el área expuesta al medio que contiene los contaminantes. Es por ello que en este trabajo se pretende obtener la heterounión partiendo de partículas nanométricas de TiO_2 .

Para producir las heterouniones entre estos dos materiales, en la literatura se emplean usualmente fases únicas del TiO_2 , ya sea anatasa o rutilo. En este trabajo en cambio usaremos el polvo comercial TiO_2 Degussa P25 en la síntesis de la heterounión, el cual presenta ambas fases simultáneamente. La ventaja de obtener un material eficiente a partir de dicho polvo radica en que al ser comercial y poseerse mucha información de sus propiedades, la viabilidad económica de la aplicación práctica de la heterounión y su estudio se ven favorecidos.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Semiconductores

Un material aislante difiere de un conductor en que sus electrones están distribuidos en bandas de energía separadas por regiones en las que no existen orbitales electrónicos, mismas que reciben el nombre de bandas prohibidas (abreviadas E_g en este documento). Las bandas prohibidas resultan de la interacción entre los electrones de conducción con los núcleos ionizados que forman parte del cristal.

Un material se comporta como un aislante si las bandas permitidas están llenas o vacías, lo que ocasiona que ningún electrón pueda moverse cuando se aplica un campo eléctrico. Un material es un metal si sus bandas permitidas están parcialmente llenas (entre 10 y 90%). Finalmente un material se considera un semiconductor si una o dos bandas están ligeramente llenas o ligeramente vacías.

En un semiconductor las bandas permitidas ubicadas por encima de la banda prohibida reciben el nombre de bandas de conducción, mientras que aquellas que se encuentran por debajo se denominan bandas de valencia. En la fig. 3.1.1 se muestra un esquema simplificado de la estructura de bandas de un semiconductor.

En lo que respecta a la ocupación por electrones en la estructura de bandas, la densidad electrónica para un cierto valor de energía está dada por la cantidad de estados disponibles en un intervalo infinitesimal alrededor de ese valor de energía y la distribución de Fermi-Dirac. Esta densidad tiende a disminuir con el decremento de la temperatura. Además, la probabilidad de encontrar un nivel energético ocupado disminuye conforme nos alejamos del valor de energía del nivel de Fermi, E_F , nivel en el cual la probabilidad de encontrar un estado ocupado por un electrón es $\frac{1}{2}$.

La adición de una impureza a un semiconductor puede producir cambios en sus propiedades eléctricas. De la misma manera la deficiencia estequiométrica de alguno de los constituyentes en un semiconductor compuesto (formado por más de un elemento químico) trae este tipo de implicaciones. Por ejemplo, la adición de átomos de Boro al Silicio en una proporción de 1 átomo de Boro por cada 10^5 de Silicio, incrementa en 10^3 su conductividad a temperatura ambiente.

Aquellas impurezas capaces de donar un electrón al material en que son incluidos reciben el nombre de donadores. Ejemplos de esto son el Fósforo y Nitrógeno en el Silicio, pues poseen

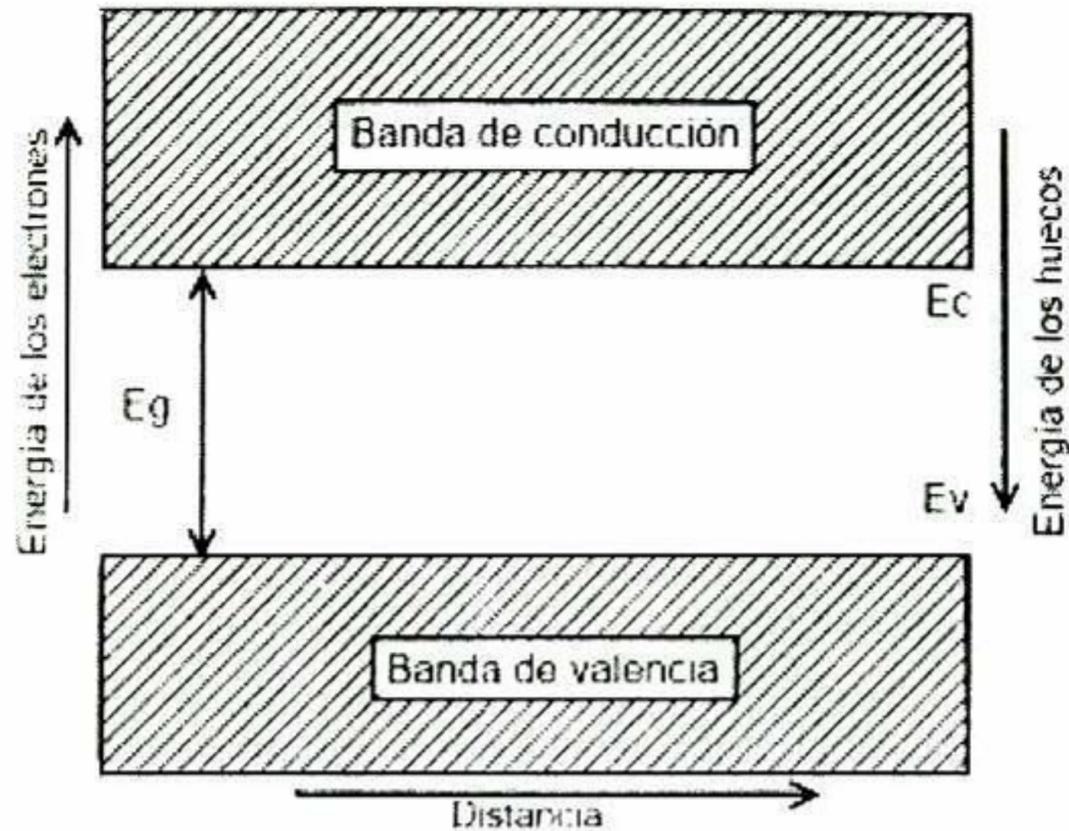


Figura 3.1.1: Estructura simplificada de bandas en un semiconductor.

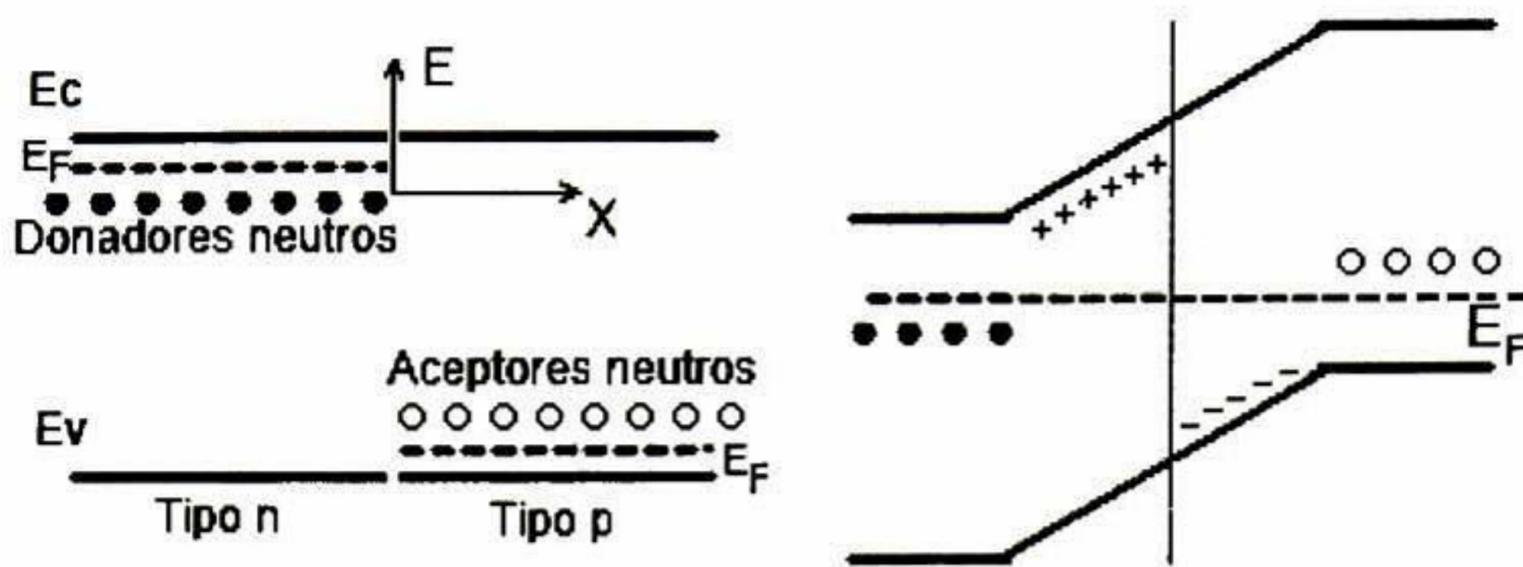
5 electrones de valencia capaces de formar los cuatro enlaces covalentes que forma el Silicio y poseen un electrón más restante. Los estados energéticos debidos a una impureza donadora suelen ubicarse próximos a la banda de conducción en la estructura de bandas.

Por otro lado, aquellas impurezas capaces de aceptar un electrón del material huésped dejando un hueco (la ausencia de un electrón, simbolizado en el resto del texto como h) en la banda de valencia son llamadas aceptoras. Un ejemplo de este tipo de impureza es el Boro insertado en la red del Silicio citado con anterioridad. Los estados energéticos asociados a las impurezas aceptoras se localizan cerca de la banda de valencia.

Cuando la mayor concentración de impurezas en un semiconductor es de tipo donadora, se dice que el semiconductor es de tipo n . Cuando la mayor concentración es en cambio de impurezas aceptoras, se dice que el semiconductor es tipo p .

3.2. Uniones de Semiconductores

Cuando las regiones tipo n y tipo p de un semiconductor se unen para formar un cristal continuo, los portadores de carga se redistribuyen de tal manera que el nivel de Fermi sea el mismo en todo el semiconductor. En la vecindad de esta unión, electrones provenientes de impurezas donadoras se transfieren a impurezas aceptoras cercanas. Esto da lugar a un dipolo formado por una capa de donadores que se han cargado positivamente (ionizados) en el lado tipo n y otra de aceptores cargados negativamente (también ionizados) en el lado tipo p . El dipolo produce un campo eléctrico que llevaría a un electrón de conducción al lado tipo n y un hueco en la banda de valencia al lado tipo p . La unión queda definida por el lugar donde el nivel de Fermi está justo a la mitad de la E_g . La región del dipolo se extiende a cada lado de la unión y su extensión total recibe el nombre de espesor de la misma. A este tipo de uniones se les llama homouniones; un diagrama de la formación de una homounión puede verse en la fig. 3.2.1.



(a) Regiones tipo n y tipo p antes de formar la unión. (b) Homounión. Los signos $+$ y $-$ indican la presencia de donadores y aceptores ionizados, respectivamente.

Figura 3.2.1: Formación de una unión n - p tras unir las regiones tipo n y tipo p de a).

Cuando las regiones tipo n y tipo p a cada lado de la unión están formadas por diferentes semiconductores, al material resultante se le denomina heterounión. En la práctica, las heterouniones sufren de una dificultad en la interfaz que consiste en que el nivel de Fermi está fijo en esta región por estados superficiales, pudiéndose formar una barrera Schottky en alguna de las bandas.

3.3. Doble Capa Eléctrica

Hablaremos a continuación particularmente de lo que ocurre a una superficie sólida cargada sumergida en agua. Debido a su alta constante dieléctrica, el agua es un buen solvente para iones. Por esta razón la mayor parte de las superficies dentro del agua están cargadas. La carga eléctrica de dichas superficies puede generarse por varios procesos, por ejemplo, algunos iones pueden adsorberse a una superficie o disociarse de la misma. Otra manera de cargar una superficie es aplicando una diferencia de potencial entre ésta y un contraelectrodo como ocurre en una celda electroquímica. Las cargas en la superficie dan lugar a un campo eléctrico que atrae contraiones, es decir, iones de carga opuesta. La capa de cargas en la superficie y la formada por los contraiones reciben el nombre de doble capa eléctrica. En el modelo más simple, los contraiones se unen directamente a la superficie cargada y neutralizan las cargas superficiales tal como ocurre en un capacitor de placas paralelas. Al plano de los contraiones adsorbidos se le llama *plano externo de Helmholtz* o *plano de Stern*. Así, el campo eléctrico generado por las cargas superficiales está limitado al espesor de una capa molecular. Sin embargo, este modelo no es capaz de describir la capacitancia asociada a la doble capa, un fenómeno que puede ser medido experimentalmente.

Posteriormente, Gouy y Chapman abordaron el problema considerando en su modelo el movimiento térmico de los iones, fenómeno que promueve la remoción de los iones adsorbidos a la superficie. Esto conlleva la formación de una capa difusa que se extiende más allá de una capa molecular. Estos investigadores aplicaron la teoría de la doble capa a una superficie plana y posteriormente Debye y Huckel calcularon el potencial eléctrico y la distribución de iones alrededor

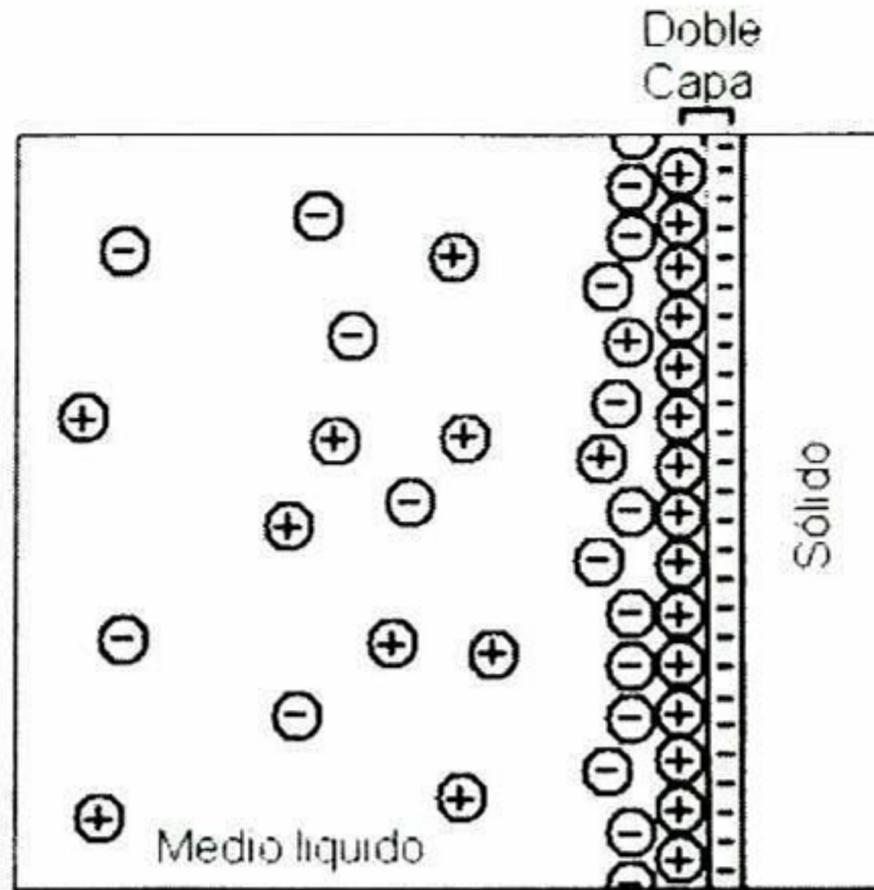


Figura 3.3.1: Esquema de la doble capa eléctrica.

de una partícula esférica. Ambas teorías, sin embargo, consideran al líquido como un medio continuo y a los iones no como cargas puntuales, sino como una distribución continua de carga. En la figura 3.3.1 puede verse un esquema de la doble capa generada por una superficie sólida plana que se encuentra cargada en un medio líquido. En la figura 3.3.2 se representan las distribuciones de potencial y las densidades de carga de tres modelos diferentes de la doble capa.

Para obtener la distribución de potencial eléctrico alrededor de la superficie cargada ($\psi(x, y, z)$) se busca la solución de la ecuación de Poisson (3.3.1) una vez que la distribución exacta de carga se conoce. En esta ecuación Q_c representa la densidad de carga local en cm^{-3} , ϵ la permitividad del medio y ϵ_0 la permitividad del vacío. Dado que en las teorías de Gouy- Chapman y Debye- Huckel se considera el movimiento térmico de los iones, para obtener la distribución de iones se recurre a la estadística de Boltzmann.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{Q_c}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.3.1)$$

Para una superficie plana, la solución de esta ecuación lleva a la expresión

$$e^{\gamma/2} = \frac{1 + \alpha e^{-\kappa x}}{1 - \alpha e^{-\kappa x}} \quad (3.3.2)$$

con

$$\alpha = \tanh(e\psi_0/4k_B T)$$

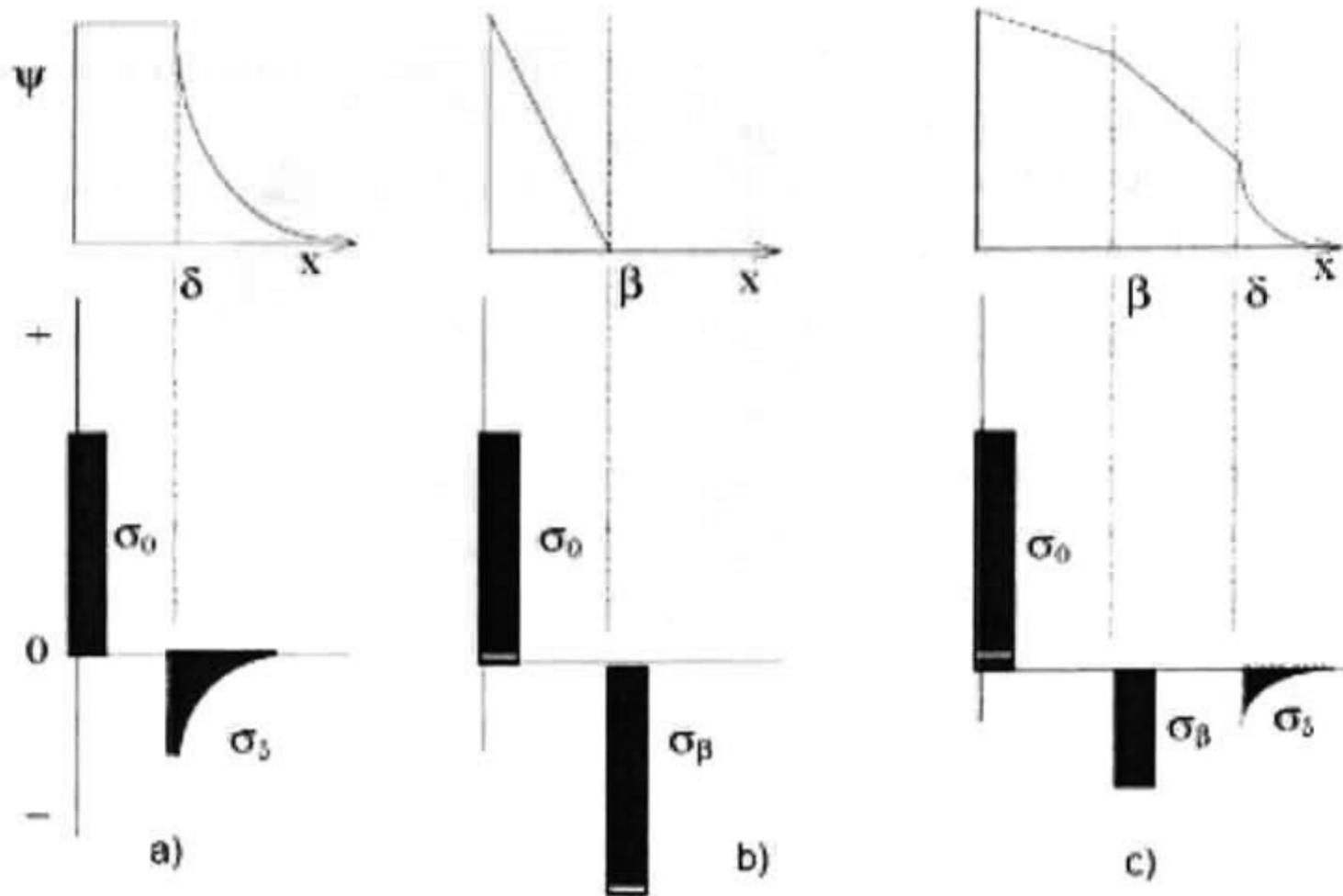


Figura 3.3.2: Perfiles de potencial y densidades de carga en los planos superficial (σ_0), de adsorción específica de contraiones o plano de Stern (σ_β) y de la región difusa (σ_δ) para varios modelos de la doble capa: a) Gouy- Chapman, b) capacitancia constante y c) triple capa.

$$\gamma = \frac{e\psi}{k_B T}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \sum_i c_i^0 Z_i^2}$$

donde ψ_0 es el potencial en la superficie cargada, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, e la carga del electrón, ϵ la permitividad del medio, ϵ_0 la permitividad del vacío, c_i^0 la concentración del i -ésimo tipo de ión en solución y Z_i su respectiva carga. La mitad del valor de la sumatoria $\sum_i c_i^0 Z_i^2$ en esta expresión se denomina *fuerza iónica*.

Para potenciales pequeños (definidos estrictamente como aquellos para los cuales $e|\psi| \ll k_B T$; a temperatura ambiente esto significa que $\psi \leq 25$ mV, aunque la aproximación resulta válida en la mayoría de aplicaciones para potenciales mayores entre 50- 80 mV de acuerdo con Butt y Kappl (2010)), la solución de la ecuación de (3.3.1) lleva a la expresión simplificada

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (3.3.3)$$

Al recíproco de κ se le da el nombre de *longitud de Debye*, y es, como se puede apreciar, una manera de identificar la rapidez de la caída en el potencial con la distancia a la superficie. En ge-

neral, la solución completa (3.3.2) predice potenciales menores para el mismo potencial superficial que la solución para potenciales pequeños (3.3.3).

Cuando se requiere resolver la ecuación de Poisson (3.3.1) para una superficie esférica, se llega a la solución siguiente para potenciales pequeños

$$\psi(r) = \psi_0 \frac{R_p}{r} e^{-\kappa(r-R_p)} \quad (3.3.4)$$

donde ψ_0 es el potencial superficial, R_p es el radio de la partícula, r es la coordenada radial medida a partir del centro de la partícula y κ es el recíproco de la longitud de Debye, como definimos antes. De acuerdo con Butt y Kappl (2010), no existen soluciones analíticas para la ecuación de Poisson completa derivada de este sistema.

Es posible caracterizar el estado de carga y potencial de las partículas suspendidas en un medio líquido a través de la medición de su movilidad electroforética. La aplicación de un campo eléctrico (diferencia de potencial), hará migrar las partículas cargadas hacia el contraelectrodo. El balance entre las fuerzas eléctricas y la resistencia viscosa del fluido hace que las partículas adquieran una velocidad constante. La velocidad por unidad de gradiente de potencial es la movilidad electroforética, y a partir de ella se pueden derivar valores de un potencial llamado potencial zeta (potencial ζ). Este potencial está relacionado con ψ_0 , pero es apreciablemente distinto. El potencial zeta corresponde a un plano situado a cierta distancia de la superficie; muchas veces se acepta que ese plano coincide con el de Stern.

3.4. Fotocatálisis Heterogénea

Dentro de las TOA se encuentra la fotocatálisis heterogénea, un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (luz visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas en el semiconductor.

El material discutido en esta tesis involucra ambos procesos. En una heterounión se busca excitar con radiación de menor energía a un semiconductor de E_g pequeño que sea capaz de inyectar cargas en el segundo semiconductor de la heterounión (cuyo E_g es usualmente mayor y necesita ser excitado con radiación de mayor energía).

La fig. 3.4.1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón- hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar

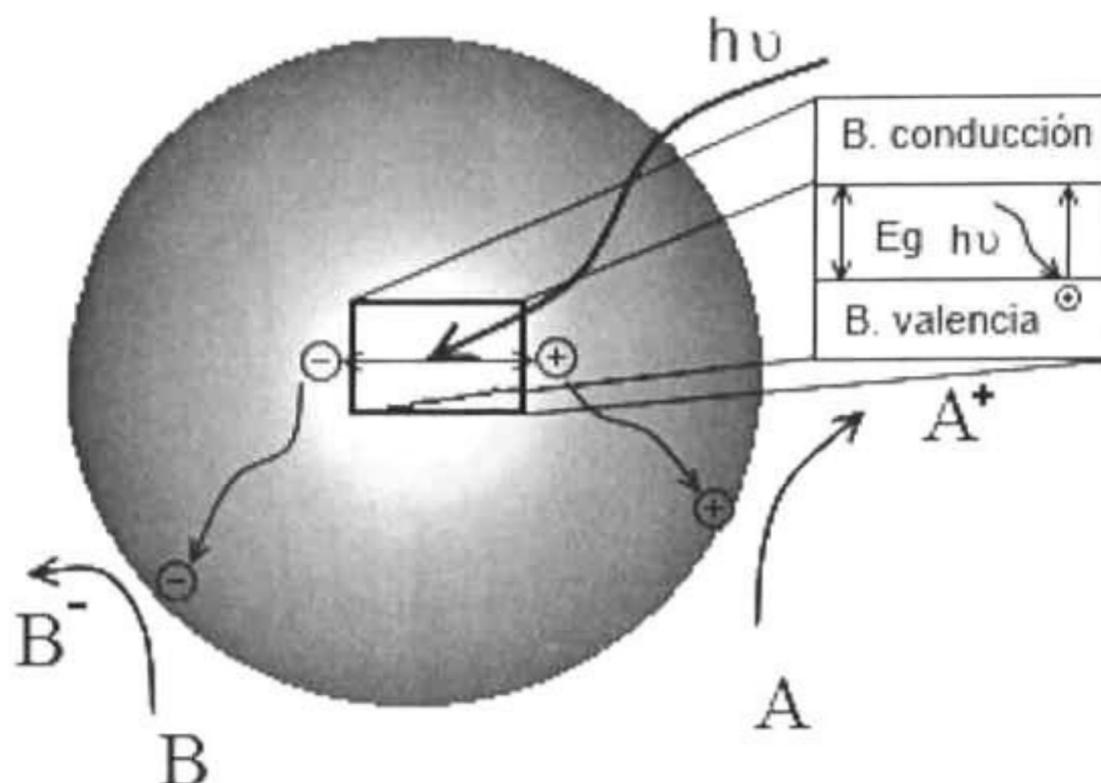


Figura 3.4.1: Procesos involucrados en la fotocatalisis heterogénea. A y B representan a una sustancia reductora y a una oxidante, respectivamente.

a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los huecos en la superficie pueden reaccionar particularmente con iones OH^- adsorbidos o con el agua, generando radicales OH^\cdot y otros radicales. Mientras tanto, la especie aceptora de los electrones suele ser el oxígeno cuando el proceso se lleva a cabo en ambiente aeróbico. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

Los pares electrón-hueco que no alcancen a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinarán y su energía será disipada. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula.

3.5. Propiedades del TiO_2

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como materiales fotocatalíticos, como lo son el TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, etc. Entre estos materiales el más estudiado es el TiO_2 , compuesto que se emplea en la síntesis de la heterounión discutida en esta tesis y cuyas propiedades se presentan a continuación.

El TiO_2 está presente en la naturaleza comúnmente en tres formas minerales, denominadas anatasa, rutilo y broquita. La fase anatasa tiene un sistema cristalino tetragonal, al igual que la fase rutilo, mientras que la broquita tiene un sistema ortorrómbico; todos ellos mostrados en la figura (3.5.1). Además, se han descubierto más recientemente dos formas estables a altas presiones, una de ellas de estructura monoclinica del tipo baddeleyita y la segunda de estructura ortorrómbica del tipo $\alpha\text{-PbO}_2$. La fase rutilo es considerada la fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente. Así, tanto la fase anatasa como la fase broquita se transforman en rutilo tras su calentamiento (Zhang y Banfield (2000)). Sin embargo, esta condición depende del tamaño de partícula, lo que hace posible la síntesis de anatasa en tamaños nanométricos.

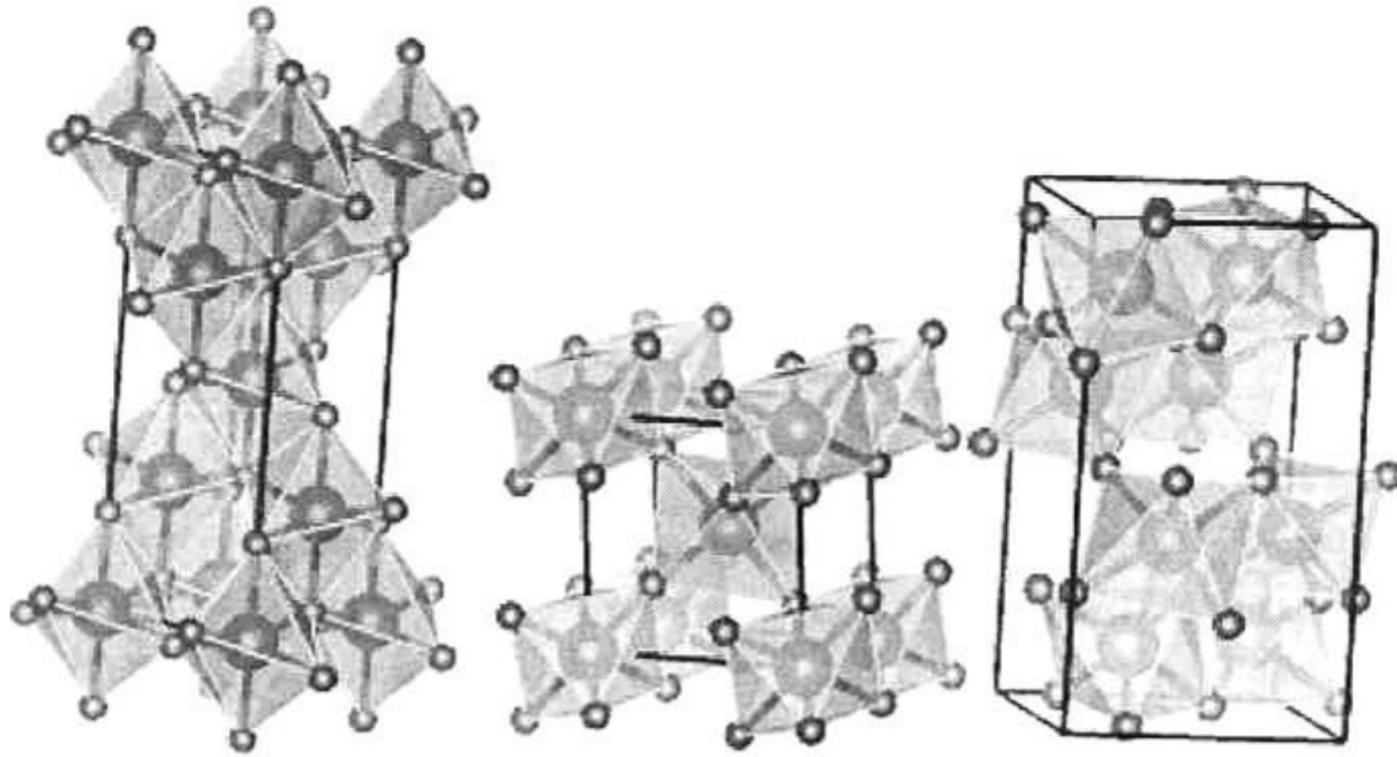


Figura 3.5.1: Celdas unitarias de las fases, de izquierda a derecha, anatasa, rutilo y broquita del TiO_2 . Las esferas mayores de color azul representan átomos de Ti, mientras que las más pequeñas de color rojo representan átomos de O. Imágenes generadas a partir del software VESTA descrito en Momma y Izumi (2011).

Las fases principalmente estudiadas en el área de la catálisis son la anatasa y el rutilo. La banda prohibida asociada a la fase anatasa es 3.23 eV con un borde de absorción de 385 nm ubicado en la región UV del espectro electromagnético, mientras que la banda prohibida asociada al rutilo es de 3.03 eV, correspondiéndole un borde de absorción de 410 nm según Hurum et al. (2003). De estas dos fases puras, a la anatasa se le atribuye generalmente la mayor actividad fotocatalítica. Sin embargo, existen materiales formados por la combinación de varias fases del TiO_2 con una actividad fotocatalítica superior a la de las fases puras (Hurum et al. (2003)).

El TiO_2 es termodinámicamente estable como compuesto no estequiométrico con deficiencia del anión. En el TiO_2 las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de Ti. En realidad, estos iones Ti^{+3} actúan como donadores de electrones y el material es un semiconductor tipo n .

El TiO_2 en contacto con agua sufre la hidroxilación de su superficie a través de la quimisorción disociativa del agua, como se muestra en la fig. 3.5.2. Los sitios A y B en esta figura (que escribiremos como $\equiv \text{Ti}-\text{OH}$ y $=\text{OH}$, respectivamente) participan de reacciones protolíticas superficiales como se muestra en las ecuaciones (3.5.1) y (3.5.2).



Como consecuencia se define una carga superficial σ_0 que puede ser positiva o negativa, como

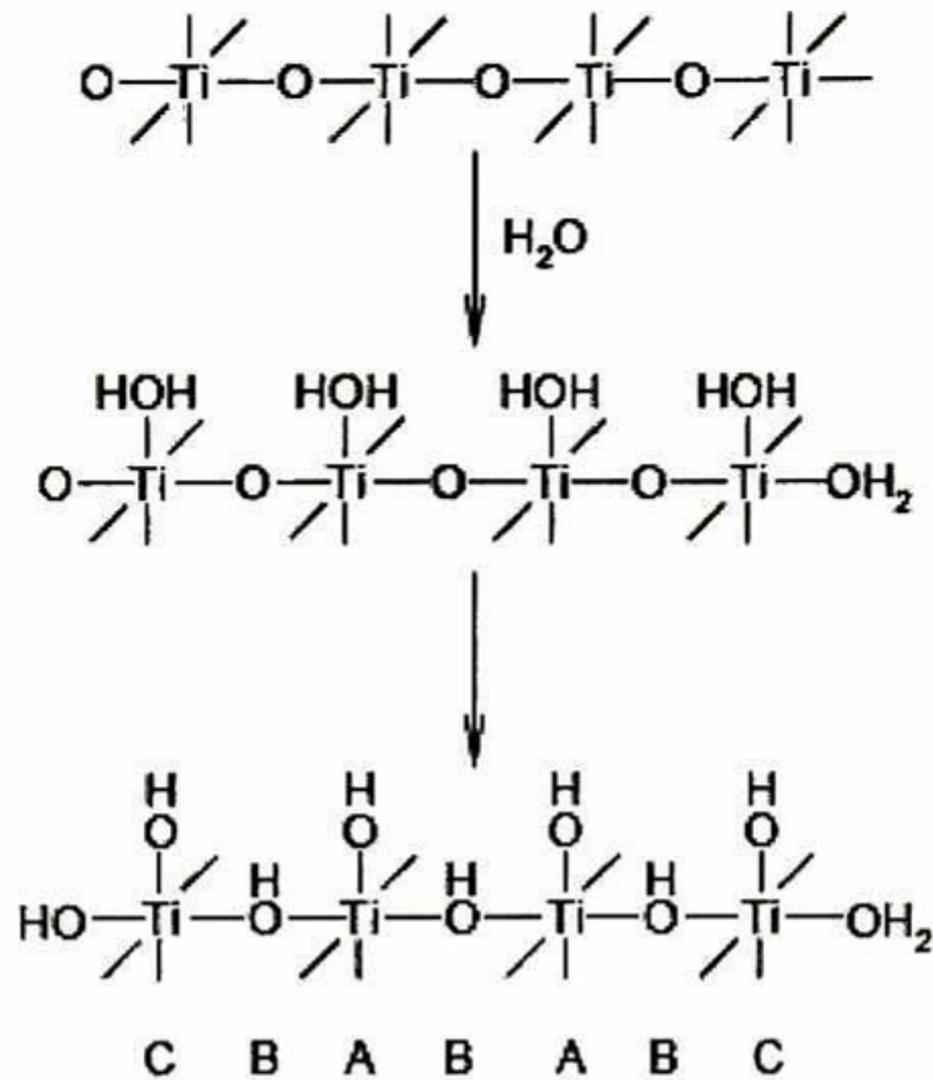


Figura 3.5.2: Esquema simplificado de la hidroxilación del dióxido de titanio a través de la quimisorción disociativa de agua.

muestra la ecuación (3.5.3), donde F es la constante de Faraday con valor de 96500 C.

$$\sigma_0 = F(\{Ti - OH_2^+\} - \{=O^-\}) \quad (3.5.3)$$

El plano que contiene esta carga protónica suele llamarse plano superficial o plano cero. Asociado a la carga superficial, se genera un potencial superficial, ψ_0 , diferente al del seno de la solución (este último, por convención, se toma igual a cero). Los contraiones que neutralizan las cargas superficiales se encuentran disueltos en las adyacencias de la superficie. Se genera pues una doble capa eléctrica, fenómeno descrito en la sección 3.3. Las relaciones entre σ_0 y ψ_0 están dadas por las ecuaciones (3.5.4) y (3.5.5) para el modelo de Stern y el de Gouy-Chapman, respectivamente, donde C es la capacitancia de la doble capa, ψ_β es el potencial en la capa de Stern, n_0 es la concentración de iones en la solución, Z es la carga de los contraiones, ϵ la permitividad del medio, ϵ_0 la permitividad del vacío, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

$$\sigma = C(\psi_0 - \psi_\beta) \quad (3.5.4)$$

| Propiedades del Degussa P25 | |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Energía de ancho de banda | 3.2 eV |
| Longitud de onda umbral | 387 nm |
| Densidad | 3.5 g/cm ³ |
| Constante dieléctrica relativa | 10 |
| Área BET | (50 ± 15) m ² /g |
| Índice de refracción Rutilo/ Anatasa | 3.87/ 2.5- 3 |
| Tamaño de partícula (TEM) | 20- 40 nm |
| Proporción Anatasa: Rutilo | 80- 70: 20- 30 |

Cuadro 3.1: Propiedades Físicas del Degussa P25. Cuadro tomado de Fernández (2003).

$$\sigma = (8\epsilon\epsilon_0k_B T n_0)^{1/2} \sinh\left(\frac{Ze\psi_0}{2k_B T}\right) \quad (3.5.5)$$

Todas las especies adsorbidas en la superficie son potenciales trampas para los h_{bv}^+ o e_{bc}^- (dependiendo de sus propiedades redox).

Uno de los materiales de TiO₂ comerciales formados por una mezcla de fases es el TiO₂ Degussa P25. Este material está compuesto por una mezcla de las fases anatasa y rutilo del TiO₂, en una proporción usualmente reportada como 70: 30. Este material ha sido ampliamente estudiado y sus propiedades se muestran en el cuadro 3.1. El Degussa P25 se emplea como referencia en la evaluación de muchos nuevos catalizadores gracias a su alta eficiencia en la degradación de contaminantes cuando es activado por luz ultravioleta (Hurum et al. (2003)). Es este material el que se emplea como precursor en la síntesis de la heterounión de que es objeto esta tesis.

3.6. Propiedades del α - Fe₂O₃

Otros de los materiales estudiados en el área de la fotocatalisis son los óxidos de hierro. El Hierro (de símbolo químico Fe) con sus 26 protones en el núcleo es un elemento de los metales de transición. Este es el segundo metal más abundante en el planeta. El óxido de Hierro III, de fórmula química Fe₂O₃, es el óxido más común de este elemento.

Se conocen cuatro formas cristalinas del Fe₂O₃ y una amorfa. Las fases cristalinas se denominan por las letras griegas α , β , γ y ϵ . Las formas cristalinas más comunes son la fase α (también conocida como hematita) y la fase γ (también denominada maghemita) y ambas han sido encontradas en la naturaleza. La primera de éstas posee una estructura cristalina romboédrica- hexagonal (ver figura 3.6.1) del prototipo del corindón y la segunda una estructura tipo espinela cúbica. A una temperatura de 650 ° C, la hematita se transforma en Fe₃O₄ (magnetita). La fase ϵ es una fase de transición entre la hematita y la maghemita. La fase β tiene una estructura de bixbita cúbica. En cuanto a sus propiedades magnéticas, la α es antiferromagnética, la β es paramagnética, mientras que las fases ϵ y γ son ferromagnéticas.

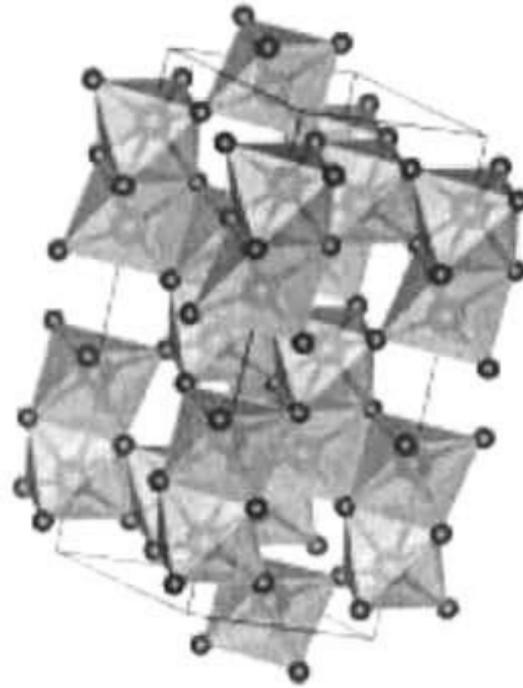


Figura 3.6.1: Celda unitaria del α - Fe_2O_3 . Las esferas de mayor tamaño y color café representan átomos de Fe y las de menor tamaño y color rojo representan a los átomos de O. Imagen generada a partir del software VESTA descrito en Momma y Izumi (2011).

En la hematita, los átomos de oxígeno tienen empaquetamiento hexagonal compacto, mientras que los cationes ocupan 2/3 de los sitios octaédricos. La hematita tiene un espectro de absorción en la región ultravioleta- visible entre los 295 y 600 nm y su banda prohibida reportada es de 2.2 eV.

A pesar de la abundancia y capacidad para la absorción de luz en la región visible, el α - Fe_2O_3 puro tiene una aplicación muy limitada en fotocatalisis debido a su pobre eficiencia en la degradación de contaminantes, la cual ha sido estudiada con anterioridad por Kormann et al. (1989); Peng et al. (2010). Es por esta razón que en esta tesis se busca fabricar una heterounión entre dicho compuesto y el TiO_2 que sea capaz de mejorar la eficiencia inherente al α - Fe_2O_3 .

3.7. Estado del Arte en el Uso de Heterouniones en Fotocatalisis

Como una alternativa en la búsqueda de materiales fotocatalíticos eficientes, se han sintetizado y estudiado diversos materiales formados por una heterounión de semiconductores. Las heterouniones en fotocatalisis tienen el objetivo de generar portadores de carga por la absorción de luz visible o promover la separación de las cargas generadas aprovechando el campo eléctrico que se forma en la interfaz de la unión (siempre que la posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de ambos semiconductores lo favorezcan), reduciendo su recombinación. A continuación, se incluye una revisión de trabajos realizados en esta área, tanto aquellos que involucran al TiO_2 y al Fe_2O_3 como aquellos que incorporan a otros semiconductores.

3.7.1. Heterouniones TiO_2 - Fe_2O_3

Peng et al. (2010) prepararon heterouniones entre microbarras de TiO_2 (fase anatasa) y nanopartículas de α - Fe_2O_3 por impregnación de iones Fe^{+3} . Estos materiales fueron más activos en la degradación del colorante Naranja II en solución acuosa empleando luz visible que el α - Fe_2O_3 o el

TiO₂ por separado, actividad que incrementó con la proporción de Fe₂O₃. A partir de mediciones de SPS (Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial, abreviado así por sus siglas en inglés) por la técnica de la sonda de Kelvin, se dedujo la posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción de ambos materiales. Además, de estudios de SPS y TPS (siglas de la técnica *Transient Photovoltage Spectroscopy*) se concluyó que las cargas generadas por fotoexcitación pueden separarse bajo el efecto del campo eléctrico interfacial cuando se ilumina la heterounión con luz visible, fenómeno que explica la mejora en la actividad catalítica.

Kuang et al. (2009) produjeron nanotubos de TiO₂ en fase anatasa (obtenidos por anodización de un electrodo de Ti) modificados con partículas de α -Fe₂O₃ formadas en su superficie. El material se sintetizó por el tratamiento térmico de los nanotubos previamente recubiertos de Fe(OH)₃ por baño químico secuencial. De estudios fotoelectroquímicos (fotocorriente y fotopotencial) se concluyó que en el material existe un tiempo de vida largo para los e_{bc} y h_{bv}^+ en su superficie cuando son generados por irradiación con luz UV-Vis. Este comportamiento se justifica por la posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores que permite la transferencia de electrones generados en el TiO₂ al α -Fe₂O₃. Este hecho promueve la separación de cargas y evita su recombinación; además de que el α -Fe₂O₃ puede generar portadores absorbiendo luz del espectro visible.

Los autores Zhang y Lei (2008) prepararon recubrimientos de TiO₂ (fase anatasa) y α -Fe₂O₃ sobre fibra de carbón activado por el método de depósito químico de vapor orgánico de metales. Este material mostró buena actividad fotocatalítica en la degradación de Naranja de Metilo en solución acuosa usando luz visible respecto a un recubrimiento únicamente de TiO₂ sobre carbón activado, además de que su reutilización fue factible.

Liu y Gao (2006) recubrieron nanohojas de TiO₂ (fase rutilo) con partículas de α -Fe₂O₃ por el método de depósito por baño químico, empleando ácido mercaptoacético para lograr la adhesión. Se evaluó la actividad fotocatalítica de este material mediante la degradación de Azul de Metileno en solución acuosa con irradiación de luz visible. Se propone una mayor eficiencia del material modificado respecto a las nanohojas de TiO₂ de las que se partió. La mejora se explica por la transferencia de electrones desde la banda de conducción del Fe₂O₃ hacia la del TiO₂.

Por último, el trabajo de Zhang et al. (1998) reporta la obtención de una película formada por una heterounión de TiO₂ y α -Fe₂O₃ por el método de *spin-coating*. A partir de mediciones de SPS se determinó un modelo de bandas para la película y se dedujo el mecanismo de transferencia interfacial de cargas fotoinducidas. Según este mecanismo, la separación de cargas en esta heterounión es factible.

3.7.2. Otras Heterouniones

Hu et al. (2011) prepararon un fotocatalizador a partir de una heterounión de CeO₂ y partículas de Cu₂O ($E_g = 2$ eV) por un método de impregnación-reducción, para la degradación con luz visible del colorante Naranja Ácido 7. En el trabajo se reporta un incremento en la actividad fotocatalítica respecto al CeO₂ puro que es atribuida al mejoramiento en la absorción de luz visible y

la transferencia de carga entre la unión *p-n*.

Shamaila et al. (2011) produjeron una nueva heterounión entre BiOCl y WO₃ por el método de impregnación húmeda, mismo que fue evaluado en la degradación de Rodamina B con luz visible en medio acuoso. Esta heterounión presentó una alta actividad fotocatalítica comparada con sus constituyentes por separado y con Degussa P25. Se propone que el resultado se origina en el uso de WO₃ capaz de absorber la luz visible y a la separación de cargas fotogeneradas por efecto de la heterounión.

Zhang et al. (2009) reportan un fotocatalizador magnético formado por la heterounión entre Fe₃O₄ y BiOCl. La estructura de este material consiste en nanopartículas de Fe₃O₄ implantadas en nanohojuelas de BiOCl. Este material mantuvo la actividad fotocatalítica de las hojuelas de BiOCl puras en la degradación de Rodamina B en disolución acuosa con irradiación de luz visible. La mejora ocurrió a pesar de que otros sistemas formados por los mismos compuestos y con estructura núcleo- coraza perdieron su actividad fotocatalítica intrínseca con la inclusión de las partículas magnéticas. De acuerdo a los autores, este hecho se relaciona con que los electrones y huecos generados pueden ser transferidos a la magnetita y reaccionar con las especies en solución gracias a una interfaz con menos defectos entre ambos semiconductores. Este tipo de interfaz fue formada gracias a la similitud entre los parámetros de red de ambos materiales.

Un material compuesto de partículas micrométricas de FeTiO₃ (banda prohibida de 2.58 – 2.9 eV) y partículas nanométricas de TiO₂ fue sintetizado por Gao et al. (2008) para la degradación de compuestos orgánicos usando luz visible. Estos investigadores encontraron una máxima eficiencia en la degradación de 4- clorofenol en disolución acuosa en un material 28 % FeTiO₃ y 72 % TiO₂ en peso, logrando una descomposición del 13 % después de 2 horas de irradiación. Los autores proponen que la alta actividad fotocatalítica se debe a la cercanía entre las bandas de valencia de ambos semiconductores.

Huang et al. (2007) sintetizaron un fotocatalizador formado por una heterounión de WO₃ y SrNb₂O₆ por el método de molienda y recocido, para la degradación del colorante Naranja de Metilo en solución acuosa con luz ultravioleta. Los materiales obtenidos muestran mejores propiedades fotocatalíticas que los compuestos iniciales por separado, sugiriendo que esto se debe a la separación de electrones y huecos en la interfaz de ambos semiconductores.

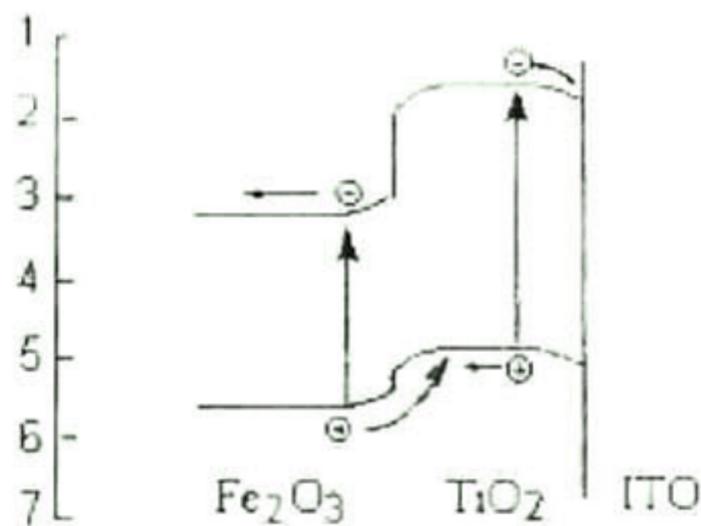
Tada et al. (2000) produjeron películas de TiO₂ por sol- gel en forma de bandas en un patrón discontinuo sobre una película de SnO₂ a su vez crecida sobre vidrio. Este material se evaluó en la degradación de etanal en medio gaseoso con irradiación de luz de $\lambda > 300$ nm. La actividad fotocatalítica de esta película es superior a la de una película continua con los mismos componentes (y que una película de TiO₂ continua depositada sobre cuarzo). El incremento en la actividad fotocatalítica es atribuido a la transferencia de carga entre los dos materiales, lo que es posible porque el borde de la banda de conducción del SnO₂ es 0.41 eV más bajo que el del TiO₂; mientras que el borde de la banda de valencia del TiO₂ es 1.1 eV más alto que el del SnO₂.

Cao et al. (2000) prepararon una película compuesta por una capa de TiO₂ depositada sobre una de SnO₂ por depósito químico de vapor mejorado por plasma. En esta película, ambos componentes están expuestos a la superficie gracias a una diferencia importante entre las redes de ambos

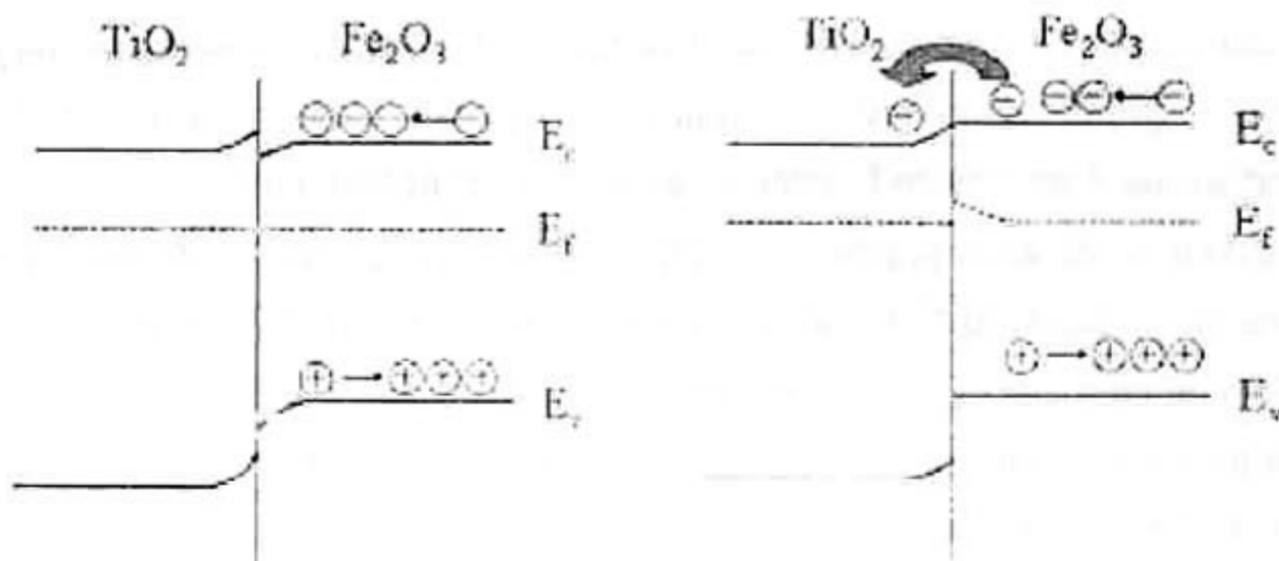
materiales que permite que el TiO_2 crezca como islas. Los autores encuentran que una película con 0.53 mg de TiO_2 depositada sobre la capa de SnO_2 tiene mejor actividad fotocatalítica en la degradación de una solución acuosa de fenol bajo iluminación de $\lambda > 290 \text{ nm}$ que una película de TiO_2 que contiene 2.93 mg de TiO_2 . A partir de estudios de SPS, los autores sugieren que existe un proceso de transferencia de carga entre ambos materiales y este fenómeno es responsable del mejoramiento en la actividad fotocatalítica.

3.8. Posición Relativa de las Bandas del TiO_2 y el Fe_2O_3

Las referencias Zhang et al. (1998) y Peng et al. (2010) proponen ambas un modelo para la estructura de bandas de la heterounión entre el TiO_2 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La primera de ellas se muestra en la fig. 3.8.1a y fue obtenida por mediciones de SPS de una película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2 sintetizada por la técnica de *spin-coating*. Según este modelo, las bandas de conducción y valencia del TiO_2 poseen una energía superior a las respectivas bandas del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la separación de cargas en la interfaz es un proceso favorable.



(a) Modelo de energía de bandas para la heterounión entre el TiO_2 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante la iluminación, tomada del trabajo de Zhang et al. (1998).



(b) Modelo de energía de bandas para la heterounión entre el TiO_2 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en equilibrio térmico y el mecanismo de separación y transporte de cargas generadas durante la iluminación, tomada de la referencia Peng et al. (2010).

Figura 3.8.1: Modelo de la estructura de bandas de la heterounión entre el TiO_2 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

El segundo modelo fue reportado por Peng et al. (2010) y se aprecia en la fig. 3.8.1b. Este

modelo se propuso a partir de las mediciones de las funciones de trabajo de ambos materiales utilizando un equipo de sonda de Kelvin. El material estudiado es la heterounión de microbarras de TiO_2 en fase anatasa y nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De acuerdo a este segundo modelo la separación de cargas en la interfaz sigue siendo un proceso favorable, aunque difiere del modelo reportado en la referencia anterior.

Capítulo 4

Objetivos

4.1. Objetivo General

Producir una heterounión entre el polvo comercial de TiO_2 Degussa P25 y la fase hematita del Fe_2O_3 (α - Fe_2O_3) y caracterizarle, con la posibilidad de ser evaluado en estudios posteriores como una material fotocatalítico que pueda ser activado con luz visible en el proceso de degradación de contaminantes en agua.

4.2. Objetivos Específicos

1. Encontrar un método de síntesis para la heterounión TiO_2 Degussa P25 y la fase α - Fe_2O_3 en forma de polvo.
2. Caracterizar la heterounión para determinar su adecuada composición, fase cristalina y el efectivo crecimiento de la fase α - Fe_2O_3 en contacto con las partículas comerciales de TiO_2 Degussa P25, así como la absorción de radiación electromagnética por el material en la región visible.

Capítulo 5

Metodología

5.1. Materiales y Equipo

5.1.1. Materiales

Se utilizó polvo TiO_2 Degussa P25 (abreviado sólo P25 en el resto del texto) obtenido de la compañía Degussa México. Las propiedades reportadas para este material se muestran en la tabla 3.1 en la sección 3.5. Se caracterizó el material en su estado original mediante microscopía electrónica (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) para asegurar su pureza e investigar su distribución de tamaños, resultados que pueden verse en la fig. 5.1.1. La gráfica de EDS muestra principalmente picos asociados al Ti y O. Pueden verse también una parte ancha de baja intensidad debida a contaminación por el Al empleado en la elaboración de la pastilla usada en la medición. Finalmente se identifica un pico asociado al C presente en el ambiente de preparación de la muestra. En la imagen de microscopía electrónica se ve como el P25 está formado por aglomerados de diámetro cercano a los 100 nm con forma redondeada.

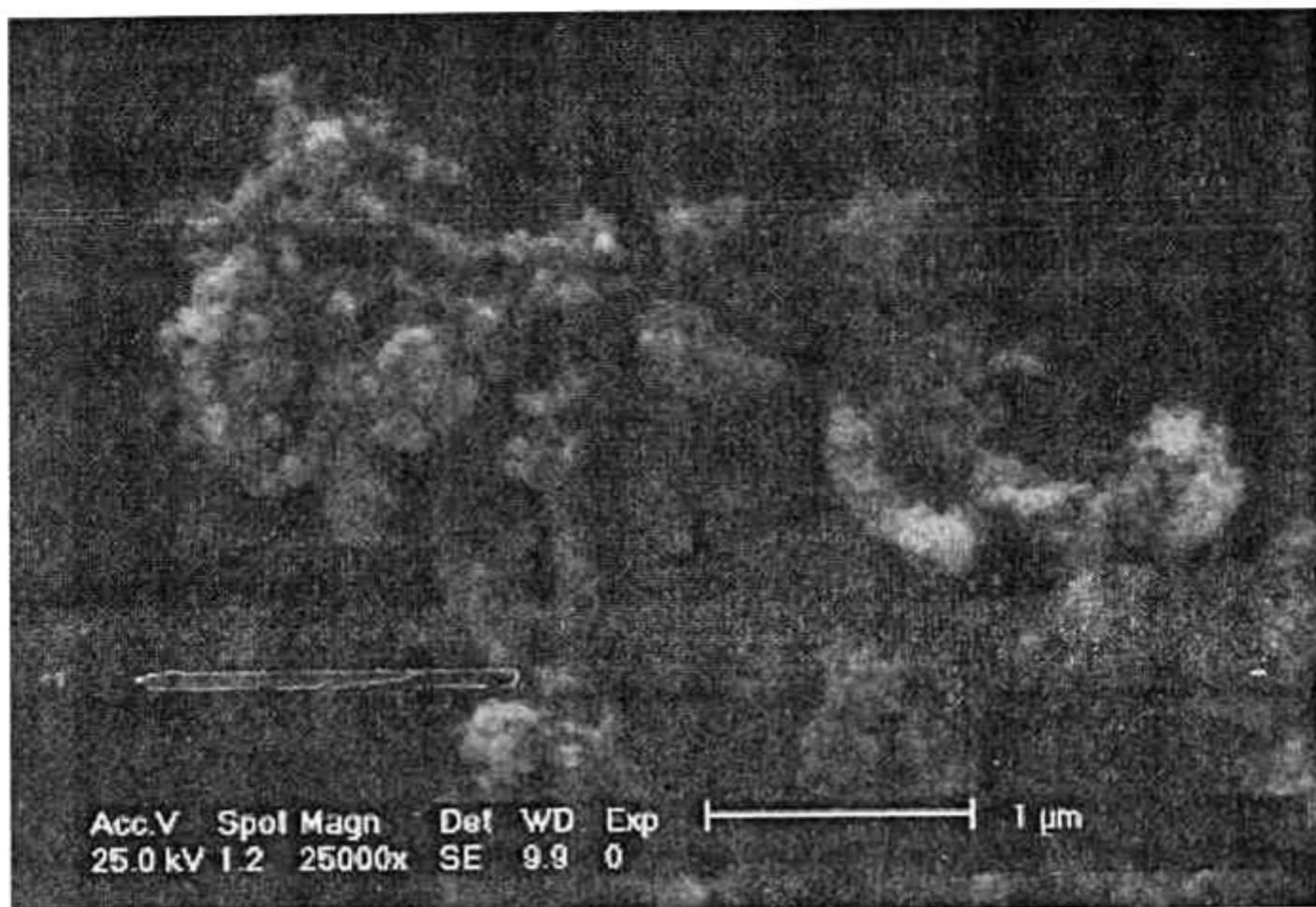
En la síntesis de la heterounión entre el TiO_2 Degussa P25 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se utilizó $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ marca J. T. Baker (ensayo 98.3%) e NaOH también de la marca J. T. Baker (ensayo 97%). El agua empleada en dicha síntesis y los procesos de caracterización posteriores fue agua desionizada (resistividad igual a 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$) obtenida de un desionizador de la compañía Milli-Q.

5.1.2. Equipo Empleado en la Caracterización

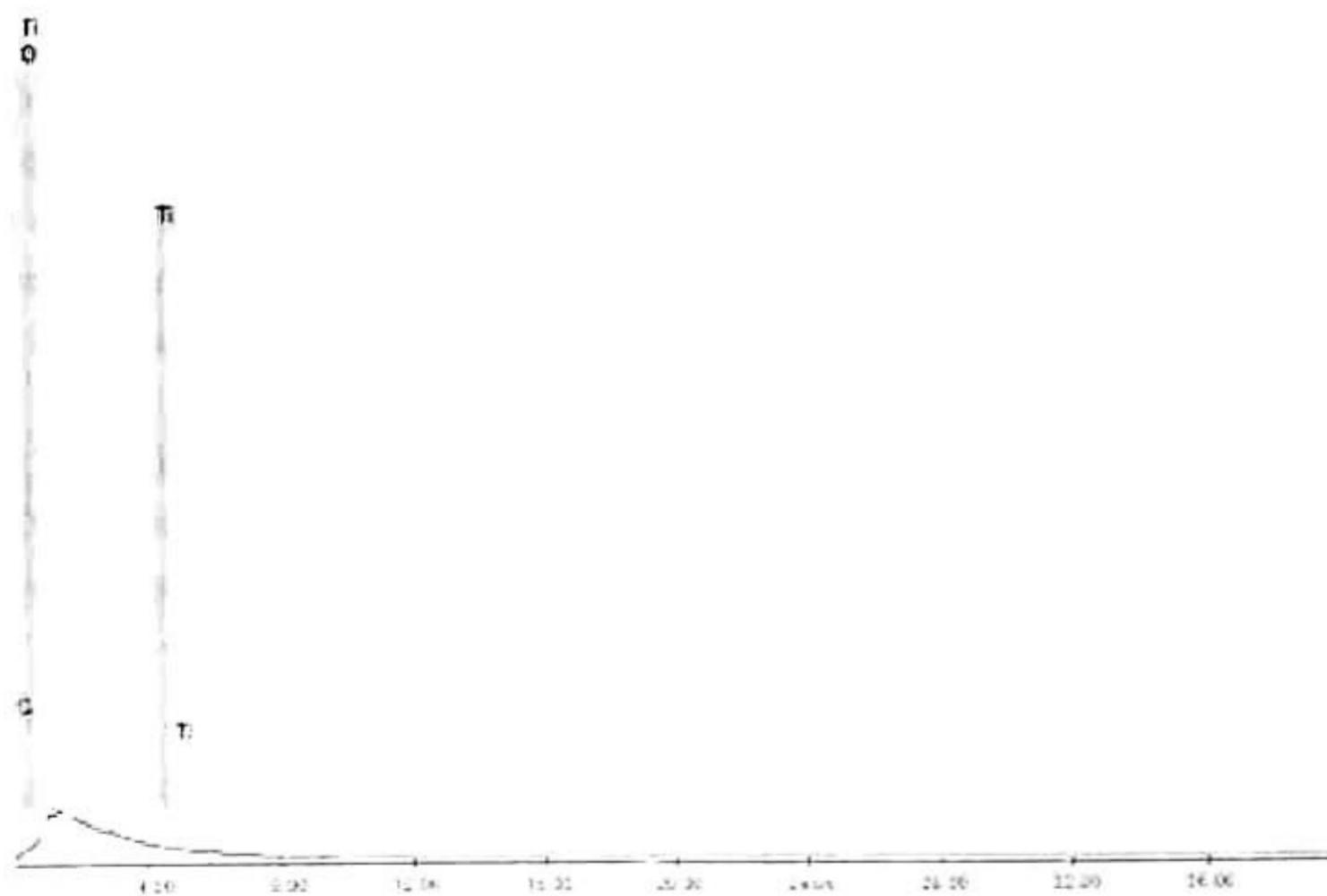
5.1.2.1. Difracción de Rayos X

Esta técnica está basada en la interferencia generada entre ondas electromagnéticas que han sido dispersadas elásticamente por el arreglo periódico que forman los átomos en la estructura cristalina de un material.

Cuando dos ondas dispersadas que tienen vectores de propagación paralelos se encuentran completamente en fase, la onda resultante de su interferencia tiene el doble de amplitud que las originales. Por el contrario, cuando dos ondas interfieren estando completamente fuera de fase entre sí,



(a) Imagen de microscopia electrónica del P25.



(b) Analisis de espectroscopia dispersa del P25.

Figura 5.1.1: Imagen de microscopia electrónica de barrido y análisis de EDS del polvo P25 tal y como se recibió del proveedor.

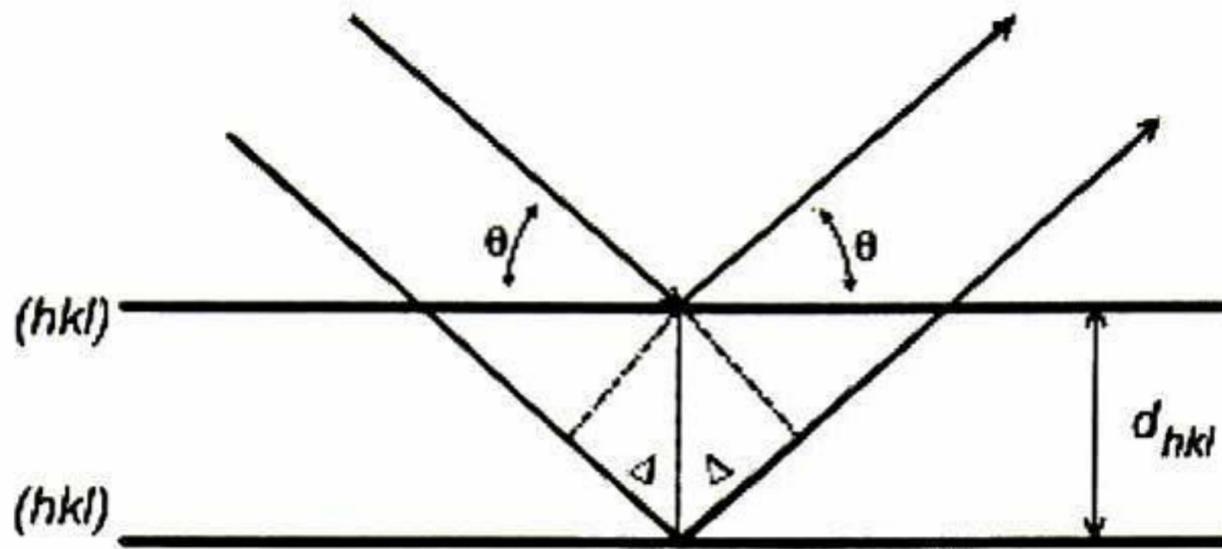


Figura 5.1.2: Ley de Bragg.

el resultado es la anulación de las ondas. Al primer caso se le denomina interferencia constructiva, mientras que el segundo recibe el nombre de interferencia destructiva.

Una ley útil para la interpretación de patrones de difracción de rayos X es aquella formulada por W. H. Bragg y W. L. Bragg y conocida simplemente como la Ley de Bragg. De acuerdo con esta ley, la difracción de rayos X causada por un material cristalino puede ser explicada por medio de reflexiones especulares de los rayos X incidentes, ocasionadas por una serie de planos cristalográficos del mismo. Cada plano perteneciente a la familia con índices de Miller (hkl) puede ser considerado como un objeto que puede dispersar los rayos. La familia de planos es periódica en la dirección perpendicular a los mismos y la distancia de repetición es igual a la distancia interplanar d_{hkl} . La difracción de una onda por un conjunto de objetos periódicamente ordenados puede ser lograda únicamente cuando el haz de rayos X incide en ciertos ángulos, aquellos para los cuales las ondas resultantes de la dispersión interfieren constructivamente. Para la Ley de Bragg, estos ángulos son obtenidos geoméricamente, como se muestra en la fig. 5.1.2.

Considerando un frente de ondas con un vector de propagación común que forma un ángulo θ con los planos de la familia (hkl) , la reflexión especular de estas ondas consistirá también en un frente de ondas paralelas que forman el mismo ángulo θ con todos los planos. La diferencia en las trayectorias entre ondas reflejadas por planos sucesivos, 2Δ , está determinada por la expresión $2\Delta = 2d_{hkl}\sin\theta$. Por tanto, aquellos ángulos para los cuales se obtiene una interferencia constructiva y una señal en un patrón de difracción de rayos X deben cumplir la relación

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5.1.1)$$

donde n se toma normalmente como 1.

Entonces, un patrón de difracción de rayos X puede generarse variando el ángulo de incidencia de los rayos sobre una muestra de un material. Este patrón puede finalmente ser interpretado empleando la Ley de Bragg para obtener información sobre su estructura cristalográfica, asociando

los máximos de la gráfica con los ángulos del rayo incidente para los que fueron obtenidos y las correspondientes distancias interplanares del cristal.

En este trabajo se empleó un difractómetro de rayos X de la marca *Rigaku* modelo *Dmax2100* con un blanco de Cobre (con una λ de emisión de 1.5406 nm) para la generación de los rayos X y filtro para K_{β} de Níquel. Se utilizó esta técnica para la determinación de la efectiva formación del Fe_2O_3 en la fase α (hematita). La identificación de los patrones de difracción se hizo con ayuda del software JADE versión 5.

5.1.2.2. Espectroscopia UV- Vis

El método más directo y probablemente el más simple para estudiar la estructura de bandas de un semiconductor es la medición de su espectro de absorción. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón de un estado de menor a uno de mayor energía. Por tanto, estudiando la radiación transmitida por una suspensión de un semiconductor en función de la longitud de onda, pueden descubrirse las posibles transiciones de un electrón y aprender sobre la distribución de estados en el semiconductor. Este es el fundamento de la espectroscopia UV- Vis aplicada a semiconductores.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro de marca Ocean Optics modelo QE65000 y una fuente de luz DT- Mini- 2 de la misma compañía. La medición es procesada a través del software Spectra Suite. Se recurrió a esta espectroscopia para obtener información sobre el E_g del material sintetizado, así como corroborar su absorción en la región visible. Específicamente se realizaron mediciones de absorbancia, la cual es igual a $-\log_{10}T$ para sistemas que cumplen con la ley de Beer- Lambert (estrictamente, que absorben luz pero no la dispersan), donde T representa el cociente entre la intensidad de la luz transmitida por la muestra y la incidente en la misma.

5.1.2.3. Medición de Potencial Zeta y Tamaño de Partícula

Para las mediciones de tamaño de partícula y potencial zeta, se empleó el equipo Acoustosizer IIs fabricado por Colloidal Dynamics, mostrado en la fig. 5.1.3. A continuación se describe brevemente el principio de operación del mismo.

El Acoustosizer IIs calcula el potencial zeta a partir de la movilidad dinámica. Para ello, mide el efecto ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) a 14 frecuencias específicas entre 1 y 20 MHz. Este efecto consiste en la formación de una onda acústica en un medio líquido que contiene partículas cargadas por la aplicación de un campo eléctrico alternante (ver fig. 5.1.4).

La generación de una onda acústica involucra un cambio de momento de la suspensión lo que requiere que una fuerza neta actúe sobre ella, sin embargo, la fuerza eléctrica debido al voltaje aplicado es cero, dado que el coloidal es eléctricamente neutro. Por tanto, los cambios en momento deben originarse de las fuerzas de presión en las fronteras de la suspensión.

Para explicar las fuerzas de presión consideraremos el flujo de partículas y líquido a través de la superficie A- A' cerca del electrodo de la figura 5.1.4. El campo eléctrico actúa perpendicularmente al electrodo, por lo que arrastra las partículas alternadamente hacia el electrodo y alejándose del

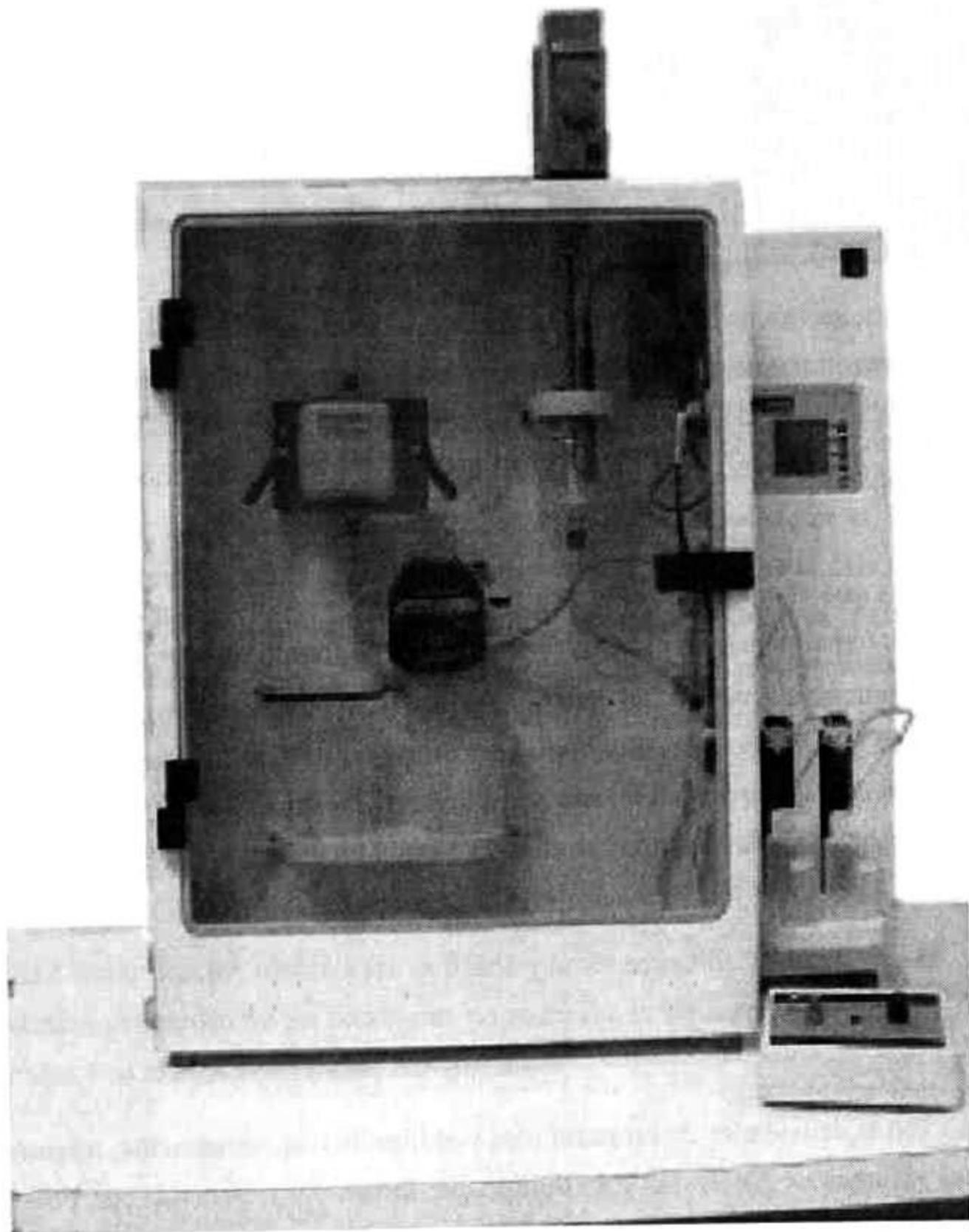


Figura 5.1.3: Acoustosizer II, Colloidal Dynamics.

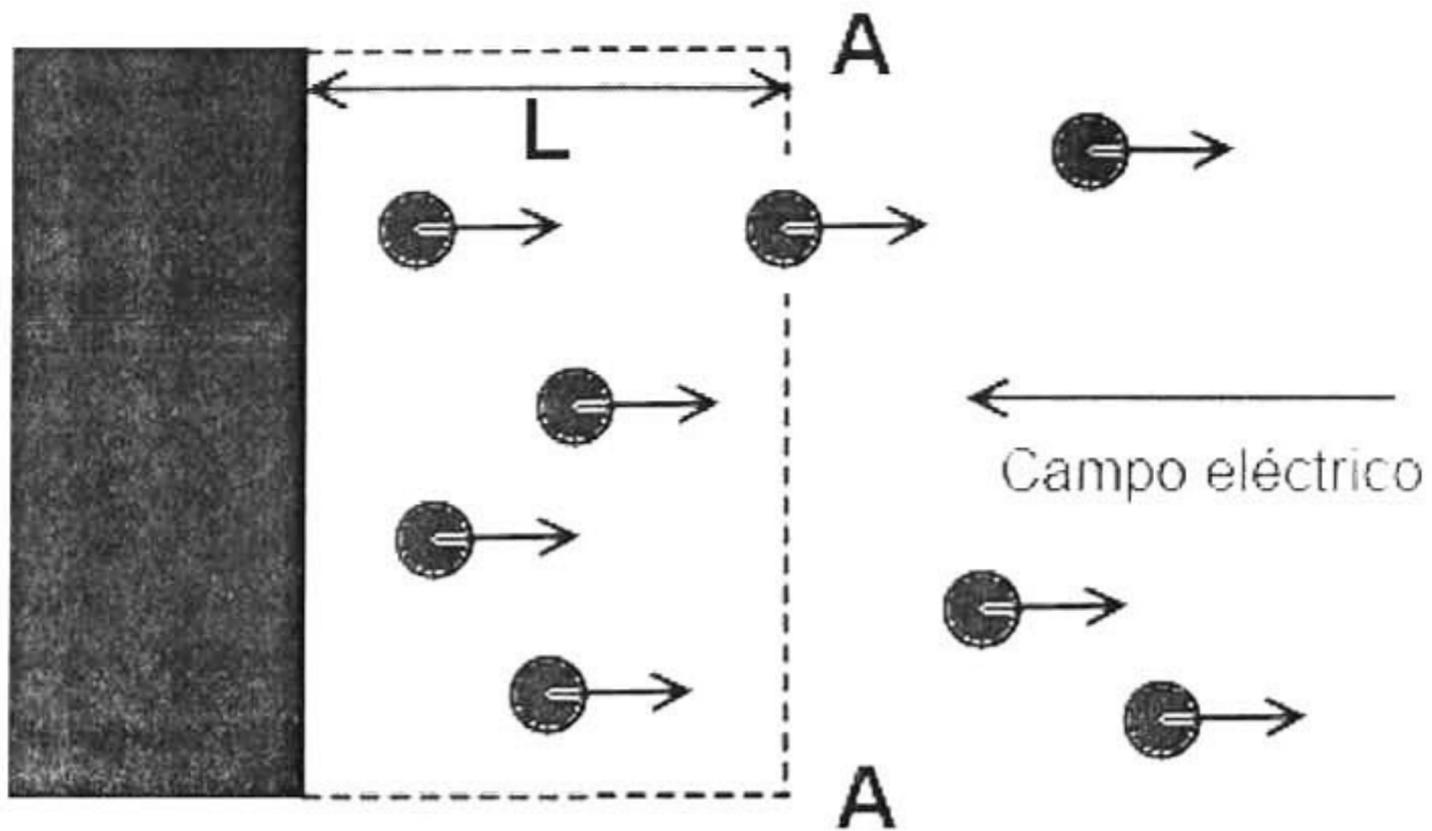


Figura 5.1.4: Ilustración para explicar el efecto ESA. Las esferas representan partículas en suspensión cargadas negativamente y moviéndose en dirección opuesta al campo eléctrico aplicado. Estas partículas se mueven a través de la superficie A- A' ubicada a una distancia L de una de las paredes que limitan la mezcla.

mismo (recordemos que el campo eléctrico es alternante, es decir, que se genera por medio de un voltaje alterno aplicado al par de electrodos paralelos que limitan la suspensión).

Al principio, el momento por unidad de volumen de la suspensión es cero. Cualquier cambio de presión originado en la superficie del electrodo necesitaría un tiempo L/c para propagarse hasta la superficie A- A', donde L es la distancia entre el electrodo y la superficie A- A' y c es la velocidad del sonido en la suspensión. Para tiempos menores a L/c , el momento en la vecindad de A- A' será cero y por tanto

$$\rho_p F_p - \rho F = 0 \quad (5.1.2)$$

donde ρ_p y ρ son la densidades de las partículas y el líquido respectivamente, mientras que F_p y F representan el volumen de partículas y de líquido que fluyen a través de la superficie por unidad de tiempo. Para que esta condición se cumpla, si la densidad de las partículas es mayor que la del líquido, F debe ser mayor a F_p . Por tanto, hay un flujo neto a través de la superficie A- A' y el material en esta región se comprime causando que la presión se incremente. Al mismo tiempo, en el otro electrodo la presión disminuirá, pues el flujo neto ocurrirá en sentido contrario respecto a éste.

A partir de este análisis puede verse que el efecto ESA se genera por el movimiento de las partículas en favor o contra los electrodos, fenómeno que ocasiona la compresión o rarefacción del material en estas regiones. De la ecuación (5.1.2) podemos ver que el flujo neto a través de A-A'

está dado por:

$$F_p + F = -\frac{\Delta\rho}{\rho}F_p = -\phi\frac{\Delta\rho}{\rho}V \quad (5.1.3)$$

donde $\Delta\rho = \rho_p - \rho$, ϕ es la fracción volumen de las partículas y V es su velocidad promedio. Dado que es este flujo neto el que provoca la compresión (o rarefacción) del material que da lugar al efecto ESA, puede verse que la intensidad de la señal ESA será proporcional a $\phi\Delta\rho V$. La señal ESA depende también del potencial zeta de las partículas, pues éste tiene influencia en su velocidad. Así, si una suspensión está muy diluida o se encuentra cerca de su punto isoeléctrico, la señal ESA será difícil de obtener. Además de la respuesta debido a las partículas del medio, si en la suspensión está disuelto algún electrolito también éste contribuirá a la señal ESA. Sin embargo la señal de un electrolito normalmente es despreciable o puede sustraerse realizando una medición previa para el mismo.

Dado que el efecto ESA depende de la velocidad de las partículas, su medición puede emplearse para encontrar V y de este valor calcular la movilidad dinámica. La movilidad dinámica se relaciona con la señal ESA por la expresión (5.1.4) donde ESA es la señal electroacústica, S_A es el coeficiente de reflexión con la celda llena de aire (determinado por el Acoustosizer), S_S el coeficiente de reflexión con la celda llena con la suspensión (determinado por el Acoustosizer), B la constante del equipo obtenida con un electrolito de referencia (fijada tras la calibración del equipo), ϕ la fracción volumen de las partículas (proporcionado por el usuario), ρ es la densidad del líquido (proporcionada por el usuario), ρ_p es la densidad de las partículas (proporcionada por el usuario), $\Delta\rho = \rho_p - \rho$ y, finalmente, $\langle \mu_D \rangle$ es la movilidad dinámica promedio.

$$\frac{ESA}{S_A - S_S} = B\phi\frac{\Delta\rho}{\rho}\langle \mu_D \rangle \quad (5.1.4)$$

La movilidad dinámica promedio está definida por la ecuación (5.1.5), donde $\mu_D(\omega, a)$ es la movilidad dinámica promedio de las partículas de radio a a la frecuencia ω y $p(a)da$ es la fracción masa de partículas con radios en el rango $a \pm da/2$.

$$\langle \mu_D \rangle = \int_0^{\infty} \mu_D(\omega, a)p(a)da \quad (5.1.5)$$

Además, según la teoría de O'Brien (ver el trabajo de O'Brien et al. (1995)), para una partícula esférica con una doble capa delgada (usualmente una para la cual $\kappa a \geq 20$, donde κ es el recíproco de la longitud de Debye y a es el diámetro de la partícula) la movilidad dinámica está relacionada con el potencial zeta y el radio de la partícula por la expresión (5.1.6), donde μ_D es la movilidad dinámica, ϵ la permitividad del líquido, ξ el potencial zeta, ω la frecuencia, a el radio de la partícula, η la viscosidad. El factor $G(\frac{\omega a^2}{\eta})$ representa el efecto de las fuerzas de inercia en la movilidad dinámica; cuando $\omega a^2/\eta$ tiende a cero, G es aproximadamente 1, pero cuando $\omega a^2/\eta$ incremen-

ta, la magnitud de μ_D disminuye y el valor absoluto de su fase se incrementa. Finalmente el factor $(1 + f(\lambda, \omega'))$ está relacionado con la componente del campo eléctrico tangencial a la superficie, donde λ depende de la conductancia superficial de la doble capa y $\omega' = \omega\epsilon/K^\infty$, con K^∞ como la conductividad eléctrica del líquido.

$$\mu_D = \frac{2\epsilon\xi}{3\eta} G\left(\frac{\omega a^2}{\eta}\right) (1 + f(\lambda, \omega')) \quad (5.1.6)$$

Finalmente, el Acoustosizer IIs usa un algoritmo que ajusta el valor del potencial zeta y los parámetros de la distribución lognormal para el tamaño de partícula para minimizar el error rms entre las movilidades promedio calculadas a partir del efecto ESA y movilidades teóricas obtenidas de la información de la muestra. Adicionalmente, los resultados del Acoustosizer IIs incluyen valores para el producto κa (el valor promedio del producto del recíproco de la longitud de Debye y el diámetro de las partículas, ver ec. (3.3.2)).

En este trabajo las mediciones de potencial zeta tienen la finalidad de determinar si la fase α - Fe_2O_3 se formó en contacto con las partículas de P25. Si tal fuera el caso, habría modificaciones importantes en dicha propiedad respecto a las partículas de P25 precursoras.

5.2. Síntesis de la Heterounión TiO_2 - Fe_2O_3

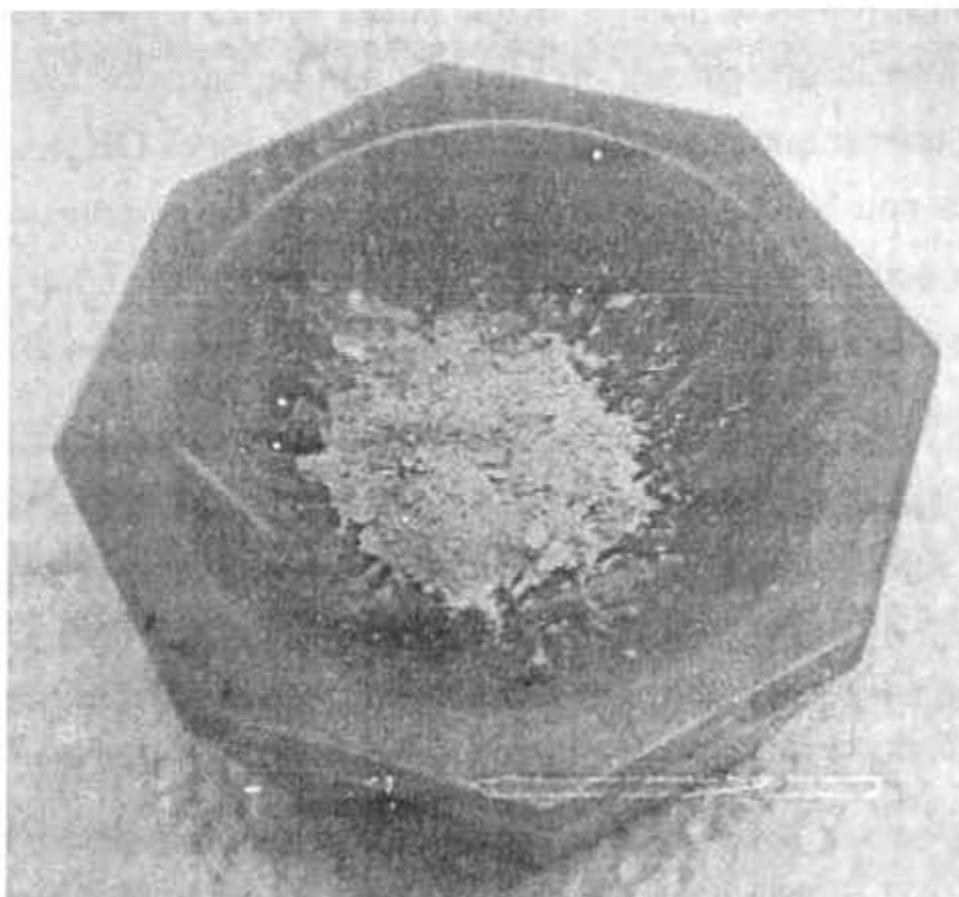
El procedimiento de síntesis es el siguiente. Primero preparamos una solución de NaOH 0.1 M, para ello disolvemos 0.824 g de NaOH en 200 ml de agua desionizada. A continuación, pesamos 0.570 g de P25 y los dispersamos en la solución de NaOH, agitando la mezcla con un agitador magnético por 30 minutos a una velocidad de 760 rpm. Este procedimiento tiene la intención de promover la adhesión de grupos OH^- a la superficie del P25 Kuang et al. (2009). La fracción masa del P25 es aproximadamente 0.283 % en peso. Se eligió esta fracción masa de acuerdo con Gumy et al. (2006) quienes hicieron un estudio del tamaño de aglomerado del P25 en función del pH, donde para una suspensión 2.5 % en peso el tamaño máximo alcanzado es de 370 nm (el 85 % de las partículas tienen un tamaño menor o igual a este valor) a un pH de 6. Además, Li et al. (2010) reportan que el tamaño de aglomerado se incrementa muy notablemente al crecer el porcentaje en masa de P25. Se usó entonces una décima de la fracción empleada por Gumy et al. (2006) para ayudar a la dispersión del polvo y a la mayor exposición de su superficie a las soluciones precursoras.

Posteriormente, lavamos el P25 de la suspensión anterior. Para ello, separamos el polvo de la solución, ya sea por sedimentación o por centrifugación (8000 rpm durante 13 minutos), para luego remover el líquido con ayuda de una pipeta. A continuación, se suspendió nuevamente el polvo en 160 ml de agua desionizada y agitamos la mezcla por 10 minutos con un agitador magnético a 760 rpm. Separamos entonces como antes (sedimentando o centrifugando) y removemos el líquido. Este procedimiento lo realizamos un total de 3 ocasiones. Cabe mencionar que la separación por sedimentación funciona únicamente en el primer lavado, pues a partir de éste la dispersión del P25

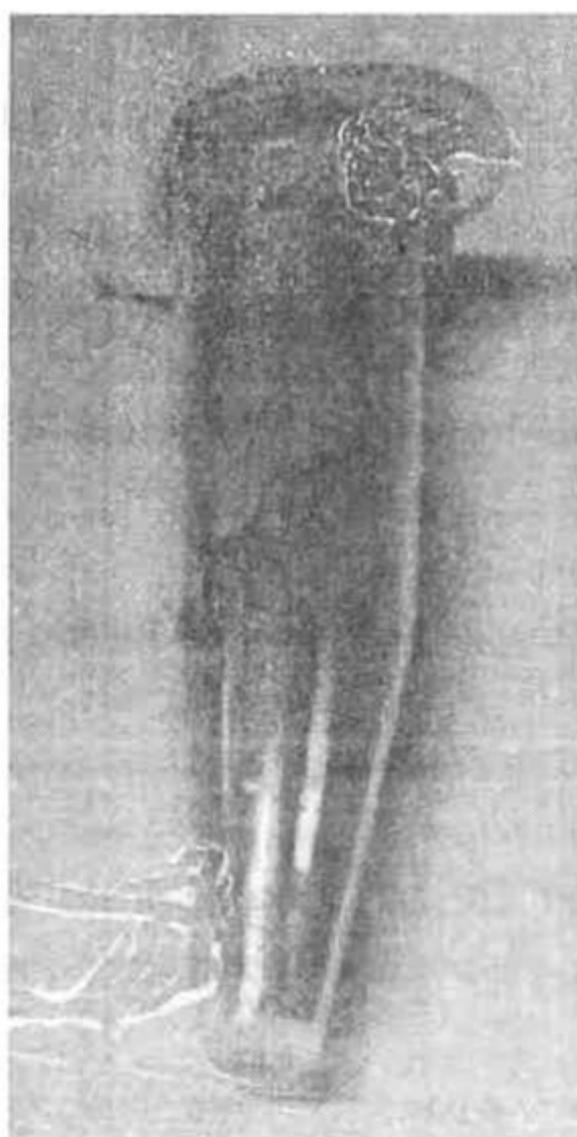
en el agua mejora notablemente.

Preparamos entonces una solución de FeCl_3 0.1 M, pesando 5.4 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y disolviéndolo en 200 ml de agua desionizada. Luego, dispersamos el P25 tratado previamente con NaOH en esta solución y agitamos la mezcla por 30 minutos con un agitador magnético a 760 rpm. La finalidad de este paso es buscar que el FeCl_3 reaccione con los iones OH^- anclados en la superficie del P25 en el tratamiento con NaOH para formar alguno de los siguientes compuestos: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u FeOOH , de acuerdo con los trabajos de Kuang et al. (2009); Uhm et al. (2004). Terminado esto, lavamos una vez más el material por un total de tres ocasiones con el mismo procedimiento con el que se removió la solución de NaOH.

Secamos entonces el polvo obtenido a 100°C por 24 horas en una estufa. Para este punto el P25, cuyo color inicial era blanco, se ha coloreado de naranja pálido (ver fig. 5.2.1a). Finalmente lo tratamos térmicamente por 2 horas a 650°C , tras lo cual el color del polvo ha pasado a naranja intenso (ver fig. 5.2.1b), cambio de color que asociamos con la formación del α - Fe_2O_3 de acuerdo con Uhm et al. (2004). Todo el proceso de síntesis puede verse en manera de esquema en la fig. 5.2.2.



(a) Color después de exponer el P25 a las soluciones de NaOH y FeCl_3 .



(b) Cambio de color tras el tratamiento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Figura 5.2.1: Cambio de coloración en el P25 como consecuencia de (a) la exposición a las soluciones de NaOH y FeCl_3 y (b) el tratamiento térmico posterior ($650\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas).

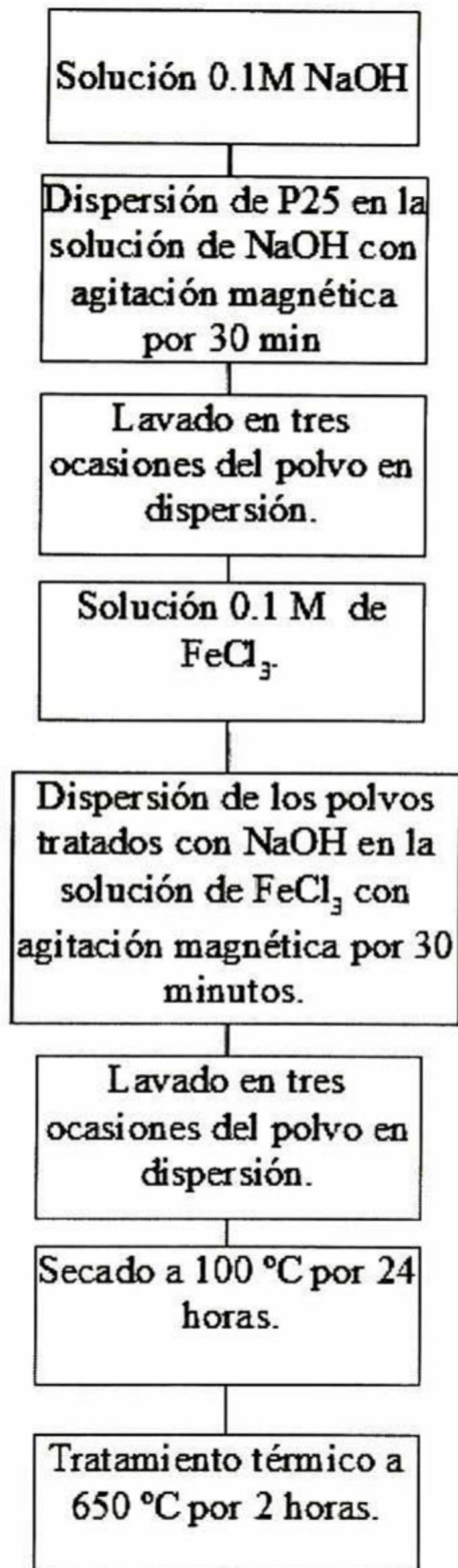


Figura 5.2.2: Diagrama de la metodología experimental

Capítulo 6

Resultados y Discusión

6.1. Resultados de Difracción de Rayos X

La figura 6.1.1 muestra los patrones de difracción de rayos X del polvo P25 sin procesamiento y de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 sintetizada y tratada térmicamente a 650 °C por 2 horas. En el patrón del P25 pueden verse picos asociados a las fases anatasa ($2\theta = 25.281, 36.946, 37.800, 38.575, 48.049, 53.890, 55.060, 62.688, 68.760$ °) y rutilo del TiO_2 ($2\theta = 27.446, 36.085, 39.187, 41.225, 44.050, 54.322, 56.640, 62.740, 64.038, 69.008, 69.788$ °), como se esperaría de este material.

En el patrón de la heterounión claramente se aprecian picos asociados con la fase hematita del Fe_2O_3 (α - Fe_2O_3) ubicados en $2\theta = 33.152, 35.611, 40.854, 54.089, 63.989, 49.479, 63.989$ ° (aunque algunos de estos picos se superponen con los de la anatasa y el rutilo, se aprecia un incremento en su intensidad respecto al patrón del P25) además de los correspondientes a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 .

Con el tratamiento térmico de la heterounión, la intensidad relativa de los picos de anatasa y rutilo se modificó, lo que indica que la proporción de estas fases ha cambiado respecto a la del P25 sin procesar. Esto se debe a que, como se mencionó en la sección 3.5, la fase anatasa tiende a transformarse en la fase rutilo tras su calentamiento.

6.2. Espectroscopia UV-Vis

En la figura 6.2.1 se muestra el espectro de absorbancia de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 . Se aprecia como el valor de la absorbancia en la región visible (400- 700 nm) se ha vuelto considerable respecto a la del P25 cuyo borde de absorción está reportado en 387 nm. Recordemos que la E_g del α - Fe_2O_3 es 2.2 eV y se espera que como consecuencia su borde de absorción esté alrededor de 564 nm (empleando para aproximar este valor la relación entre la energía de un fotón y su longitud de onda, $E = hc/\lambda$, con E como la energía, h la constante de Planck y λ la longitud de onda y sustituyendo la energía con el valor de la E_g). La absorción extendida en la región visible ayuda entonces a confirmar la presencia de la fase α - Fe_2O_3 detectada por DRX.

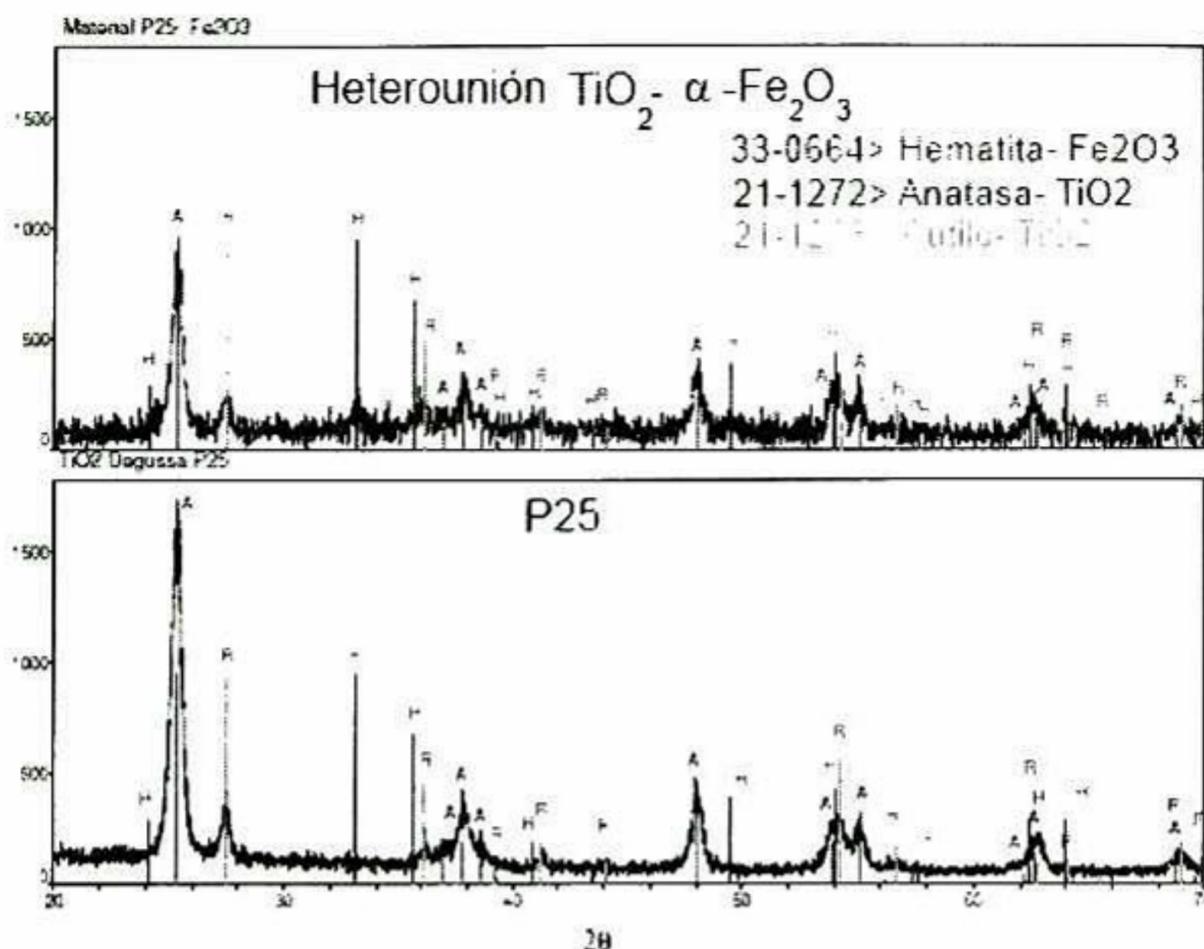


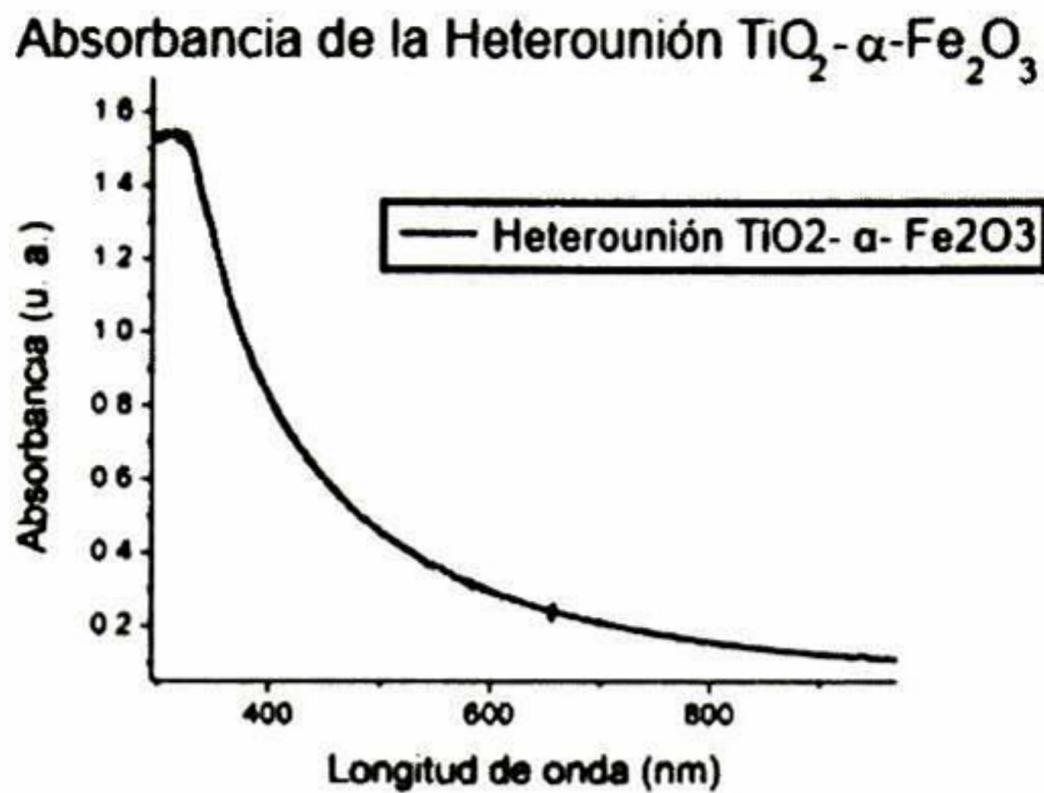
Figura 6.1.1: Patrones de difracción de rayos X de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 (superior) y del polvo P25 (inferior). Los patrones fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Dmax2100 con un blanco de Cobre ($\lambda = 1.5406$ nm) y filtro para K_{β} de Níquel. Las letras H, A y R indican, respectivamente, la ubicación de los picos característicos de las fases α - Fe_2O_3 , TiO_2 Anatasa y TiO_2 Rutilo.

6.3. Mediciones de Potencial Zeta y Tamaño de Partícula

Las gráficas obtenidas de las mediciones de potencial zeta de suspensiones acuosas de P25 y de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 en función del pH se muestran en la figura 6.3.1. Antes de las mediciones, ambas suspensiones fueron agitadas con ayuda de un agitador magnético por 15 minutos, además de que la suspensión de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 se agitó 15 minutos más en un baño ultrasónico para favorecer la ruptura de aglomerados. Durante las mediciones, se evitó la sedimentación agitando las muestras. Cabe mencionar que la suspensión de P25 empleada para este análisis se preparó con un par de meses de anticipación y se mantuvo almacenada en la oscuridad en recipientes plásticos. La muestra de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 corresponde a un solo lote de la síntesis de la misma. Los tamaños de partícula fueron obtenidos por el método de atenuación.

El punto isoeléctrico encontrado para el P25, alrededor de un pH igual a 6.3, coincide bien con lo reportado en la literatura. En cuanto a su distribución de tamaño de partícula, los valores son mayores a los reportados en otros trabajos, lo cual era de esperarse tras el tiempo en el que fue almacenada la muestra previa a su medición. Sin embargo, la tendencia es coherente, viéndose mejores dispersiones para valores de pH alejados del punto isoeléctrico.

Comparando las gráficas de potencial zeta del P25 y de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 de la figura 6.3.1, podemos ver que el punto isoeléctrico es prácticamente el mismo. El punto isoeléctrico del α - Fe_2O_3 está alrededor de un pH de 9 según Gunnarsson et al. (2001) (aunque existen valores reportados entre 7 y 9 dependiendo del método de síntesis y el electrolito en el que se dispersaron



(a) Espectro de absorbancia del material de TiO_2 - Fe_2O_3 .

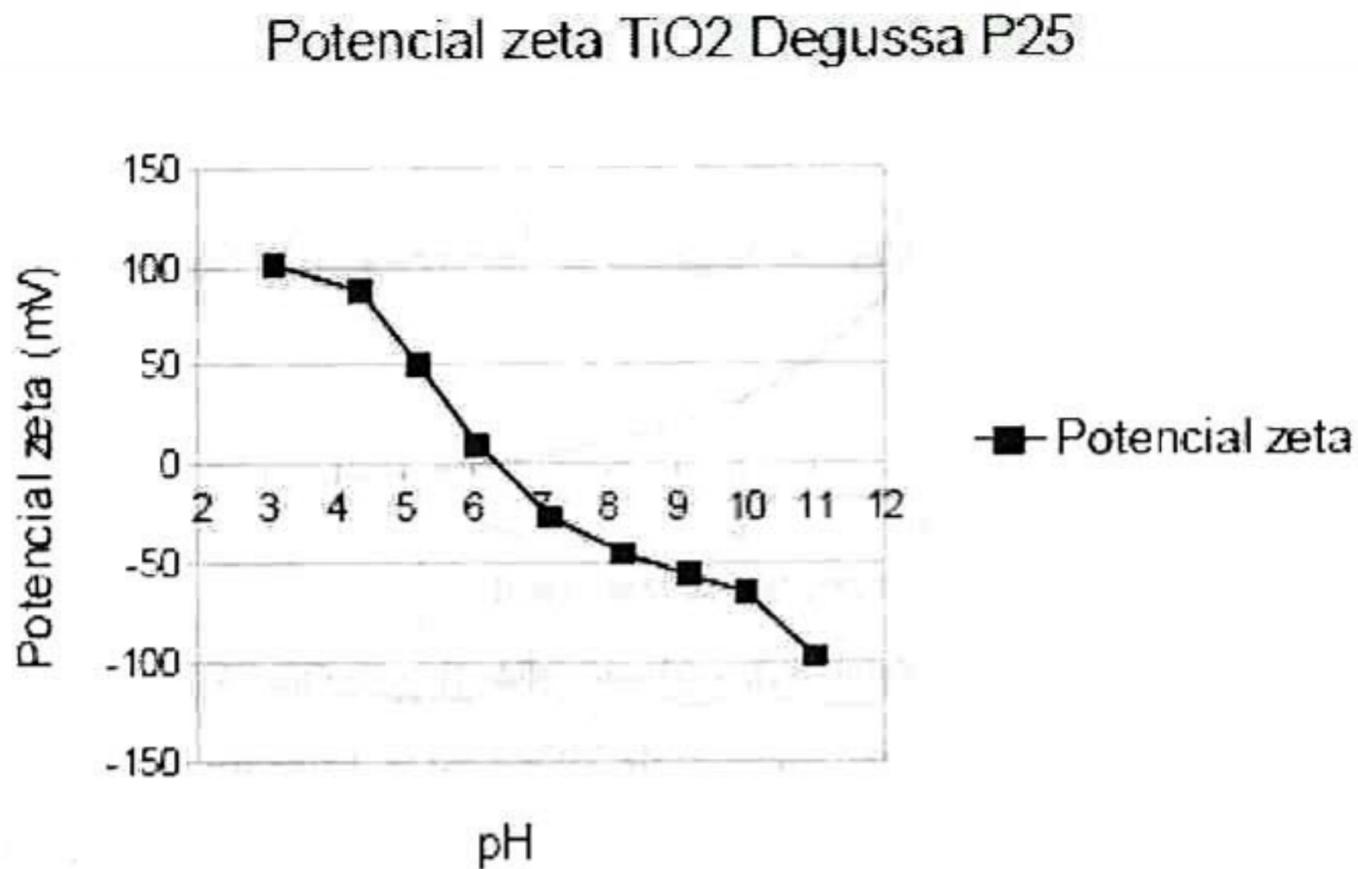
Figura 6.2.1: Espectro de absorbancia del material de TiO_2 - Fe_2O_3 . Espectro medido por transmisión a partir de una suspensión del polvo en agua desionizada.

las partículas de acuerdo con Kosmulski (2009)) teniendo valores positivos a la izquierda del mismo y negativos a la derecha, como se ve en la fig. 6.3.2.

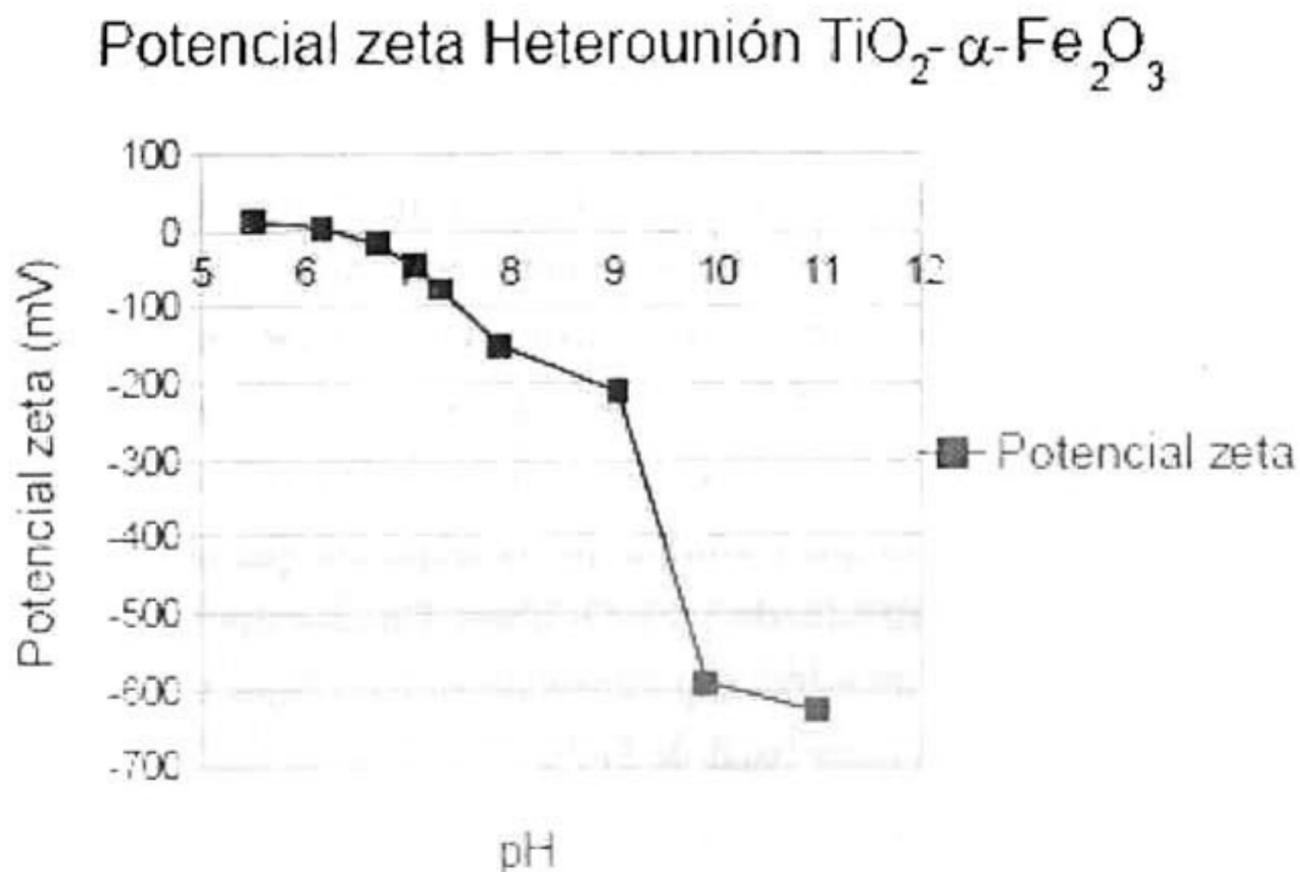
El hecho de que el punto isoeléctrico no se haya modificado puede atribuirse a que la cantidad de Fe_2O_3 formada en la síntesis, cuya presencia fue confirmada por DRX, sea muy baja, independientemente de que se haya adherido a la superficie del P25 o no. Recordemos que en el punto isoeléctrico se considera que las cargas en la superficie de las partículas están balanceadas y por tanto se comportan como partículas neutras ante un campo eléctrico. Si tuviéramos entonces partículas de α - Fe_2O_3 no adheridas y en una proporción importante, dado que su punto isoeléctrico está tan alejado del correspondiente al P25, veríamos en este punto un valor de potencial zeta no nulo.

Cabe mencionar además que la concentración de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 está en los límites de detección por el equipo, lo que confirma que la respuesta que obtenemos es la de las partículas de P25 y no de posibles partículas de α - Fe_2O_3 libres. Un caso similar abordan los autores de Garcia-Perez et al. (2006), donde muestran experimentalmente los bajos valores de movilidades dinámicas que resultan de concentraciones bajas de SiO_2 .

Las diferencias en los valores absolutos de potencial zeta entre las dos muestras pudieran provenir, en primer término, de las diferencias experimentales de ambas pruebas. Por ejemplo, la conductividad a pH 5 para la dispersión de P25 es 0.012 S/m y para la de Fe_2O_3 es de 0.0024 S/m. Las conductividades pueden relacionarse con la fuerza iónica por ecuaciones como la (6.3.1) propuesta por Griffin- Jurinak, donde EC_w es la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa e I es la fuerza iónica. Esta ecuación muestra que la fuerza iónica incrementa con la conductividad. Como conocemos (ver sección 3.3) el valor absoluto del potencial zeta incrementa al disminuir la fuerza iónica, disminución que ocurre en nuestro análisis por las diferencias de conductividad entre ambas muestras, lo que debe contribuir a las diferencias en el potencial zeta entre ambas suspensiones.



(a) Potencial zeta del polvo P25 sin ningún procesamiento en función del pH. El pH inicial de la suspensión en agua desionizada fue 3.08, la variación de pH fue realizada agregando gota a gota una solución 0.01 M de NaOH mientras la suspensión era agitada, esperando alrededor de 3 minutos hasta que el pH se estabilizara antes de medir.



(b) Potencial zeta de la heterounión TiO₂- α -Fe₂O₃. El pH inicial de la suspensión en agua desionizada fue 5.49, la variación de pH fue realizada agregando gota a gota una solución 0.01 M de NaOH mientras la suspensión era agitada, esperando alrededor de 3 minutos hasta que el pH se estabilizara antes de medir.

Figura 6.3.1: Potencial zeta del Degussa P25 y de la heterounión TiO₂- α -Fe₂O₃ en función del pH.

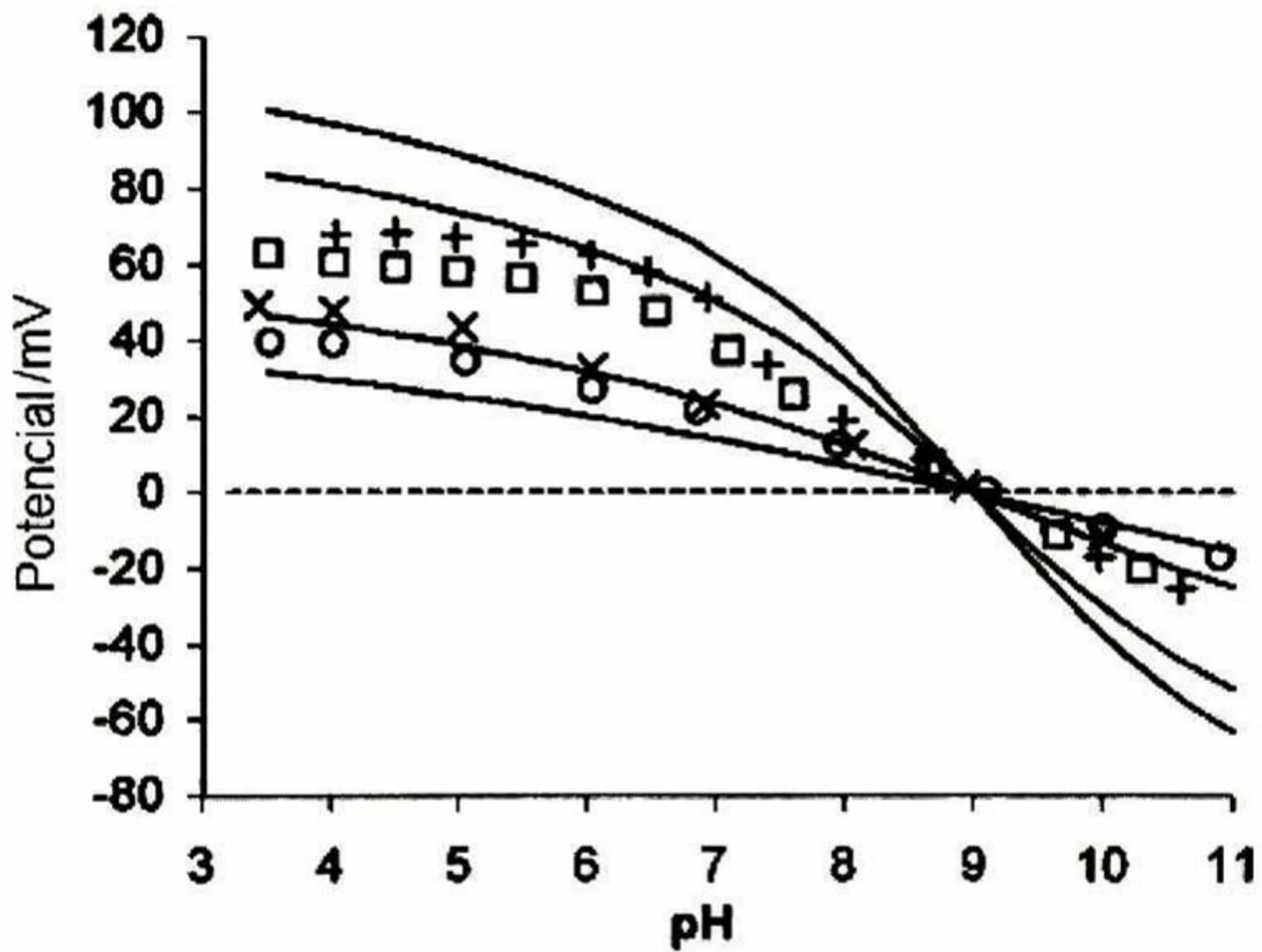


Figura 6.3.2: Potenciales zeta obtenidos experimentalmente del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de acuerdo con la teoría de O'Brien y White en 5 mM (+), 10 mM (■), 50 mM (x) y 100 mM (O) NaNO_3 como función del pH. Las líneas sólidas representan potenciales calculados mediante un modelo en el plano de Stern para las mismas fuerzas iónicas. Figura tomada de Gunnarsson et al. (2001).

$$I = 0.0127EC_w \quad (6.3.1)$$

Sin embargo, debe haber más contribuciones al cambio de magnitud, pues las diferencias de conductividad no son tan marcadas y, aunque el valor de κ es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, no lo es así el del potencial, como puede apreciarse en la aproximación para potenciales pequeños de la ecuación (3.3.3) (ver referencia Garcia-Perez et al. (2006)).

Otro factor que influye es el tamaño de partícula. En la figura 6.3.4 podemos ver que prácticamente a cualquier pH los tamaños de la dispersión de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 están alrededor de 700 nm, a excepción de los valores de pH mayores de 9, donde la aglomeración es ya muy importante. De la ecuación para la movilidad ec. (5.1.6) se ve que el valor de potencial zeta también se verá afectado por este hecho.

Además, la expresión del potencial obtenida con la aproximación de potenciales bajos para una partícula esférica ec. (3.3.4), muestra que el potencial es directamente proporcional al radio de la partícula. Analizando la distribución de tamaños para ambos materiales para un pH de 6 como ejemplo, vemos que el d15, d50 y d85 de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 se mantienen alrededor de 700 nm, valor que es igual al d50 para el P25. Sin embargo, el d85 y d15 del P25 son tales que la contribución promedio al potencial zeta por la distribución de tamaños debiera ser similar a la de la distribución del material de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 a este mismo pH, al menos considerando la aproximación de potenciales pequeños para partículas esféricas. Esto puede verse en la fig. 6.3.3, donde se muestra una gráfica acumulativa de los tamaños de partícula del P25 a este pH. Esto explica por que los potenciales reportados para ambas muestras son tan similares en esta región. El incremento que sufre el potencial zeta para la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 respecto al P25 a valores de pH superiores puede explicarse por los grandes aglomerados que forma.

Es importante mencionar que aunque el tratamiento térmico de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 debe haber contribuido a su sinterización, puede verse en el trabajo de Hahn et al. (1990) que tal efecto difícilmente sería importante (el cambio de densidad con la sinterización de polvos nanométricos de TiO_2 compactados a 150 °C y tratados térmicamente en una atmósfera de oxígeno a 650 °C por 15 horas es de 0.5%). Esto nos lleva a creer que los aglomerados de la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 pueden separarse en partículas de menor diámetro por métodos como la agitación ultrasónica. Por último, la presencia del Fe_2O_3 tenderá igualmente a incrementar el tamaño de los aglomerados.

Por otro lado, podría esperarse que dado que el potencial zeta reportado para el α - Fe_2O_3 es positivo en el intervalo mostrado en la figura 6.3.1 para la heterounión, el potencial resultante debiera ser un potencial menos negativo que el del P25 por la suma algebraica de las cargas de ambos materiales. No obstante, debe considerarse que efectos como éste se estudian para sistemas en que la razón de radios entre ambas partículas es grande, mientras que en nuestro estudio, las partículas de P25 tienen un tamaño reportado por el fabricante de 30 nm (en las mediciones vemos aglomerados de partículas cuya formación favorece la alta concentración de la suspensión) y que

Distribución de Tamaño Acumulativa del P25 a pH 6

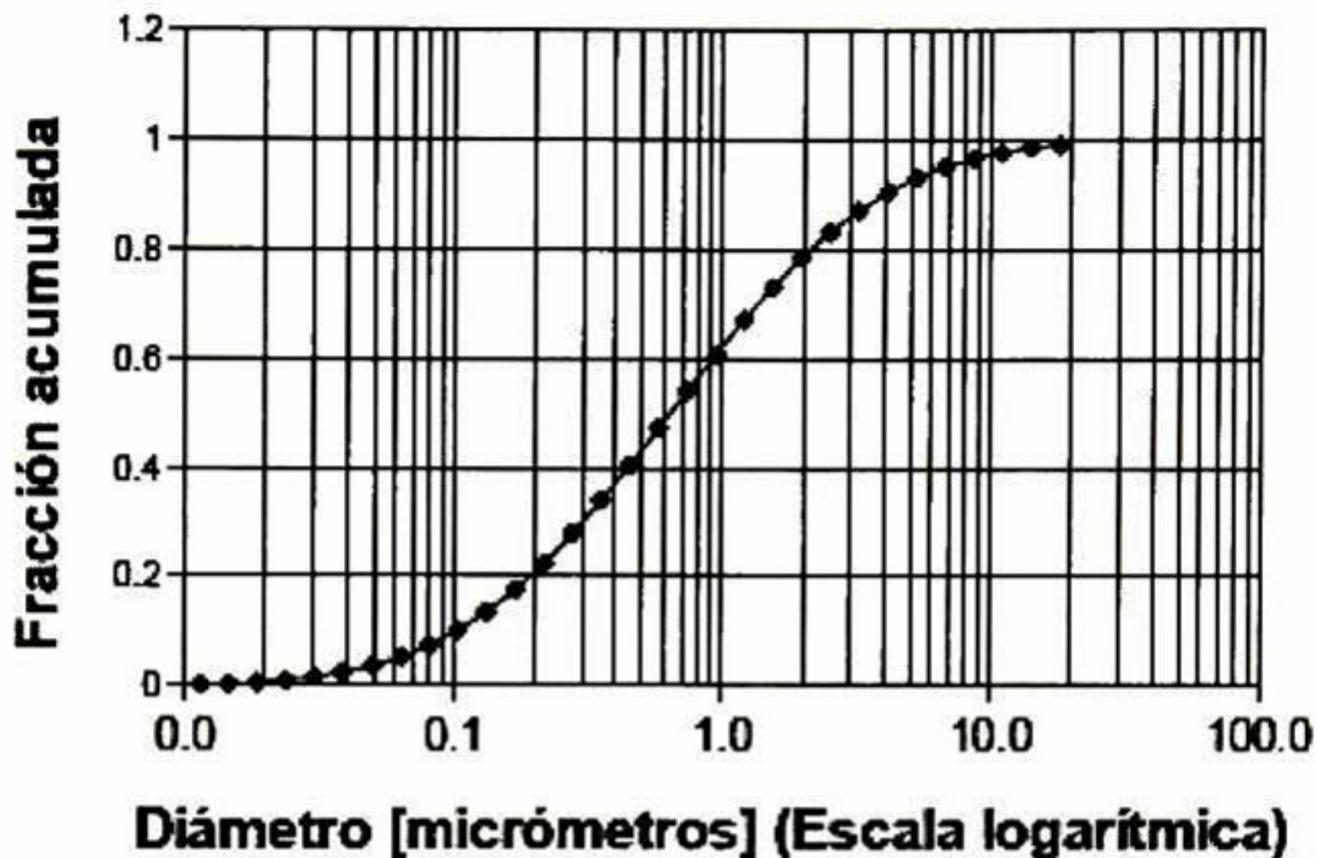
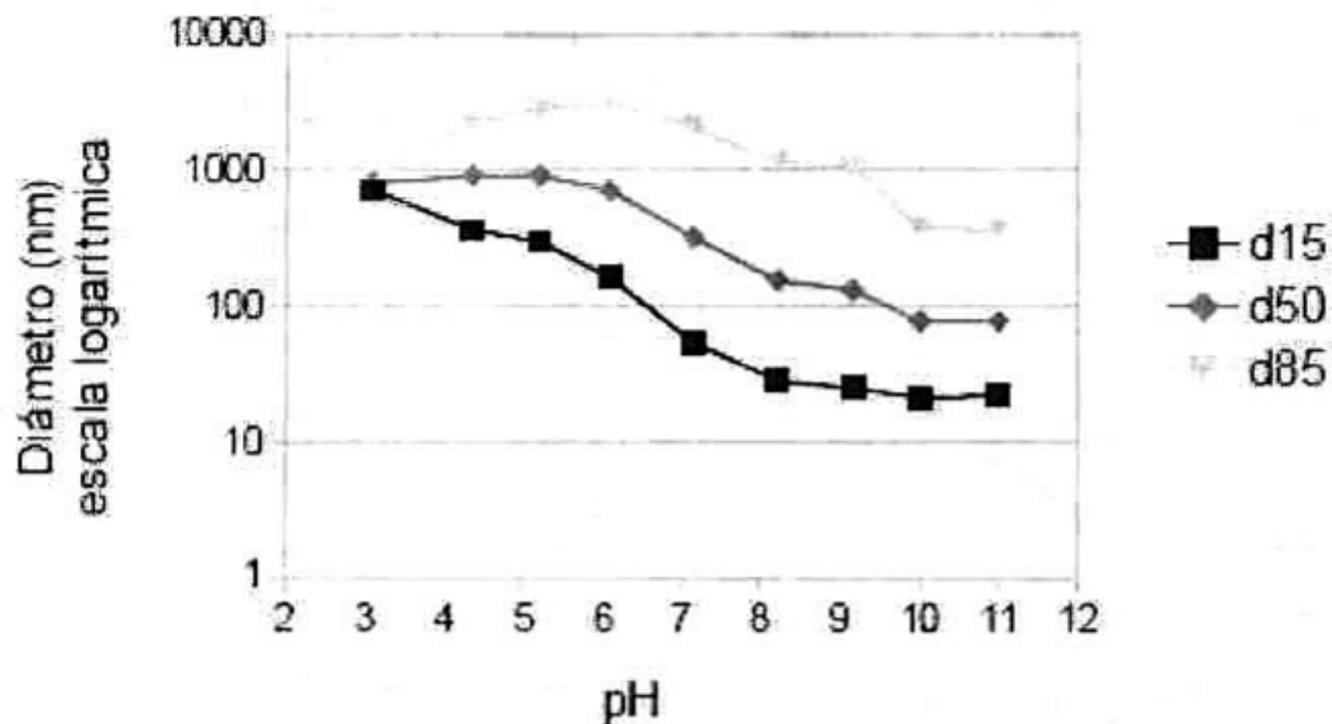


Figura 6.3.3: Distribución de tamaño de partícula para el P25 a un pH de 6.

no se espera que las partículas de α - Fe_2O_3 sean mucho mayores que éstas debido al método de síntesis de acuerdo con Kuang et al. (2009).

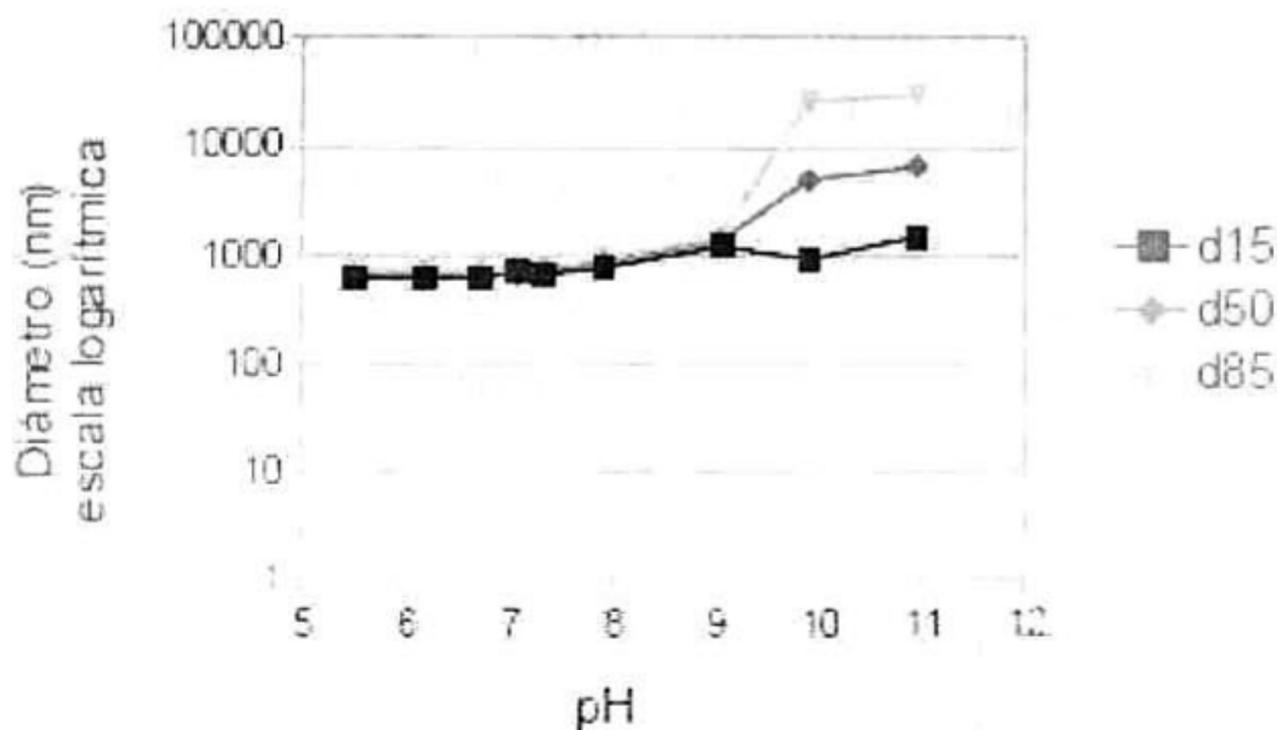
En las fig. 6.3.5 y 6.3.6 se muestran las variaciones con el pH del producto κa (el valor promedio del producto del recíproco de la longitud de Debye y el diámetro de las partículas, ver ec. (3.3.2)) y la conductividad, tanto para el P25 como para la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 . Comparando la gráfica de la fig. 6.3.5 con la curva de d_{85} para el P25 de la fig. 6.3.4 (dado su tendencia es similar a la del d_{50} y d_{15}), podemos observar que del pH 3 al 5, el producto κa se mantiene constante. Sin embargo en este mismo intervalo d_{85} crece, lo que implica que κ deba decrecer para mantener el producto constante. Sin embargo, para pasar de un valor de pH al otro, fue necesario agregar NaOH en solución (menos de 0.5 ml), lo cual a primera vista indicaría que la fuerza iónica debería de haber crecido y, por tanto, el valor de κ verse incrementado, lo que contradice la observación experimental anterior. Tras añadir el NaOH, los iones OH^- producto de su disociación deben haber reaccionado con algunos de los iones H^+ en la suspensión, más abundantes que los OH^- en este momento (el pH está abajo de 7), para formar H_2O y como consecuencia el incremento en el pH. Sin embargo, la conductividad de la suspensión se debe principalmente a iones H^+ y OH^- (no hay electrolito previamente disuelto), siendo los H^+ los más abundantes en estas circunstancias; conductividad en la que ahora participan los iones Na^+ . El hecho de que la conductividad no cambie al agregar el NaOH implica que la contribución a la conductividad de la muestra de ambos iones, H^+ y Na^+ , es similar.

Distribución de Tamaño de Partícula Degussa P25



(a) Distribución de tamaño de partícula del P25 sin ningún procesamiento en función del pH obtenidos por el método de atenuación.

Distribución de Tamaño de la Heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3



(b) Distribución de tamaño de partícula del material P25- Fe_2O_3 en función del pH obtenidos por el método de atenuación.

Figura 6.3.4: Distribuciones de tamaño de partícula del P25 y el material P25- Fe_2O_3 en función del pH. d15, d50 y d85 indican que el 15, 50 y 85% de las partículas en la distribución tienen un tamaño igual o menor al valor indicado, respectivamente.

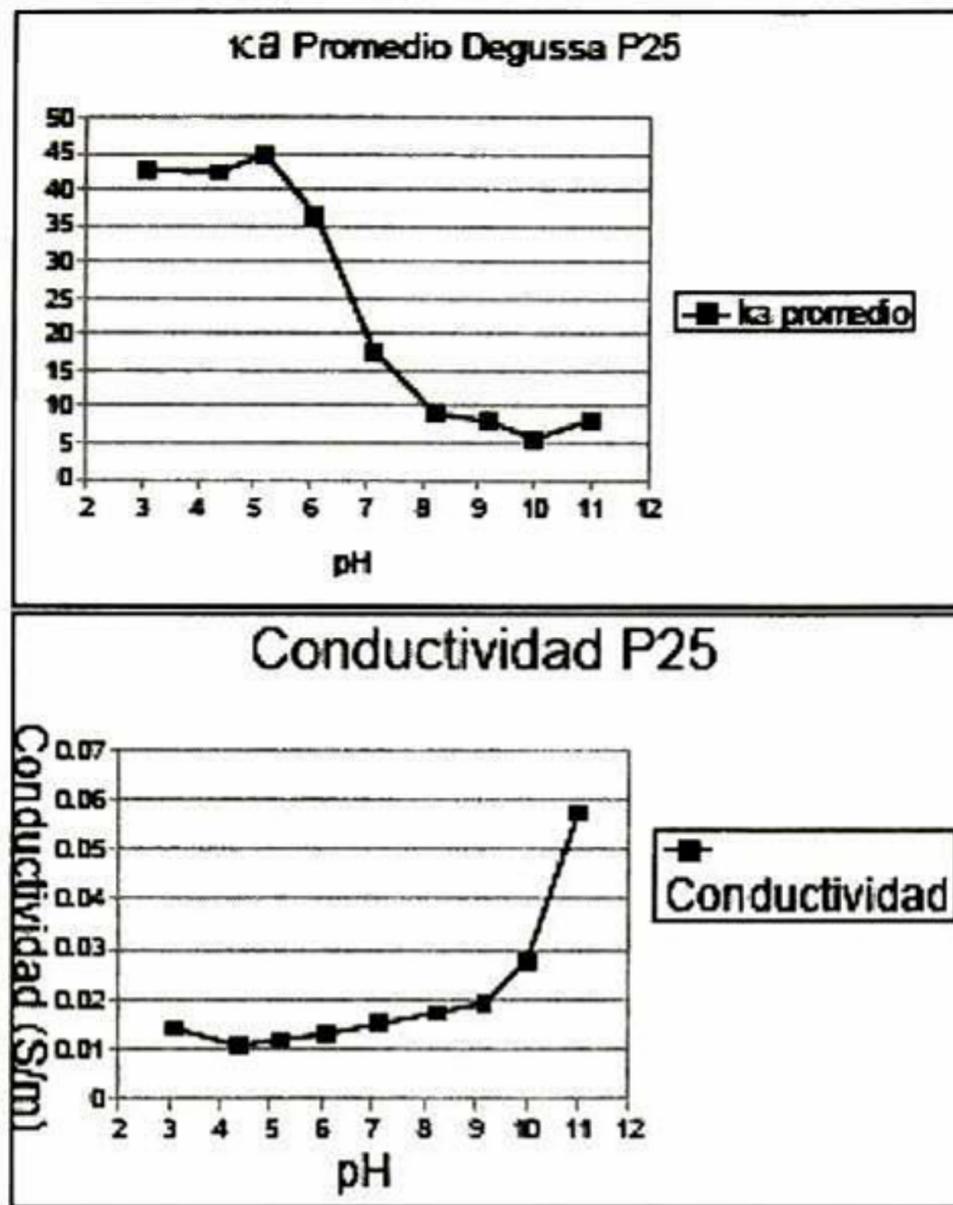


Figura 6.3.5: Variaciones del producto κa y de la conductividad para el P25 en función del pH.

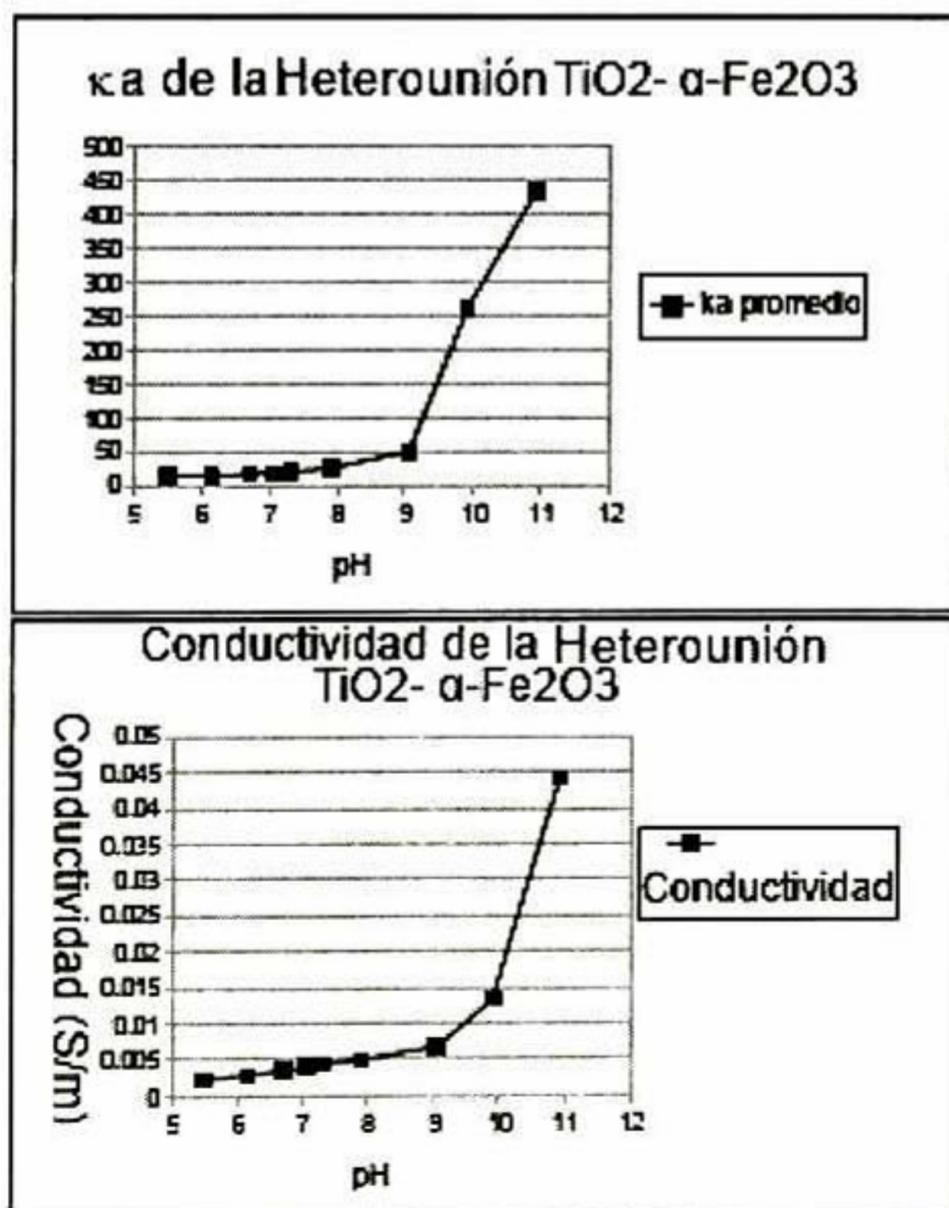


Figura 6.3.6: Variaciones del producto κa y de la conductividad para el material P25- Fe₂O₃.

Para un pH de 6, el valor de κa ha disminuido una vez más, mientras que d_{85} se incrementa por estar ya cerca del punto isoeléctrico, sin embargo, d_{50} disminuye. Dado que el valor de κa no ha cambiado mucho, pudiera atribuirse su variación a que aunque d_{85} creció, no lo hizo mucho más de lo que disminuyó d_{50} .

Las disminuciones posteriores del producto κa pueden asociarse principalmente a la disminución del tamaño de partícula en la suspensión, aunque debe haber también una contribución de κ que disminuye al incrementarse la fuerza iónica.

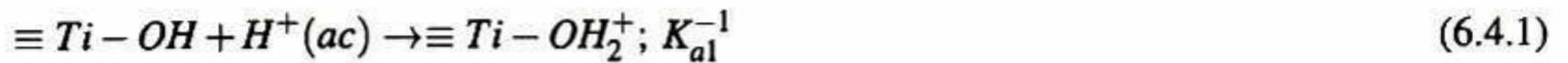
En lo que respecta a la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 , su producto κa es casi constante hasta un pH de 8. A partir de este valor, κa crece siguiendo la misma tendencia que la distribución de tamaño de partícula. Por tanto puede asumirse que su variación proviene del incremento en el valor de a y que los cambios en κ son despreciables.

En conclusión, a partir de los análisis previos no es posible determinar que la fase α - Fe_2O_3 se haya formado en la superficie del P25, pues ni su punto isoeléctrico ni su potencial zeta sufrieron cambios que lo confirmen. Proponemos entonces realizar un estudio del material con un electrolito de fondo para eliminar las diferencias en fuerza iónica, además de probar con concentraciones mayores del α - Fe_2O_3 . Con esto esperaríamos ver un corrimiento efectivo del punto isoeléctrico que pudiera dar evidencia definitiva de la modificación superficial del P25.

6.4. Mecanismo de Formación

Al dispersar el P25 en agua desionizada, el pH natural alcanzado es de 3.08. A estos valores de pH, el potencial zeta del P25 según la figura 6.3.1 es positivo (101.05 mV). Cuando agregamos la solución de NaOH 0.1 M cambiamos el pH del medio. De acuerdo con Rodríguez et al. (1996), la carga superficial del P25 proviene de los grupos Ti-OH que se forman por la quimisorción del agua y que se han ionizado. De estos sitios, se distinguen dos tipos con propiedades diferentes. el primero formado por la unión de un ión OH^- a iones superficiales de Ti que se encuentran pentacoordinados (recordemos que en el material en bulto, el Ti en las fases anatasa y rutilo se encuentra hexacoordinado por átomos de oxígeno) y aquellos formados por la unión de un ión H^+ a un ión de oxígeno dicoordinado presente también en la superficie (este análisis se basa en los estudios de Rodríguez et al. (1996), quienes supusieron que el plano del P25 expuesto a la superficie corresponde con el (001) y (011) de la fase anatasa). Estos dos tipos de sitios se mostraron antes en la figura 3.5.2.

En las ecuaciones (6.4.1) y (6.4.2) se ven las reacciones ácido-base que dan lugar a la ionización de estos sitios, donde K_{a1} y K_{a2} son las constantes de equilibrio de estas reacciones (el exponente -1 en K_{a1} indica que las constantes han sido escritas para el sentido de la reacción en que el grupo OH se comporta como donador de protones, es decir, como un ácido de Bronsted-Lowry). La ecuación 6.4.1 muestra el comportamiento ácido-base del sitio formado por los átomos de Ti pentacoordinados, mientras que la ecuación 6.4.2 indica el comportamiento de los sitios formados por los átomos de O dicoordinados.



Cuando el pH es modificado tras agregar la solución de NaOH, el potencial zeta según la figura 6.3.1 puede disminuir hasta cero e incluso tomar valores negativos. Esto se debe a que al cambiar las concentraciones de iones H^+ con el incremento en el pH, la ionización de los grupos hidroxilo en la superficie del P25 debe ajustarse para alcanzar de nuevo el estado de equilibrio (recordemos las constantes de equilibrio de las ecuaciones (6.4.1) y (6.4.2)), favoreciendo con ello la formación de grupos cargados negativamente en la superficie del polvo por la liberación de protones (H^+), fenómeno que ocasiona el decremento y luego la inversión en el signo en el valor del potencial zeta.

Tras el incremento de grupos negativos en la superficie, procedemos a agregar la solución de $FeCl_3$. Antes de ello lavamos el polvo, lo que ocasiona que los grupos OH^- en el cuerpo de la solución que son capaces de reaccionar con el $FeCl_3$ estén presentes en menor cantidad. Sin embargo, por supuesto este lavado disminuirá los grupos superficiales negativos que pretendimos crear con la adición del NaOH, aunque no removerá los grupos por completo.

Cuando por fin agregamos la solución de $FeCl_3$, este compuesto tenderá a ionizarse en los iones Fe^{+3} y Cl^{-1} . El ión Fe^{+3} se verá entonces atraído por los grupos negativos formados en la superficie del P25 y, según el modelo de complejación superficial, quedará adsorbido a la misma. Entonces, el Fe^{+3} podrá reaccionar con los grupos $= O^-$ y dar lugar a algún óxido u oxihidróxido de Hierro, de acuerdo con Kuang et al. (2009).

Con el lavado posterior removemos todo el $FeCl_3$ que no reaccionó con la superficie del P25. Finalmente con el secado y el tratamiento térmico producimos la fase α - Fe_2O_3 , como indica la publicación de Uhm et al. (2004).

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas

7.1. Conclusiones

En este estudio se propuso un método de síntesis para obtener la heterounión entre el P25 y el α - Fe_2O_3 en forma de partículas. La caracterización del material obtenido sugiere la efectiva formación de la heterounión y confirma su capacidad de absorción de radiación electromagnética extendida a la región visible. Sin embargo, un estudio más detallado del potencial zeta de la heterounión es necesario para afirmar contundentemente que entre ambos semiconductores existe una interfaz.

Por otro lado, se empleó una técnica electroacústica para estudiar la carga en la superficie del P25 en función del pH, lo que permitió examinar los cambios que ocurren en ella durante la síntesis del material. Así, pudo entenderse mejor el mecanismo de formación de una heterounión por este tipo de síntesis, en términos de la carga superficial del material que se emplea como precursor, la variación de la misma con el pH y la carga de los iones formados por los reactivos. Este análisis permitió finalmente proponer un mecanismo de formación para la heterounión TiO_2 - α - Fe_2O_3 .

7.2. Perspectivas

Como trabajo a futuro se sugieren las siguientes actividades:

- Realización de las pruebas de actividad fotocatalítica de la heterounión.
- Estudiar el efecto que tienen las concentraciones de los precursores, el tiempo de permanencia del P25 en cada solución y el número de lavados en la formación de la heterounión. Caracterizar cada muestra para determinar su relación con la morfología y cantidad en que el Fe_2O_3 se forma.
- Realizar las caracterizaciones de potencial zeta con un electrolito de fondo para obtener evidencia contundente de la formación de la interfaz entre el P25 y el α - Fe_2O_3 . Estudiar a profundidad esta técnica como un posible método de caracterización para estructuras tipo núcleo- coraza.

- Realizar pruebas que demuestren la transferencia de carga durante la iluminación entre los dos semiconductores que forman el material.

Bibliografía

- H.-J. Butt, M. Kappl. *Surface and Interfacial Forces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010).
- R. J. Candal, S. A. Bilmes, M. A. Blesa. *Semiconductores con Actividad Fotocatalítica*. En *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 79–101 (2001).
- Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, J. Yao. *A Bicomponent TiO₂ / SnO₂ Particulate Film for Photocatalysis*. *Chemical Materials*, 12(11):3445–3448 (2000).
- M. Chirita, I. Grozescu. *Fe₂O₃ Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications*. *Chem Bull POLITEHNICA Univ Timisoara*, 54(68):1–8 (2009).
- W. Choi. *Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications*. *Catalysis Surveys from Asia*, 10(1):16–28 (2006).
- P. Fernández. *Departamento de Física Aplicada*. Tesis doctoral, Universidad de Granada (2003).
- B. Gao, Y. J. Kim, A. K. Chakraborty, W. I. Lee. *Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(3-4):202–207 (2008).
- P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol, J.-F. Baumard. *Heterocoagulation between SiO₂ nanoparticles and Al₂O₃ submicronparticles; influence of the background electrolyte*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 281(1-3):58–66 (2006).
- E. Go, E. Rojas, E. Sa, R. S. Gonza. *Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO₂-Fe₂O₃ multilayers*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91:1412–1415 (2007).
- D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi. *Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1-2):76–84 (2006).
- M. Gunnarsson, M. Rasmusson, S. Wall, E. Ahlberg, J. Ennis. *Electroacoustic and Potentiometric Studies of the Hematite/ Water Interface*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(2):448–458 (2001).

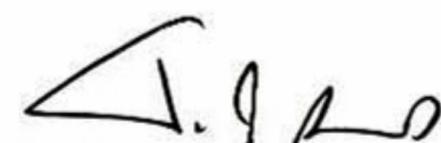
- H. Hahn, J. Logas, R. S. Averback. *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂*. *Journal of Materials Research*, 5(3):609–614 (1990).
- S. Hu, F. Zhou, L. Wang, J. Zhang. *Preparation of Cu₂O/CeO₂ heterojunction photocatalyst for the degradation of Acid Orange 7 under visible light irradiation*. *Catalysis Communications*, 12(9):794–797 (2011).
- T. Huang, X. Lin, J. Xing, W. Wang, Z. Shan, F. Huang. *Photocatalytic activities of hetero-junction semiconductors WO₃/SrNb₂O₆*. *Materials Science and Engineering: B*, 141(1-2):49–54 (2007).
- D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer. *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:4545–4549 (2003).
- C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann. *Environmental Photochemistry: Is Iron Oxide (Hematite) an Active Photocatalyst? A Comparative Study: alpha-Fe₂O₃, ZnO, TiO₂*. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 48:161–169 (1989).
- M. Kosmulski. *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2):439–48 (2009).
- S. Kuang, L. Yang, S. Luo, Q. Cai. *Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays*. *Applied Surface Science*, 255(16):7385–7388 (2009).
- G. Li, L. Lv, H. Fan, J. Ma, Y. Li, Y. Wan, X. S. Zhao. *Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2):342–347 (2010).
- H. Liu, L. Gao. *Preparation and Properties of Nanocrystalline alpha-Fe₂O₃-Sensitized TiO₂ Nanosheets as a Visible Light Photocatalyst*. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(1):370–373 (2006).
- K. Momma, F. Izumi. *VESTA 3 for three dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. *J. of Appl. Crystallogr.*, 44:1272–1276 (2011).
- R. W. O'Brien, D. W. Cannon, W. N. Rowlands. *Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 173(2):406–418 (1995).
- L. Peng, T. Xie, Y. Lu, H. Fan, D. Wang. *Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts*. *Physical chemistry chemical physics PCCP*, 12(28):8033–41 (2010).
- R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni. *Surface Complexation at the TiO₂ (anatase) / Aqueous Solution Interface: Chemisorption of Catechol*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177:122–131 (1996).

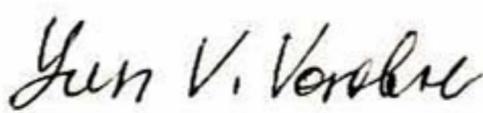
- S. Shamaila, A. K. L. Sajjad, F. Chen, J. Zhang. *WO₃/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst. Journal of Colloid and Interface Science*, 356(2):465–72 (2011).
- H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge. *A Patterned-TiO₂/SnO₂ Bilayer Type Photocatalyst. The Journal of Physical Chemistry B*, 104(19):4585–4587 (2000).
- Y. Uhm, W. Kim, C. Rhee. *A study of synthesis and phase transition of nanofibrous Fe₂O₃ derived from hydrolysis of Fe nanopowders. Scripta Materialia*, 50(5):561–564 (2004).
- H. Zhang, J. F. Banfield. *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates : Insights from TiO₂. Journal of Physical Chemistry B*, 104:3481–3487 (2000).
- L. Zhang, W. Wang, L. Zhou, M. Shang, S. Sun. *Fe₃O₄ coupled BiOCl: A highly efficient magnetic photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4):458–462 (2009).
- X. Zhang, Y. Cao, S. Kan, Y. Chen, J. Tang, H. Jin. *Study on the photo-induced interfacial charge transfer in TiO₂ / Fe₂O₃ heterostructured composite film. Thin Solid Films*, 327-329:568–570 (1998).
- X. Zhang, L. Lei. *Preparation of photocatalytic Fe₂O₃ TiO₂ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition. Applied Surface Science*, 254(8):2406–2412 (2008).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. CARLOS ESTEBAN GARCÍA SÁNCHEZ TITULADA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA HETEROUNIÓN $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ CON POSIBLE APLICACIÓN COMO MATERIAL FOTOCATALÍTICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIDOS DÍAS DEL MES DE ABRIL DEL DOS MIL TRECE.


DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES


DR. JOSÉ APOLINAR CORTÉS


DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN


DR. YURII VOROBIOV



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0011722