



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
“LA TÉCNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA”

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
TITANIO POR MÉTODO HIDROTHERMAL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

SANDRA FLORES ARROYO

ASESOR:

DRA. CARMEN MAGDALENA REZA SAN GERMÁN

México, D.F.

2015





SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-064-15

México, D. F., 29 de junio del 2015.

A la C. Pasante:
SANDRA FLORES ARROYO

Boleta:
2010320322

Carrera:
IQI

Generación:
2010-2014

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio por método hidrotermal”.

Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Ruta de síntesis.
III.- Desarrollo experimental.
IV.- Técnicas de análisis y discusión de resultados.
Conclusiones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
Presidente de la Academia de Físicoquímica

Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
Directora de Tesis
Ced. Prof. 2727878

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

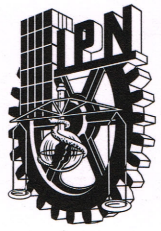
Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico Interino

c. c. p.-Subdirección Académica
c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico
c. c. p.- Control Escolar.
GATA/rcr



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-064-15

México, D. F., 08 de julio del 2015.

A la C. Pasante:
SANDRA FLORES ARROYO
PRESENTE

Boleta:
2010320322

Carrera:
IQI

Generación:
2010-2014


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio por método hidrotermal”

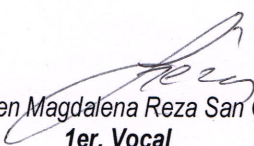
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

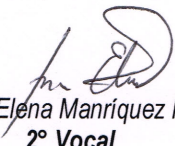
Atentamente

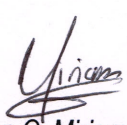
JURADO


Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
Presidente


Dra. Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo
Secretaria


Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
1er. Vocal


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
2º Vocal


M. en C. Miriam Estrada Flores
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

Hay una fuerza más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad.

Albert Einstein

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por ser una institución de alto grado académico que me brinda la gran oportunidad de ser alguien sobresaliente y de reconocimiento nacional, porque soy politécnico por convicción y no por circunstancia.

A mi querida escuela ESIQIE que me adentra en la industria y me empapa de conocimiento para ser alguien competente y competitivo, bien preparada ante cualquier reto y/o empleo, que me hace crecer como persona en todo aspecto.

A mis profesores, sin ellos y sus enseñanzas a lo largo de estos años no hubiese sido posible llegar hasta éste punto.

Al centro de nanociencia, micro y nanotecnología por brindarme su apoyo en la caracterización del óxido de titanio, así como a la doctora Carmen Magdalena Reza San German que me brindó lo necesario para culminar con éste trabajo.

Al programa PIFI por otorgarme una beca para continuar adelante con este proyecto.

SANDRA FLORES ARROYO

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia a Dios que en todo momento me iluminó, me abrió la mente para poder comprender los conocimientos, que me da razonamiento para aplicar esos conocimientos en la vida diaria y profesional y que me guía por el buen sendero para llegar al éxito y mantenerme en él... ¡Gracias Dios!. Gracias por brindarme lo mejor y rodearme de personas que me alientan a seguir adelante y a no darme por vencida.

A mis padres, Susana Arroyo Saucedo y Samuel Flores Molina, quienes en todo momento y a pesar de las circunstancias me han apoyado en todo aspecto, que me han orientado para conducirme hacia lo que realmente quiero y me gusta, que no me dejan caer y, cuando tropiezo están ahí para levantarme e impulsarme a continuar. Gracias por estar siempre conmigo y permitirme crecer como persona. ¡Gracias papá y mamá! En verdad gracias, los amo, son indispensables y muy importantes en mi vida. ¡Mis logros son suyos!

A mi abuelita Marcela Molina Rosas “mamá chela” por alentarme y apoyarme de cualquier manera posible, por enseñarme de la vida y a no darme por vencida. ¡Gracias!

A la doctora Carmen Magdalena Reza San Germán por brindarme todo su apoyo y su amistad, por asesorarme en cada momento durante la elaboración de esta tesis, por las enseñanzas diarias, la paciencia, la confianza y la motivación. ¡Gracias Carmen, te quiero mucho! Espero algún día ser como tú. ¡Te admiro!

A mis hermanos Samuel Iván, Karen Argelia y Juan Manuel, porque a pesar de todo siempre están ahí para sacarme una sonrisa... ¡Los amo enanos!

A mis amigas Irma Nayeli M. Quio y Lizbeth Cruz Mota por estar conmigo en los momentos más difíciles, por compartir tantas sonrisas y nunca dejarme dar por vencida, las quiero mucho niñas. En verdad gracias.

A Neftali Nuñez Navarro y Alejandro Gusmán Morales por acompañarme a lo largo de este camino, por ser mi apoyo a lo largo de estos años de estudio y preparación, valoro mucho nuestra amistad... ¡Los quiero!

SANDRA FLORES ARROYO

ÍNDICE

	Pág.
Índice de figuras.	vii
Índice de tablas.	ix
Resumen.	x
Introducción.	xi

CAPÍTULO I: GENERALIDADES.

1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Óxido de Titanio.....	4
1.2.1 Rutilo.....	6
1.2.2 Anatasa.....	7
1.3 Propiedades.....	9
1.4 Estructura.....	10
1.5 Características.....	13
1.6 Aplicaciones.....	14

CAPÍTULO II: RUTA DE SÍNTESIS.

2.1 Hidrotermal.....	18
2.2 Electroquímica.....	19
2.3 Sol-gel.....	19
2.4 Deposición química de vapor (CVD).....	20
2.5 Microemulsión.....	21
2.6 Microondas.....	22
2.7 Elección de la ruta de síntesis.....	23

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Reactivos.....	25
3.2 Procedimiento.....	27
3.3 Bomba de digestión ácida.....	28
3.4 Celdas solares.....	29
3.4.1 Reactivos.....	29
3.4.2 Procedimiento.....	30

CAPÍTULO IV: TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 DRX.....	32
4.2 MEB.....	41
4.3 Raman.....	48
4.4 IR.....	51
4.5 Celdas solares.....	54
Conclusiones.....	56
Bibliografía.....	59
Anexos.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
<i>Figura 1.1</i> Polvo de óxido de titanio	5
<i>Figura 1.2</i> Rutilo en forma mineral	6
<i>Figura 1.3</i> Anatasa en forma mineral	8
<i>Figura 1.4</i> Representación tridimensional de la celda unitaria del rutilo. A) Vista perior, B) Vista lateral, C) Posiciones atómicas	11
<i>Figura 1.5</i> Representación tridimensional de la celda unitaria de la anatasa. A) Vista superior, B) Vista lateral, C) Posiciones atómicas	12
<i>Figura 1.6</i> Representación tridimensional de la celda unitaria de la brookita	13
<i>Figura 1.7</i> Celda solar	15
<i>Figura 3.1</i> Tetracloruro de titanio (TiCl ₄)	25
<i>Figura 3.2</i> Ácido clorhídrico (HCl)	26
<i>Figura 3.3</i> Bomba de digestión ácida	28
<i>Figura 3.4</i> Bomba de digestión ácida y sus partes	28
<i>Figura 4.1</i> Espectro electromagnético	32
<i>Figura 4.2</i> Difractómetro de polvos miniflex 600 de Rigaku	33
<i>Figura 4.3</i> Difractograma de las nanopartículas de TiO ₂ a las diferentes condiciones de síntesis	34
<i>Figura 4.4</i> Diagrama de fases del óxido de titanio	35
<i>Figura 4.5</i> Comparación de difractogramas según las condiciones de síntesis: A) Concentración 0.6M, B) Concentración 0.4M, C) Concentración 0.2M, D) Tiempo de 72 horas, E) Tiempo de 48 horas y F) Tiempo de 24 horas	36
<i>Figura 4.6</i> Microscopio Electrónico de Barrido JSM 7800F-JEOL	42
<i>Figura 4.7</i> Espectrómetro Micro-Raman Confocal acoplado con Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	48
<i>Figura 4.8</i> Comparación de espectros Raman según las condiciones de síntesis: A) Concentración 0.2M, B) Concentración 0.4M, C) Concentración	50

0.6M, D) Tiempo de 24 horas, E) Tiempo de 48 horas y F) Tiempo de 72 horas.

Figura 4.9 Tipos de vibraciones que se pueden presentar en espectroscopía IR 51

Figura 4.10 Espectroscopio infrarrojo Spectrum Two de Perkin Elmer 52

Figura 4.11 Comparación de espectros infrarrojo según las condiciones de síntesis: A) Concentración 0.2M, B) Concentración 0.4M, C) Concentración 0.6M, D) Tiempo de 24 horas, E) Tiempo de 48 horas y F) Tiempo de 72 horas. 53

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Pág.</i>
<i>Tabla 1.1</i> Propiedades fisicoquímicas del óxido de titanio	9
<i>Tabla 1.2</i> Propiedades mecánicas del óxido de titanio	9
<i>Tabla 1.3</i> Propiedades de la estructura cristalina del TiO ₂	10
<i>Tabla 3.1</i> Propiedades del tetracloruro de titanio (TiCl ₄)	25
<i>Tabla 3.2</i> Propiedades del ácido clorhídrico (HCl)	26
<i>Tabla 4.1</i> Datos de las intensidades de rutilo y anatasa para las muestras sintetizadas de TiO ₂	37
<i>Tabla 4.2</i> Contenido de rutilo en cada muestra (relación molar)	37
<i>Tabla 4.3</i> Estimación de tamaño de cristalita usando la ecuación de Scherrer	38
<i>Tabla 4.4</i> Tamaños de cristalita para cada muestra	41
<i>Tabla 4.5</i> Micrografías de óxido de titanio a 5000x	44
<i>Tabla 4.6</i> Micrografías de óxido de titanio a 20000x	45
<i>Tabla 4.7</i> Micrografías de óxido de titanio a 50000x	46
<i>Tabla 4.8</i> Tamaño de las partículas en nanómetros	47
<i>Tabla 4.9</i> Porcentajes de oxígeno y titanio en cada muestra obtenidos mediante EDS	47
<i>Tabla 4.10</i> Valores de resistencia en las celdas solares	54

RESUMEN

Fueron sintetizadas partículas de óxido de titanio por medio del método hidrotermal. Mediante este método es posible realizar una síntesis controlada en temperatura y presión, así como un tiempo de síntesis y concentración determinada. Como el método de síntesis es muy viable es posible realizar diferentes modificaciones al método, esto lo hace factible para tener muchas corridas en la síntesis, cambiando o modificando cualquier variable.

Para lograr distintos tamaños de partícula y/o morfologías se realizaron varios experimentos variando la concentración del reactivo precursor de 0.2 M, 0.4 M y 0.6 M, con temperatura constante (100°C) y con diferentes tiempos de síntesis 24, 48 y 72 horas. Con la información obtenida se desarrolló una metodología de síntesis para encontrar el rango adecuado de los parámetros de obtención de las estructuras de TiO₂, finalmente se verificó el tamaño, la morfología y la cristalinidad de las partículas.

Cabe señalar que en este trabajo únicamente se tratará la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio, las aplicaciones que pueda tener sólo serán mencionadas, es decir, no se profundizará en ellas.

Por otra parte, las técnicas que se utilizaron para caracterizar dichas nanopartículas fueron las espectroscopías Raman e Infrarroja, la Microscopía Electrónica de Barrido y la Difracción de Rayos X.

INTRODUCCIÓN

La ingeniería de materiales y síntesis de semiconductores nanoestructurados basados en óxidos metálicos han recibido considerable atención debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, y a sus posibles aplicaciones de gran alcance en la industria y la tecnología¹. Es por ello que el principal objetivo de este proyecto es encontrar las condiciones óptimas para sintetizar óxido de titanio (TiO₂).

Entre los óxidos metálicos que requieren atención se encuentra uno muy importante en las áreas tanto de investigación como de industria, el dióxido de titanio (TiO₂). El TiO₂ es un compuesto de gran interés tecnológico, es un semiconductor sensible a la luz absorbe radiación electromagnética cercana a la región UV, es anfótero y químicamente muy estable. Por las características mencionadas, actualmente es utilizado como agente degradante de moléculas orgánicas, en la purificación del agua, en procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y en la degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras². Por sus excelentes propiedades de dispersión es utilizado como pigmento blanco o como recubrimiento anticorrosivo, es a su vez absorbente de rayos UV, en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica, también es utilizado como sensor de gases.

El TiO₂ presenta tres diferentes polimorfos o fases cristalinas; el rutilo que posee una estructura tetragonal, la fase anatasa la cual conserva una estructura tetragonal centrada en las caras y la fase brookita cuya estructura es ortorrómbica³ y se encuentran en la naturaleza, siendo la fase rutilo la que juega un rol importante en aplicaciones industriales, ya que posee la estructura termodinámicamente más estable, principalmente a altas temperaturas⁴. En el

capítulo I se abordan las diferentes propiedades y aplicaciones que puede tener el TiO_2 .

Es bien sabido que las propiedades físicas y químicas de los materiales dependen no solamente de su composición, sino del tamaño de partícula y de su forma; de acuerdo a este punto, una alta calidad en la síntesis permite controlar ambos aspectos, lo cual relaciona principalmente al método de síntesis utilizado⁵. Existen distintos métodos de síntesis como el sol-gel, microondas, deposición química de vapor (CVD), electrodeposición y síntesis hidrottermal, entre otros, cada método presenta ventajas y desventajas en su uso. Así también se conocen diferentes precursores para sintetizar el óxido de titanio, entre ellos se encuentran el tetracloruro de titanio (TiCl_4) o el isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2)_4$). Para el presente trabajo se utilizó el método hidrottermal como ruta de síntesis y el tetracloruro de titanio (TiCl_4) como precursor, en el capítulo II se explican algunas rutas de síntesis y se expone el motivo por el cual se seleccionó el método hidrottermal como vía de producción del TiO_2 .

La técnica hidrottermal se refiere a la síntesis, la cual se lleva a cabo a partir de una reacción química entre las sustancias involucradas, estando concentradas en una solución, ésta se calienta en un contenedor sellado por encima de la temperatura y presión ambiental. Aunque requiere tiempos largos para la síntesis es un método muy noble, por lo que se está proponiendo como método eficiente para la síntesis de TiO_2 . En muchos casos el método implica el uso de un sistema de agitación y calefacción de una solución que contenga por ejemplo TiO_2 disuelto en ácido clorhídrico, se utiliza temperatura constante de acuerdo al tipo de precursor, generalmente a 100°C y tiempos de síntesis de 24, 48 y 72 horas, en diferentes concentraciones, en el capítulo III se mencionará más a fondo acerca de la técnica de síntesis.

Las técnicas de caracterización de materiales son útiles para poder realizar un análisis acerca de la morfología, diferencias estructurales, tipos de fase presente, entre otros; en el capítulo IV se describe el estudio de la caracterización de las

partículas de óxido de titanio, la caracterización fue asistida por los métodos de análisis de difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarroja, comparando y analizando los resultados obtenidos por cada una de las mismas.

Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones a las que llegamos a través de los resultados de los análisis, en la caracterización y evaluación de los materiales.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

En este primer capítulo se muestran las diferentes propiedades del óxido de titanio, así como su estructura, algunos de los usos y sus aplicaciones.

1.1 Antecedentes

Los materiales de tamaño nanométrico ya han dado lugar a un gran avance en diversos campos de la ciencia y la tecnología⁶. El método hidrottermal ha sido utilizado desde hace tiempo para preparar nanomateriales de óxido de titanio con diferentes morfologías, éste método es controlado por diferentes variables como son: los precursores⁷, el pH, la temperatura de reacción, la presión del agua y las características del disolvente. Hasta ahora se han sintetizado con éxito nanovarillas, nanotubos, nanofibras, nanoláminas, nanocables, nanocintas, nanoflores, nanohojas, esferas nano y nanoagujas⁸.

El tratamiento hidrottermal ha sido utilizado para incrementar la cristalinidad, la estabilidad térmica, el área superficial y la actividad fotocatalítica del óxido de titanio mesoporoso⁹.

En 1985, Matsunaga y colaboradores informaron de la actividad fotocatalítica del TiO₂ como un microbicida eficaz¹⁰. En 1986, Fujishima y colaboradores utilizaron TiO₂ para destruir células tumorales (células HeLa)¹¹. En 1991, O'Regan y Grätzel reportaron una celda solar eficiente que contiene partículas nanométricas de TiO₂ recubiertas con grupos cromóforos orgánicos activos bajo luz visible¹².

Chung-Hsin Lu y Ming-Chang Wen desarrollaron en 2006 la combinación de un proceso de microemulsión con la técnica hidrottermal para sintetizar óxido de titanio en fase anatasa, donde el tamaño y la cristalinidad de la partícula dependen significativamente del pH de las soluciones de microemulsión; un bajo pH da como resultado la formación de partículas esféricas, mientras que una solución neutra da origen a partículas parecidas a alambres que tienen una mayor área superficial¹³.

En 2009, Lai y Lee revelaron la capacidad y el mecanismo de las nanopartículas de TiO₂ fotoexcitado modificado con ácido fólico para matar las células; el ácido

fólico se une a las nanopartículas de TiO_2 para proporcionar especificidad focalización celular, haciendo que estas nanopartículas exhiban mayor citotoxicidad bajo fotoexcitación¹⁴.

Jian y colaboradores utilizaron la síntesis supercrítica para obtener TiO_2 en fase anatasa en 2012 y se demostró que el método permite una rápida síntesis, así como el buen control del tamaño y cristalinidad de las nanopartículas; mientras que el TiO_2 en fase rutilo puede ser sintetizado cerca de las condiciones críticas. Estudios anteriores muestran que las diferentes fases del óxido de titanio pueden formarse utilizando un medio ácido (aditivos), los cuales influyen en el mecanismo de formación y en el crecimiento de cristal del TiO_2 a altas temperaturas y altas presiones; se ha encontrado que el ácido sulfúrico o el ácido acético pueden ser usados para formar anatasa, así como también el HCl o el HNO_3 se utilizan en la transformación de nanopartículas anatasa a fase rutilo¹⁵.

Muchos investigadores han desarrollado diversas formas de aplicar recubrimiento de TiO_2 en varios sustratos; prometen tener grandes aplicaciones comerciales como de auto-limpieza, anti-bacteriana y purificación de residuos. Comparados con los sustratos resistentes al calor, tal como vidrio o acero, los sustratos de polímero tienen baja energía de superficie y sensibilidad térmica; para resolver el problema anterior, se ha requerido preparar película de alta actividad fotocatalítica de TiO_2 a baja temperatura¹⁶.

Rocha y colaboradores llevaron a cabo el tratamiento de lodos de aceite con la fotocatálisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$). Ésta proporcionó degradación y mineralización de una gran parte de la materia orgánica en el lodo de aceite eficiente; se demostró que es una alternativa de tratamiento para la eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de fangos de hidrocarburos, lo que elimina el 100% del contenido de HAP de la muestra de lodo de aceite después de 96 h de irradiación UV¹⁷.

Las celdas solares nano-estructuradas pueden ser clasificadas de acuerdo a la cantidad de material orgánico o inorgánico que contienen en: celdas de heterounión tamaño macro, celdas híbridas en medio polimérico, celdas solares sensibilizadas por colorante en medio electrolítico, celdas heterounión sensibilizadas por colorante en medio conductor, celdas amortiguadoras extremadamente delgadas y celdas 3D; una disminución en la cantidad de materiales inorgánicos conlleva un incremento de la complejidad de la celda, así como la disminución en su costo de producción.

Las estructuras basadas en una red nanoporosa de partículas de óxido tipo-n son menos complejas, el TiO_2 es el óxido más utilizado con un tamaño de partícula que va desde 25 nm hasta 100 nm. Las partículas de óxido son recubiertas con una capa delgada sensible a la luz, ésta estructura porosa es inmersa en un conductor tipo-p. La celda solar sensibilizada por colorante (DSSC por sus siglas en inglés) es aquella donde el amortiguador tiene una capa monomolecular de un tinte orgánico y el hueco conductor un líquido electrolito¹⁸.

1.2 Óxido de Titanio

El óxido de titanio (TiO_2) es un óxido metálico de transición con un ancho de banda prohibida que absorbe en la región UV, siendo un conductor iónico¹⁹, es prometedor como semiconductor por sus propiedades ópticas y electrónicas, aunado a su bajo costo²⁰, tiene un fuerte poder oxidante, es químicamente estable y no es tóxico²¹.

El óxido de titanio es una de las sustancias químicas más blancas que existen (ver Figura 1.1), se encuentra en forma de polvo, tiene un índice de refracción alto (desde 2.6 a 2.9 dependiendo del tipo de cristal), por lo que refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene su color pese a las circunstancias, cuando otros compuestos se decoloran con la luz²². Es soluble en ácido

hidrofluórico y en ácido sulfúrico concentrado; cabe destacar que no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos.



Figura 1.1 Polvo de óxido de titanio²³

Diversas investigaciones han establecido que el TiO_2 es mucho más eficaz como fotocatalizador en la forma de nanopartículas que en polvo a granel, debido a que consta de una mayor área superficial, además posee una alta estabilidad fotoquímica a largo plazo y expone un útil comportamiento eléctrico y óptico por su poder de oxidación y propiedades de reducción^{9,20,24}.

De manera general el TiO_2 es muy seguro hacia los seres humanos y el medio ambiente²⁴, sus propiedades lo hacen útil en los procesos de remediación ambiental, como son la purificación de aire y agua, prevención de manchas y esterilización⁹.

El óxido de titanio tiene tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita²⁵. De las fases más estables enriquecidas con oxígeno se encuentra el rutilo, el cual presenta dos formas de no-equilibrio a baja presión (anatasa y brookita) y dos formas de no-equilibrio a alta presión ($\text{TiO}_2\text{-II}$ y $\text{TiO}_2\text{-III}$)²⁶. A condiciones ambientales el rutilo es termodinámicamente estable, mientras que la anatasa y la

brookita son metaestables¹⁵. Se ha verificado que las transformaciones polimórficas anatasa-rutilo y brookita-rutilo no pueden ocurrir de forma reversible (anatasa y brookita no son estables)²⁶. Los intervalos de banda son de 3.2 eV para la fase anatasa, 3.02 eV para rutilo y 2.96 eV para la brookita²⁴.

El rutilo ha sido ampliamente utilizado como pigmento debido a su estabilidad química, siendo el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial, sin embargo, la anatasa se usa ampliamente en la fotodegradación. Para obtener anatasa pura se requiere de calcinaciones a 500°C y para rutilo puro se necesita alta temperatura (superior de 1000°C)²⁷, mientras que la brookita se encuentra comúnmente en la naturaleza y es relativamente difícil de sintetizar.

1.2.1 Rutilo

El rutilo es un mineral color negro o rojo brillante, aunque muchas veces tiene la forma de cristales delgados color castaño claro que penetran en cuarzo (ver Figura 1.2), es una de las fases del óxido de titanio que cristaliza en sistema tetragonal²⁴, su dureza se sitúa entre 6.0 y 6.5 en la escala de Mohs, su capacidad calorífica a presión constante es de 55.06 J/mol °C y su densidad de 4.24 g/cm³.²⁸

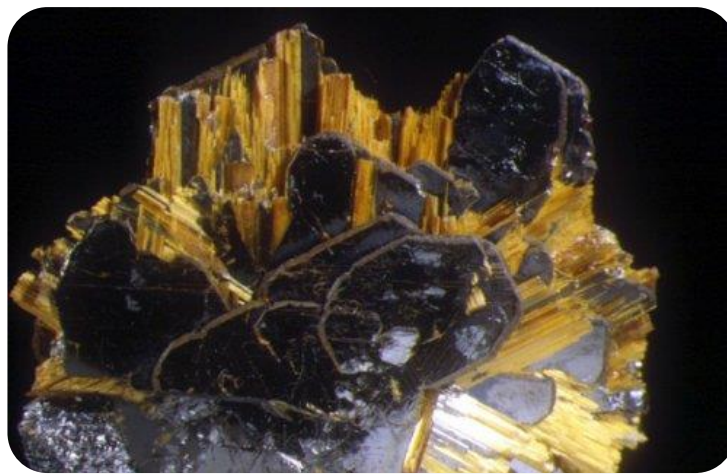


Figura 1.2 Rutilo en forma mineral²⁹

Ofrece una atractiva combinación de propiedades físicas que hacen que el rutilo sea comercialmente utilizado como pigmento blanco por su excepcional eficacia en la dispersión de la luz²⁵ debido a su alto índice de refracción ($n=2.94$)²⁸, poder cubriente, poder colorante y, por ser químicamente inerte; sin embargo, la síntesis de partículas ultrafinas en fase rutilo es más difícil que en fase anatasa⁷.

El rutilo puede obtenerse por calcinación de anatasa, pero el polvo resultante más a menudo consiste de partículas relativamente grandes o agregados que dispersan la luz significativamente²². Gupta y Tripathi encontraron que la fase rutilo puede ser activa o inactiva, en función de sus condiciones de preparación, además para tamaños de partícula mayor a 14 nm la fase rutilo tiende a ser más estable que la anatasa²⁴.

Los métodos con bajas temperaturas como el hidrotermal y el sol-gel han sido utilizados para la preparación de rutilo nanoestructurado¹⁵. Cabe destacar que la fase rutilo es estable en presiones de hasta 60 kbar y en la mayoría de las temperaturas²⁴ encontrando yacimientos importantes en Estados Unidos, Noruega, Francia y Suiza.

1.2.2 Anatasa

Clausen y colaboradores han encontrado que la anatasa es muy estable debido a los efectos de su superficie¹⁵, mientras que Gupta y Tripathi afirman que la fase anatasa es más estable que el rutilo a 0 K, aunque la diferencia de energía entre estas dos fases es pequeña (2 a 10 kJ/mol)²⁴.

La anatasa tiene alta capacidad para adsorber oxígeno y mayor grado de hidroxilación²⁴, lo que la hace atractiva para su aplicación en reacciones catalíticas, ya que su presencia permite la degradación parcial o total de los agentes contaminantes orgánicos presentes en medios acuosos³⁰, sin embargo,

absorbe la luz UV en menor medida, lo que evita que degrade a los polímeros en virtud de la acción de la luz UV²².

El TiO₂ en su fase anatasa con estructura tetragonal, tiene una densidad de 3.83 g/cm³, una capacidad calorífica de 55.52 J/mol °C y un índice de refracción n=2.57²⁸; en la Figura 1.3 se presenta la fase anatasa en forma de mineral.



Figura 1.3 Anatasa en forma mineral²⁹

Generalmente la fase anatasa se obtiene a bajas temperaturas, se forma predominantemente a temperaturas de síntesis por debajo de 600 °C²². La estructura anatasa es preferible a otros polimorfos para aplicaciones en celdas solares debido a su movilidad de electrones más alta, baja constante dieléctrica y baja densidad²⁴, por lo que se puede utilizar como membrana en tintes sensibles aplicado a celdas solares⁷.

Cabe señalar que el óxido de titanio, especialmente como fase anatasa, también es ampliamente utilizado como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad principalmente³.

1.3 Propiedades

El óxido de titanio posee propiedades ópticas, dieléctricas y catalíticas⁷, las cuales dependen fuertemente de la estructura del cristal, la morfología, el tamaño de partícula y la cristalinidad de la misma¹⁵. En la tabla 1.1 se presentan las propiedades fisicoquímicas del óxido de titanio, mientras que en la tabla 1.2 se hallan las propiedades mecánicas del mismo:

Tabla 1. 1 Propiedades fisicoquímicas del óxido de titanio^{28,31}

Propiedades	Valores
Fórmula química	TiO ₂
Color	Incoloro a blanco
Olor	Sin olor
Densidad	3.8 – 4.3 g/cm ³
Masa molecular	79.9 g/mol
Dureza	6.0 – 6.5 en escala de Mohs
Solubilidad	Es muy soluble en ácido hidrofúrico y en ácido sulfúrico concentrado. Insoluble en agua y ácido clorhídrico
Punto de fusión	1855°C
Punto de ebullición	2500 – 3000°C
Índice de refracción	2.6 – 2.9
Energía libre de formación (ΔG_f°)	-967.85 KJ/mol
Calor específico (Cp)	55.29 J/mol °C

Tabla 1. 2 Propiedades mecánicas del óxido de titanio³¹

Propiedades	Valores
Constante dieléctrica	110
Fuerza dieléctrica	4 KV/mm
Resistividad	10 ¹² ohm.cm
Conductividad	11.7 W/m-K
Fuerza de compresión	680 MPa
Módulo de ruptura	140 MPa

Dentro de cualquier proceso catalítico sus propiedades fotoconductoras, sus características texturales y estructurales, en conjunto con su cristalinidad, desempeñan un papel importante³; así como la diferencia de densidades entre la fase anatasa y el rutilo tiene un efecto relevante en las propiedades de las dos estructuras, ya que el rutilo es más compacto que la anatasa, cambiando así la compresibilidad y la constante dieléctrica del TiO₂³².

1.4 Estructura

Las fases rutilo y anatasa poseen estructura tetragonal y la brookita tiene una estructura ortorrómbica¹⁵, las demás propiedades de las estructuras de éstas fases se describen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Propiedades de la estructura cristalina del TiO₂²⁴.

Propiedades	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Parámetro de red (Å)	a=4.59370 c=2.95812	a=3.7840 c=9.5150	a=9.184 b=5.447 c=5.154
Grupo espacial	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Moléculas (celda primitiva)	2	2	4
Volumen/molécula (Å ³)	31.2160	34.061	32.172
Densidad (g/cm ³)	4.13	3.79	3.99
Longitud de enlace Ti-O (Å)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.87 - 2.04
Ángulo de enlace O-Ti-O	81.2° 90.0°	77.7° 92.6°	77.0°-105°

La estructura rutilo se compone de octaedros de cationes distorsionados interconectados por el intercambio de esquinas y los bordes de átomos de oxígeno. Cada octaedro se alarga en un eje que pasa a través de esquinas opuestas, resultando en dos enlaces más largos y cuatro enlaces de cationes -O más cortos. Cada cadena está vinculada a cuatro cadenas adyacentes compartiendo átomos de oxígeno de una esquina³³. Los datos cristalográficos del óxido de titanio en su fase rutilo, definidos anteriormente, se representan de la siguiente manera en la Figura 1.4:

Rutilo

Volumen de celda unitaria:

62.42248 Å

Grupo espacial: $P4_2/mnm$

Número 136

Posiciones atómicas:

Ti (0,0,0) O(0.30496,0.30496,0)

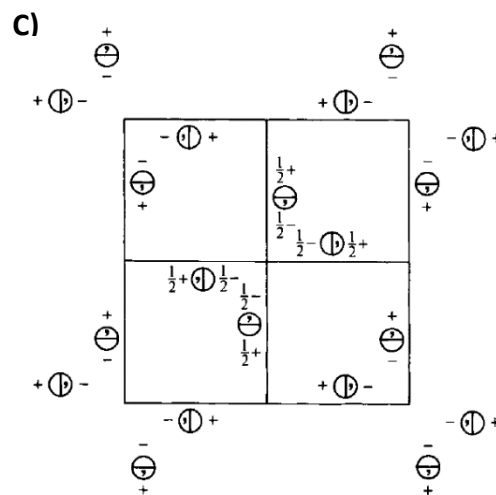
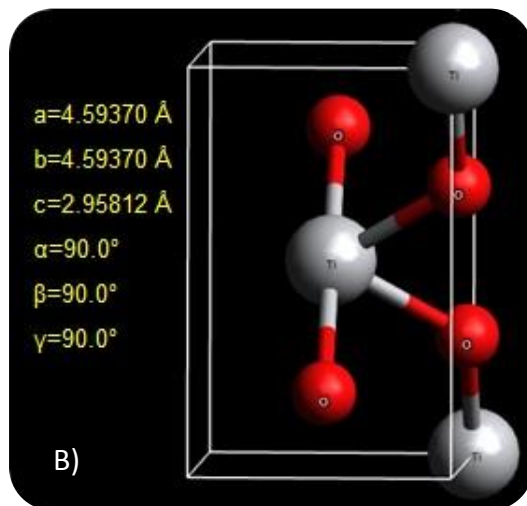
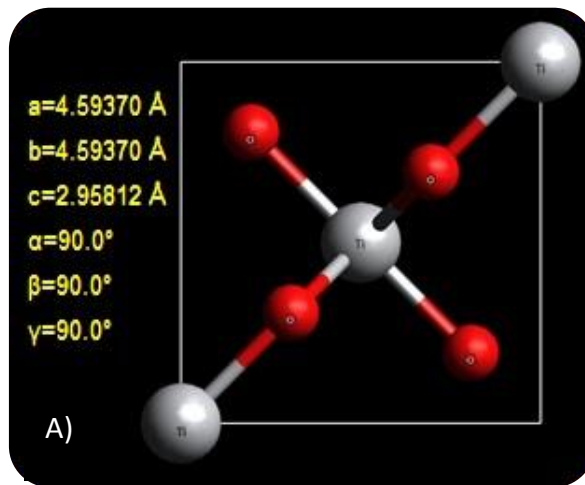


Figura 1.4 Representación tridimensional de la celda unitaria del rutilo. A) Vista superior, B) Vista lateral, C) Posiciones atómicas³⁴.

La estructura de anatasa puede ser vista como un marco de octaedros de TiO_6 distorsionados compartiendo cuatro bordes. Hay dos vecinos más cercanos con distancias Ti-O diferentes; los dos enlaces Ti-O a lo largo del eje c son más largos que los otros cuatro enlaces Ti-O. Cada ion oxígeno está coordinado a tres iones de titanio, se extiende junto con el ion oxígeno en un plano (ver Figura 1.5)³⁵. Los datos cristalográficos del óxido de titanio en su fase anatasa, definidos anteriormente se representan de la siguiente manera:

Anatasa

Volumen de celda unitaria:

136.24201 Å

Grupo espacial: $I4_1/amd$

Número 141

Posiciones atómicas:

Ti (0,0,0) O(0,0,0.20660)

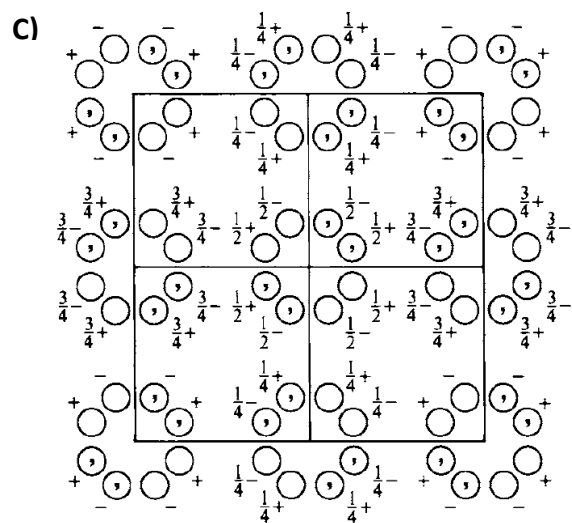
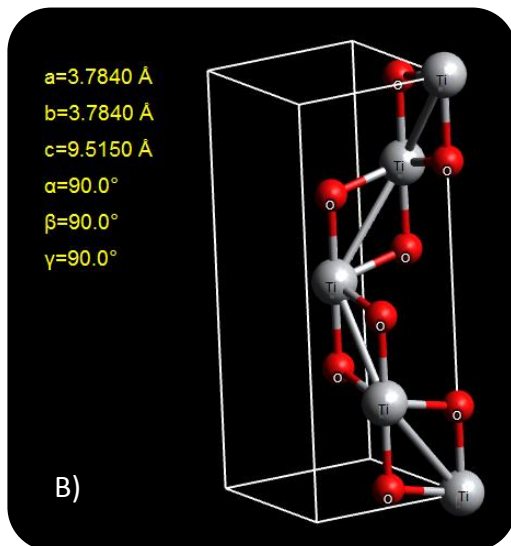
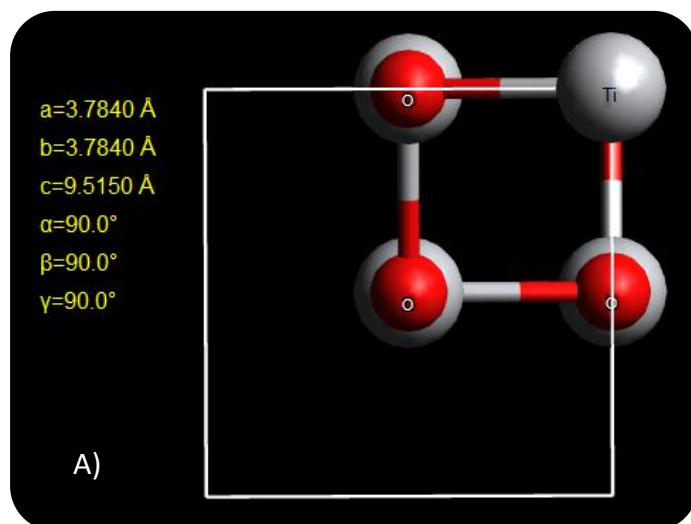


Figura 1.5 Representación tridimensional de la celda unitaria de la anatasa. A) Vista superior, B) Vista lateral, C) Posiciones atómicas³⁴.

La celda unitaria de la brookita mostrada en la Figura 1.6 se compone de 8 unidades de la fórmula de TiO_2 y está formada por octaedros TiO_6 de intercambio de borde. Su estructura es más compleja, tiene un volumen de celda más grande y también es el menos denso de las 3 formas y no se utiliza a menudo para las investigaciones experimentales²⁴.

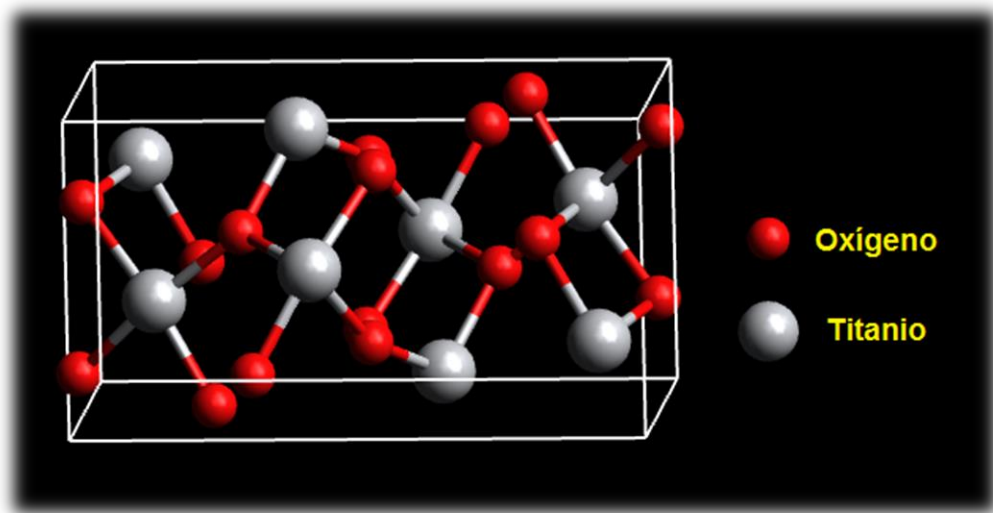


Figura 1.6 Representación tridimensional de la celda unitaria de la brookita²⁴.

1.5 Características

Las características físicas y químicas del TiO_2 pueden ser controladas por su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina, según la aplicación para la que se quiera utilizar³⁶. Cuando el diámetro de los cristalitos de una partícula de semiconductores cae por debajo de un radio crítico de aproximadamente 10 nm, los bordes de la banda se desplazan para producir potenciales redox más grandes²⁴.

El TiO_2 puede generar potentes oxidantes (agujeros de banda de valencia) y reductores (electrones de banda de conducción) mediante la absorción de energías de fotones; debido a esta característica y a su durabilidad, el óxido de titanio se ha estudiado ampliamente para aplicaciones en sistemas fotoelectroquímicos, tales como colorantes de TiO_2 sensibilizado para electrodos en celdas solares fotovoltaicas y catalizadores de disociación del agua para la generación de hidrógeno³⁷.

Ya sea en su forma pura o mezclado con otros óxidos puede mejorar las propiedades mecánicas y la actividad catalítica, lo cual es usado en membranas de separación que involucran reacciones químicas⁷.

1.6 Aplicaciones

En las últimas décadas, los materiales de tamaño nanométrico derivados del TiO_2 han sido ampliamente investigados por sus vastas aplicaciones, incluyendo las celdas solares/baterías y los dispositivos electroluminiscentes híbridos, debido a su peculiar comportamiento físico y químico⁶. Las celdas solares sensibilizadas por colorante producen electricidad mediante un principio foto-electro-químico, convirtiendo la energía del sol en energía eléctrica.

Se utiliza como pigmento blanco ya que absorbe parte de la radiación UV protegiendo su contenido, en adsorbentes, soportes catalíticos²⁰, como semiconductor para reacciones catalíticas debido a su bajo costo, facilidad de manejo y alta resistencia a la descomposición fotoinducida, para el control de contaminación ambiental, en los nuevos tipos de celdas solares para la conversión de energía solar (ver Figura 1.7), en dispositivos electrocrómicos y antiniebla, en dispositivos autolimpiantes^{27,38}, en fibras sintéticas eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina, en textiles, en pinturas⁸, como recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos

UV en productos cosméticos, en la industria farmacéutica, en la de alimentos y de manera general en la industria cerámica en la elaboración del cemento blanco y el coloreado del hule o linóleo³⁹.

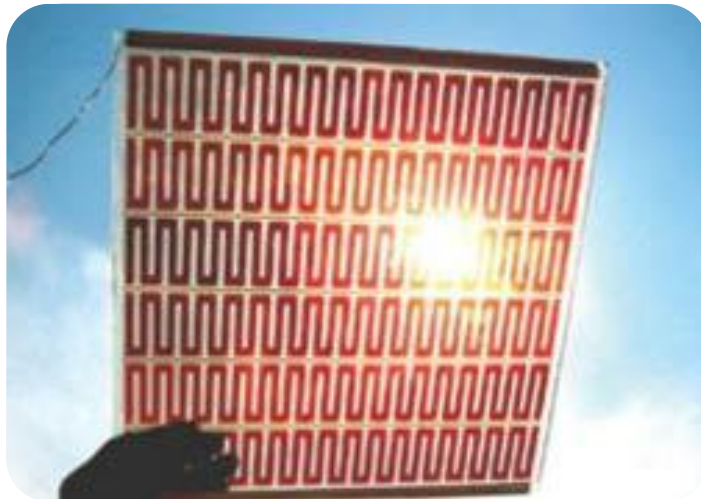


Figura 1.7 Celda solar⁴⁰.

Las aplicaciones del óxido de titanio también implican a la fotoelectroquímica, la conversión de energía solar para crear energía fotovoltaica, y la disociación del agua para generar hidrógeno para tratar el agua contaminada¹⁵, así como la descomposición de compuestos orgánicos y la producción de H₂ como combustible con energía solar. Una técnica importante para la eliminación de residuos industriales es el uso de energía de la luz (radiación electromagnética) y partículas sensibles a esta energía para mineralizar los residuos que ayuda a su retirada de la solución²⁴.

Se han examinado los procesos de purificación del medio ambiente, tales como la purificación del agua, la eliminación de NO_x y de los gases asociados a la descomposición aldehído, la descomposición de los contaminantes y reacciones

catalíticas para la generación de hidrógeno y los materiales de electrodos para baterías solares de colorante sensibilizante⁴¹.

Además de los procesos relacionados con fotones, el óxido de titanio también tiene muchas aplicaciones importantes, como un catalizador convencional o soporte de catalizadores para la eliminación de contaminantes en las fases de gas o líquido³⁷.

Algunos productos de origen farmacéutico y cosmético que contienen óxido de titanio son: shampoos, bálsamos, lociones hidratantes, cremas de belleza, jabones, filtros solares, lápices labiales, pastas dentales, agua oxigenada, tinturas de cabello, tratamientos anti-arrugas, crema protectora de bebé, máscaras de pestañas, base de maquillaje, aceites corporales, exfoliantes, reductores de poros, tratamientos de estrías y celulitis, productos herbalife, cremas de caracol, tratamientos capilares, etc.

CAPÍTULO II

RUTA DE SÍNTESIS

En este segundo capítulo se explican diferentes rutas de síntesis y se justifica por qué se elige la vía hidrotermal para sintetizar las nanopartículas de óxido de titanio.

2.1 Hidrotermal

Hay muchos métodos para sintetizar TiO_2 como son: micela, micela inversa, oxidación directa, electrodeposición, ultrasonido⁸, solvotermal, sol-gel, microondas, microemulsión, deposición química de vapor y síntesis de combustión, entre otros. Hoy en día, el método hidrotermal es usado para preparar varios tipos de materiales cristalinos; se puede producir con un disolvente acuoso como medio de reacción, el cual es amigable con el medio ambiente²⁵.

Ésta síntesis es un atractivo método para el tratamiento de una gran variedad de materiales, donde el tamaño de partícula, la cristalinidad y morfología se pueden controlar³⁸, se lleva a cabo a temperaturas de cristalización relativamente bajas para prevenir la aglomeración¹³ y es utilizado para obtener materiales de alta pureza, altamente cristalinos, ultrafinos y homogéneos, donde el crecimiento se logra bajo aumento de la presión a partir de una suspensión o solución sobresaturada, sin embargo, hay muchos factores que intervienen en la reacción e influyen en el proceso de cristalización tales como el tiempo, el precursor y la temperatura; una de las características más interesantes de éste método es su capacidad para producir nanopartículas cristalinas, nanoalambres y nanotubos^{7,19}.

Para aprovechar las oportunidades que ofrece la síntesis hidrotermal, es importante seleccionar un precursor adecuado, que sea reactivo y económicamente rentable, tales como TiCl_4 , TiCl_3 , TiO_2 amorfo y/o titanato, sin embargo, el proceso de preparación de los precursores es relativamente complicado y éstos suelen ser costosos e inestables. La reactividad de un sistema precursor sólo puede ser juzgado mediante la optimización de las variables de procesamiento, como son el pH y la temperatura²⁷.

Desafortunadamente éste método presenta problemas de aglomeración y crecimiento del grano debido al proceso de calcinación siguiente¹³ y requiere de largos tiempos de añejamiento para obtener TiO_2 cristalino a bajas temperaturas⁴².

2.2 Electroquímica

La electrodeposición o síntesis electroquímica se emplea comúnmente para producir un revestimiento sobre una superficie, generalmente metálico, por la acción de reducción en el cátodo. El sustrato a revestir se utiliza como cátodo y se sumerge en una solución que contiene una sal del metal a depositar; los iones metálicos son atraídos por el cátodo y reducidos a la forma metálica.

Con el uso de la plantilla de una membrana de alúmina anódica (AAM) se pueden obtener nanocables de TiO_2 , éste es un procedimiento que se lleva a cabo a altas temperaturas con un enfoque de electrodeposición por impulsos⁴³.

El método electroquímico no se puede aplicar directamente a las mediciones de calor, sin embargo, muchos investigadores de transferencia de calor han adoptado éste método, ya que el conocimiento de la transferencia de masa obtenido se puede correlacionar con la transferencia de calor por la analogía entre ambos fenómenos de transporte⁴⁴. En contraparte, se ha encontrado que éste método es muy eficaz y altamente competitivo como un método químico alternativo para el tratamiento de aguas residuales textiles⁴⁵.

2.3 Sol-gel

El método relativamente más simple y extensamente aplicado es el sol-gel, sin embargo, los precipitados derivados del sol-gel son usualmente amorfos por naturaleza, lo que requiere de un tratamiento térmico posterior para inducir la cristalización⁴², ésta calcinación afecta el crecimiento del grano y da paso a la aglomeración de las nanopartículas; además se requiere de un largo tiempo de envejecimiento para preparar el gel y no es muy económico¹³.

El proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso), tan pequeñas que van de 1 a 1000 nm y las fuerzas gravitacionales son despreciables³⁹.

En general, el proceso sol-gel ofrece una excelente homogeneidad química y la posibilidad de derivar estructuras metaestables únicas a temperaturas de reacción bajas, se trata de la formación de una red de metal-oxo-polímero a partir de precursores moleculares tales como alcóxidos metálicos o sales metálicas³⁶.

La transformación del sol al gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas, las reacciones más importantes que ocurren durante este proceso son las de hidrólisis y condensación. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente, preferiblemente de vidrio, se forma un “gel húmedo”, que con un secado y un tratamiento térmico posterior se puede convertir en un polvo cerámico⁴⁶.

2.4 Deposición química de vapor (CVD)

La deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) se refiere a cualquier proceso en el que se condensan los materiales en un estado de vapor para formar un material en estado sólido. Este proceso normalmente se utiliza para formar revestimientos para modificar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, la resistencia a la corrosión y el desgaste de las propiedades de resistencia de diversos sustratos.

Éste método ha sido ampliamente explorado para fabricar diversos nanomateriales; generalmente, se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío

donde se produce una reacción química; la energía térmica calienta los gases en la cámara de revestimiento y conduce a la reacción de deposición.

Películas gruesas de TiO₂ cristalino con tamaños de grano por debajo de 30 nm, así como nanopartículas de TiO₂ con tamaños por debajo de 10 nm pueden ser preparados por pirolisis de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) en una atmósfera mixta de helio/oxígeno⁴³.

La deposición química de vapor actualmente representa la mayor esperanza para la producción a gran escala de nanotubos, ya que éste método es utilizado para la preparación de diversos materiales de carbono, tales como fibras de carbono y nanotubos de carbono de pared múltiple con alto rendimiento. Más recientemente, se informó de CVD con metano para producir materiales de alta pureza y alta calidad; sin embargo, la productividad del catalizador del método es bajo, aproximadamente del 40%⁴⁷.

2.5 Microemulsión

En la microemulsión coexisten una fase olea y una fase acuosa acompañadas de un surfactante, por lo que es un excelente medio para facilitar las reacciones químicas, ya que solubilizan a un gran número de compuestos, sin embargo, para la realización de una síntesis bajo éste método las concentraciones de los reactivos tienen que ser mucho más altas; lo que causa cada vez más problemas para controlar el comportamiento de fase de la microemulsión⁴⁸. El proceso de microemulsión tiene la ventaja de obtener partículas de tamaño nano sin serios problemas de aglomeración y el proceso es termodinámicamente estable¹³.

El método de microemulsión se ha aplicado con éxito para sintetizar nanopartículas de TiO₂, usando alcóxido de titanio como material de partida; sin embargo, este método es costoso porque la relación de fase acuosa a fase oleosa

y agente tensoactivo en estos sistemas de microemulsión es demasiado pequeña y, por lo tanto, sólo una pequeña cantidad de TiO_2 de tamaño nanométrico puede obtenerse en el coste de una gran cantidad de aceite y tensoactivo⁴⁹.

2.6 Microondas

Un material dieléctrico puede ser procesado con energía en forma de ondas electromagnéticas de alta frecuencia; las principales frecuencias de calentamiento por microondas se encuentran entre 900 y 2450 MHz. A frecuencias de microondas más bajas, las corrientes conductoras que fluyen dentro del material pueden transferir energía desde el campo de microondas debido al movimiento de los componentes iónicos; en cambio, a frecuencias más altas, la absorción de energía se debe principalmente a moléculas con un dipolo permanente que se tiende a reorientar bajo la influencia de un campo eléctrico de microondas haciendo que la energía se disipe en el material dieléctrico.

Las principales ventajas de la utilización de microondas para el procesamiento industrial son la rápida transferencia de calor y el calentamiento selectivo y volumétrico, lo que da como resultado cortos tiempos tanto de síntesis como de preparación de la muestra, es por ello que éste método se aplica para preparar diversos nanomateriales⁴³.

Wu y colaboradores sintetizaron nanotubos de TiO_2 bajo una cierta potencia de microondas obteniendo nanotubos de TiO_2 que tenían la estructura hueca, de composición abierta, y de varias hojas central con diámetros de 8 a 12 nm y longitudes de 200 a 1000 nm⁵⁰.

2.7 Elección de la ruta de síntesis

Se han utilizado varios métodos para sintetizar nanopartículas de óxido de titanio y, la síntesis hidrotérmica ha demostrado ser un método eficaz para preparar nanoestructuras de TiO_2 ; debido a que el método utiliza reactivos mínimos y produce materiales relativamente más puros. Los principales beneficios del método hidrotérmico son: temperaturas reducidas drásticamente, una síntesis sin volatilización de precursores y la producción de fases, que de otra manera puede ser difícil de estabilizar termodinámicamente; sin embargo, la principal atención se dirige hacia el control de la estructura y la morfología de las partículas mediante la variación de las condiciones de síntesis tales como son la temperatura, la presión y el tiempo de reacción durante el procesamiento hidrotérmico^{1,19}.

En comparación con el método sol-gel, la síntesis hidrotérmica es una ruta sencilla para preparar óxidos con buena cristalinidad a bajas temperaturas y corto tiempo de reacción²⁷.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este tercer capítulo se verán los reactivos utilizados y se explicará el desarrollo experimental que se llevó a cabo para la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio y para la elaboración de las celdas solares.

3.1 Reactivos

- Tetracloruro de titanio (TiCl_4) como precursor, obtenido de SIGMA-ALDRICH. Sus propiedades se mencionan en la tabla 3.1:



Tabla 3. 1 Propiedades del tetracloruro de titanio (TiCl_4).

Propiedades	Valores
Pureza	99.9%
Densidad	1.73 g/cm ³
Peso molecular	189.68 g/mol
Apariencia	Líquido amarillo a incoloro
Punto de fusión	-25°C
Punto de ebullición	135°C
Presión de vapor	9.6 mmHg (20°C) 50 mmHg (55°C)
Número de CAS	7550-45-0

Figura 3. 1 Tetracloruro de titanio (TiCl_4).

El tetracloruro de titanio (TiCl_4) mostrado en la Figura 3.1 no se encuentra de forma natural en el ambiente, por lo que es manufacturado de minerales que contienen titanio; su color va de amarillo a incoloro, si es incoloro su pureza es muy alta, en cambio, si el color es amarillo se debe a que parte del TiCl_4 ha reaccionado, por lo que se le suele agregar HCl para estabilizarlo.

Reacciona violentamente con el agua, es por ello que al ponerlo en contacto con la humedad del aire se lleva a cabo una reacción de hidrólisis y desprende humos

blancos. Suele provocar quemaduras en la piel y daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.

☉ Ácido clorhídrico (HCl) utilizado como solvente, obtenido de J.T. BAKER.

Sus propiedades se mencionan en la tabla 3.2:

Tabla 3. 2 Propiedades del ácido clorhídrico (HCl).

Propiedades	Valores
Pureza	36.5% - 38%
Densidad	1.18 g/cm ³
Peso molecular	36.46094 g/mol
Aroma	Picante y áspero
Apariencia	Líquido incoloro
Punto de fusión	-35°C
Punto de ebullición	48°C
Presión de vapor	14.1 KPa
Número de CAS	7647-01-0

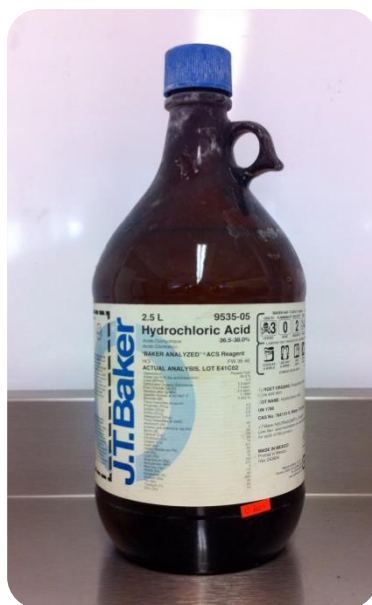
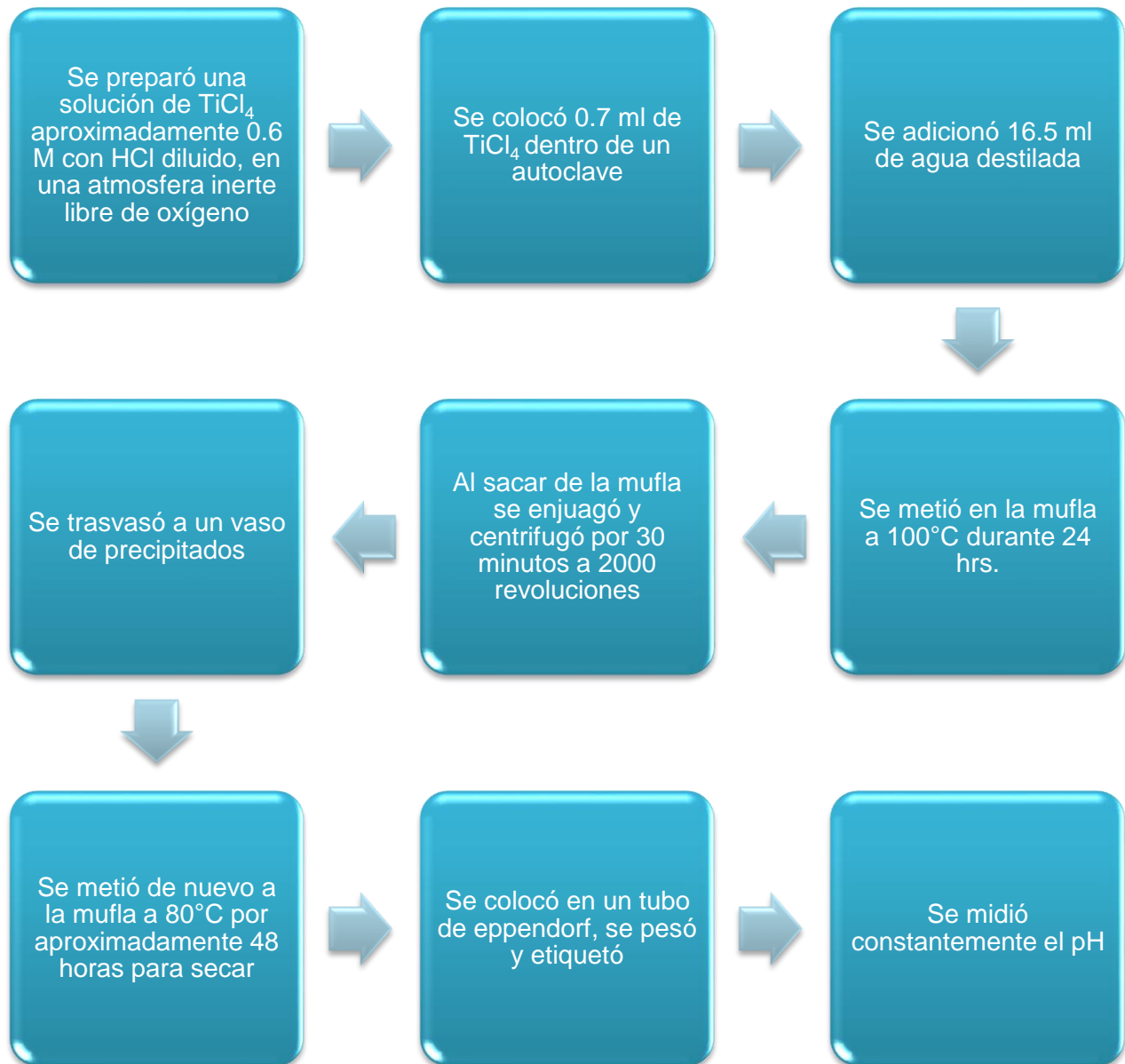


Figura 3. 2 Ácido clorhídrico (HCl).

El ácido clorhídrico (HCl) mostrado en la figura 3.2 es soluble en agua, muy corrosivo y tan ácido que 40 ml son suficientes para destruir los tejidos gastrointestinales y matar a un ser humano. Reacciona violentamente con sustancias fuertemente alcalinas así como con los agentes reductores y oxidantes fuertes.

3.2 Procedimiento



Se repitió el proceso para soluciones de TiCl_4 aproximadamente 0.4 M y 0.2 M y para tiempos de reacción de 48 y 72 horas.

3.3 Bomba de digestión ácida

La bomba de digestión ácida o también llamado autoclave mostrado en las figuras 3.3 y 3.4, es el recipiente donde se lleva a cabo la reacción y posee las siguientes características:

- Ⓢ Bomba de digestión ácida # 4749
- Ⓢ Volumen: 23 ml
- Ⓢ Carga inorgánica máxima: 1 g
- Ⓢ Carga orgánica máxima: 0.1 ml
- Ⓢ Temperatura máxima recomendada: 250°C
- Ⓢ Temperatura máxima absoluta: 250°C
- Ⓢ Presión máxima absoluta: 1800 psig



Figura 3. 3 Bomba de digestión ácida⁵¹.



Figura 3. 4 Bomba de digestión ácida y sus partes.

3.4 Celdas solares

El estudio de la radiación solar, así como de las propiedades de los materiales semiconductores que son importantes en el diseño y funcionamiento de las celdas solares ha dado pie al desarrollo de éstas últimas en los recientes años⁵².

Las celdas solares pueden ser de naturaleza orgánica, híbrida (orgánica-inorgánica) y sensibilizadas por colorante, siendo éstas últimas las más estables y eficientes, sin embargo, dependen de la difusión limitada para el transporte de electrones y poseen un mecanismo lento, lo que puede limitar la eficiencia del dispositivo, especialmente en longitudes de onda más largas. Son dispositivos de bajo costo diseñados para tener una gran conversión de energía solar donde la parte central es una película de nanopartículas (en este caso de óxido de titanio) de espesor tal que proporciona una gran superficie para la adsorción de moléculas de captadores de luz⁵³.

3.4.1 Reactivos

Para la fabricación de las celdas solares se utilizó óxido de titanio DEGUSA P-25, óxido de titanio obtenido de BAKER, así como los óxidos de titanio obtenidos experimentalmente: 0.6M a 72 horas y 0.6M a 48 horas para comprobar la eficiencia del óxido de titanio sintetizado.

También se utilizaron frambuesas, una placa de ITO (óxido de indio y estaño) de 8 a 12 Ω /resistividad superficial cuadrada obtenida de ALDRICH, una vela para depositar la película de carbón, agua destilada, etanol y ácido acético diluido.

3.4.2 Procedimiento



Dicho procedimiento se llevó a cabo con los diferentes tipos de óxido de titanio mencionados anteriormente.

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este cuarto capítulo se explicará en que consiste cada una de las técnicas que se utilizaron para caracterizar las nanopartículas de óxido de titanio y se mostrarán los resultados obtenidos.

Los rayos x son radiación electromagnética de alta energía que se encuentra ubicada entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta (UV) en el espectro electromagnético, mientras que el espectro infrarrojo va de 14000 a 10 cm^{-1} como se muestra en la Figura 4.1, sin embargo, el rango de longitud de onda de los rayos x que se utiliza para el estudio de difracción de rayos x se encuentra entre 0.05 y 0.25 nm . Mientras que la espectroscopía Raman trabaja dentro del rango de infrarrojo abarcando de 500 a 2000 cm^{-1} para moléculas orgánicas⁵⁴.

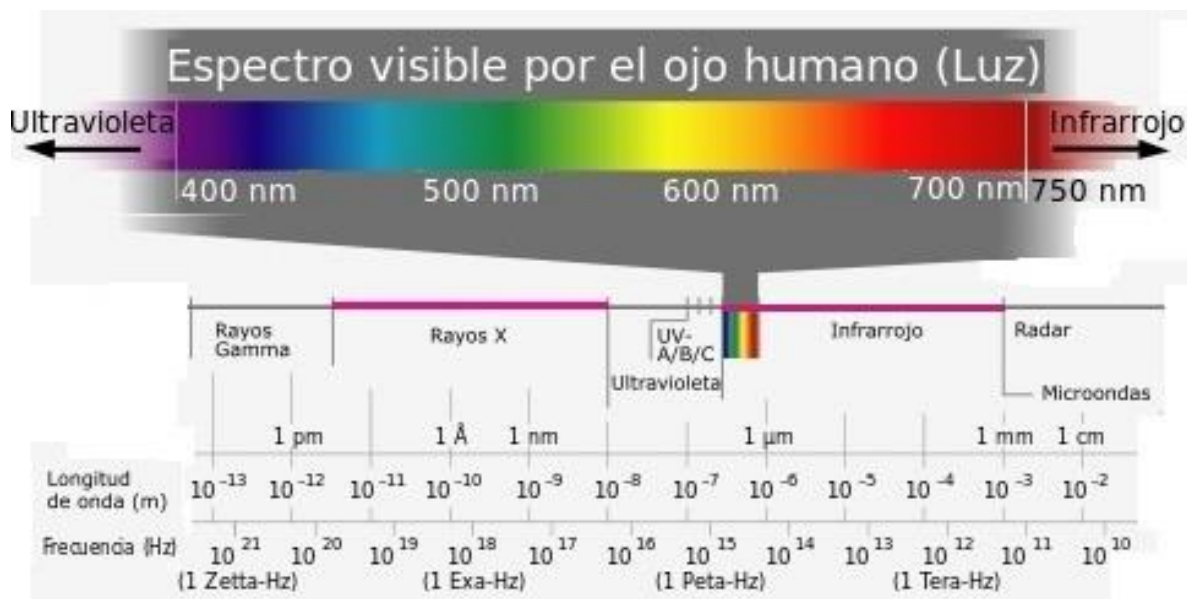


Figura 4. 1 Espectro electromagnético⁵⁵.

4.1 DRX

Dentro de una cámara de vacío se encuentran dos electrodos metálicos donde se producen electrones por calentamiento de un cátodo de filamento de tungsteno, estos electrones colisionan a alta velocidad con un ánodo refrigerado por agua, lo que ocasiona una pérdida de energía que se manifiesta como rayos x⁵⁶.

El haz principal es una onda electromagnética con vector eléctrico que varía de forma sinusoidal con el tiempo y es dirigida perpendicular a la dirección de propagación del haz; cuando éste haz de rayos x cae en un átomo, los electrones pueden ser absorbidos o dispersos⁵⁷.

La difracción de rayos x (DRX) es una técnica no destructiva de caracterización de la estructura de los materiales cristalinos, usada para calcular el tamaño del cristal, para hacer análisis cualitativo y cuantitativo de las fases y así obtener información de los planos cristalográficos^{20,55}.

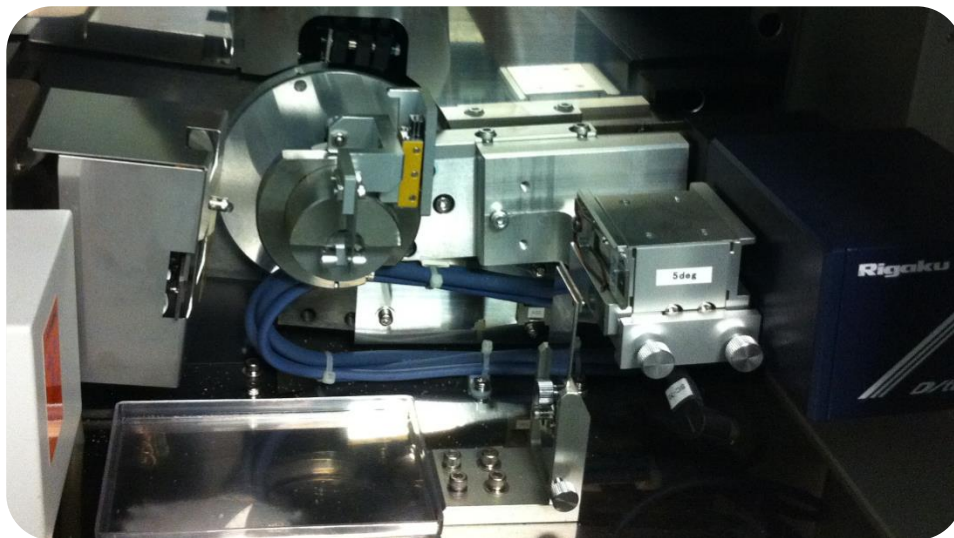


Figura 4. 2 Difractómetro de polvos miniflex 600 de Rigaku.

Para el análisis de las muestras sintetizadas de óxido de titanio se utilizó un difractómetro de polvos modelo Miniflex 600 marca Rigaku mostrado en la Figura 4.2, equipado con un tubo de rayos x con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal con 40 kV y 15 mA de potencia. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.625° ; en la óptica difractada se utilizó una rendija de 8 mm y 5° en la rendija soller, además un detector Dtex ultra de alta

velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ), realizando el barrido de 20 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 5 grados/min.

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas correspondientes a las nanopartículas de TiO_2 que se sintetizaron con concentraciones de 0.6M, 0.4M y 0.2M de tetracloruro de titanio a 72, 48 y 24 horas; donde se obtuvieron las fases anatasa y rutilo. En este difractograma se observa que se sintetizó rutilo puro a una concentración de aproximadamente 0.6 molar con un tiempo de 48 horas y una temperatura de 100°C.

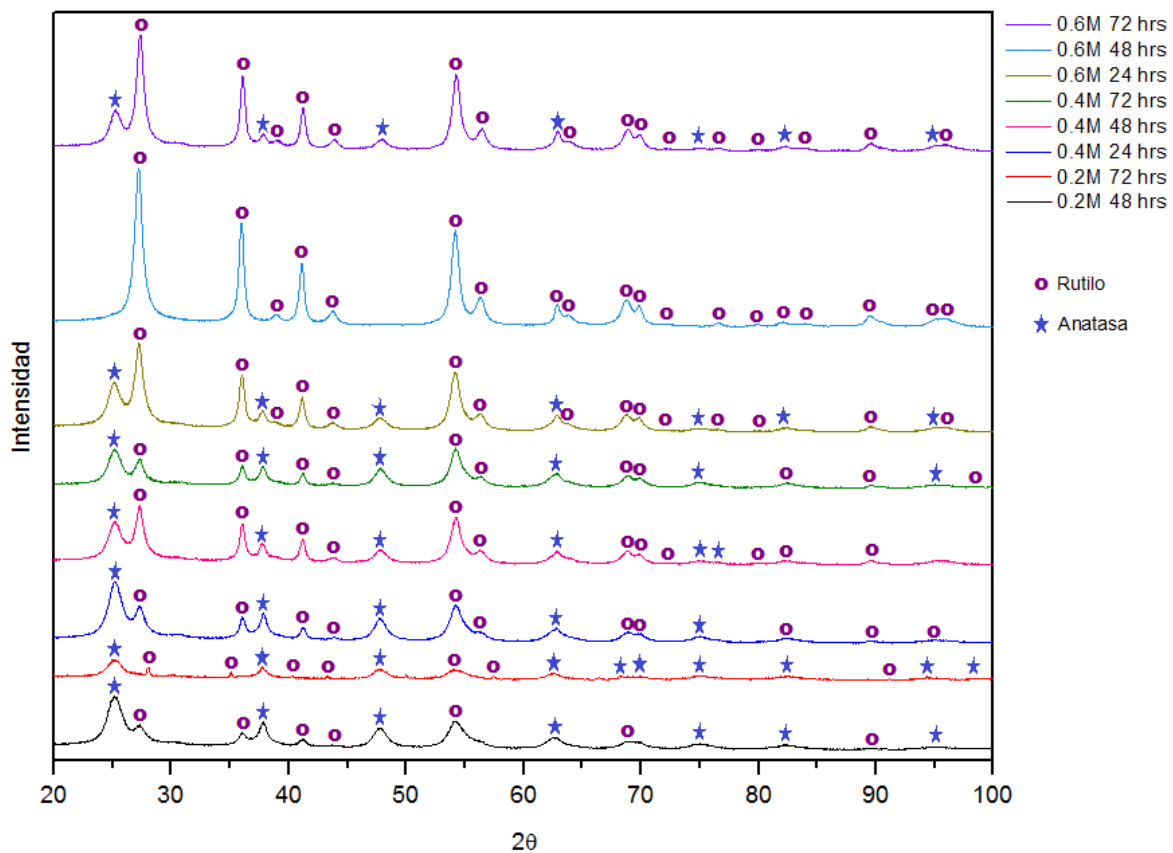


Figura 4. 3 Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 a las diferentes condiciones de síntesis.

Aunque el rutilo se obtiene a altas temperaturas (arriba de 600°C como se muestra en la Figura 4.4), se encontraron las condiciones óptimas para obtenerlo a 100°C. Se tiene el antecedente de que Shun Yin y colaboradores sintetizaron rutilo a 60°C en su artículo “Low temperature synthesis of nanosize rutile titania cristal in liquid media”, lo que nos demuestra que existe una ventana a bajas temperaturas donde se puede sintetizar rutilo.

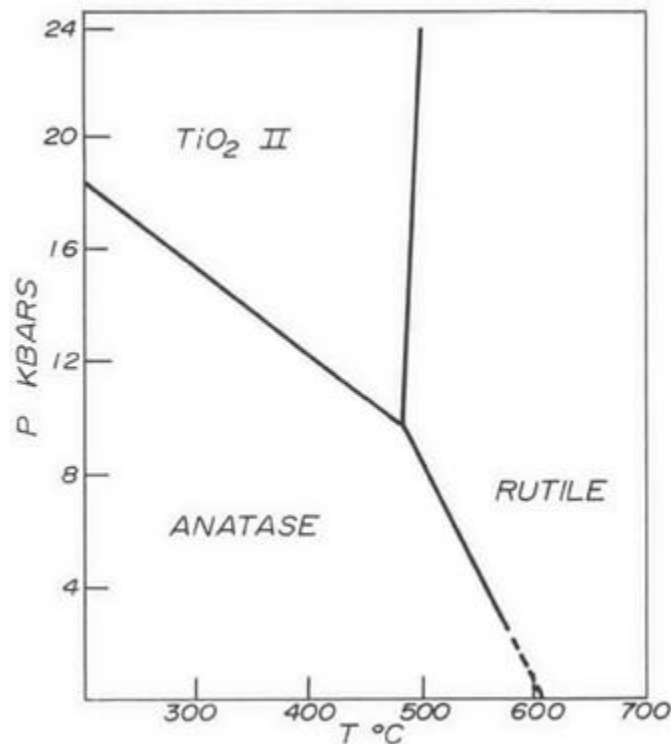


Figura 4. 4 Diagrama de fases del óxido de titanio⁵⁸.

En tanto que la Figura 4.5 muestra todos los difractogramas obtenidos, comparándose según las condiciones de síntesis que comparten. Con lo que se puede decir que a menor concentración de TiCl₄ se obtuvo fase anatasa, obteniendo rutilo puro con una concentración aproximadamente 0.6 M; mientras que al aumentar el tiempo de síntesis, aumenta la cantidad de rutilo, llegando a un máximo en 48 horas y disminuyendo de nuevo en 72 horas.

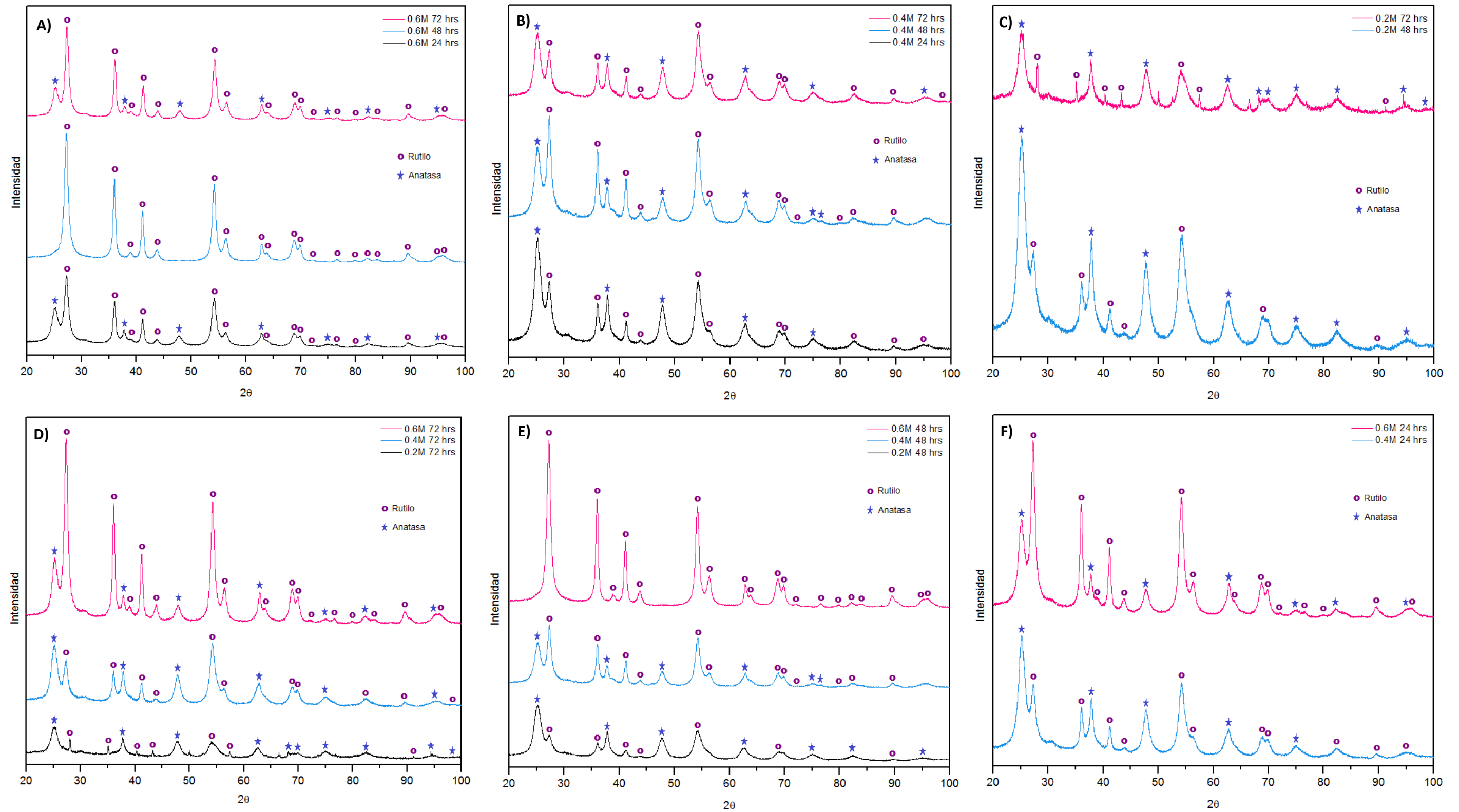


Figura 4. 5 Comparación de difractogramas según las condiciones de síntesis: A) Concentración 0.6M, B) Concentración 0.4M, C) Concentración 0.2M, D) Tiempo de 72 horas, E) Tiempo de 48 horas y F) Tiempo de 24 horas.

Las intensidades de los picos más altos tanto de la fase anatasa como de rutilo fueron determinados mediante DRX y se muestran en la Tabla 4.1:

Tabla 4. 1 Datos de las intensidades de los picos más altos de rutilo y anatasa para las muestras sintetizadas de TiO₂

	72 horas		48 horas		24 horas	
	I _R	I _A	I _R	I _A	I _R	I _A
0.6 M	5353.1419	2026.4430	7262.8661	-	4157.379	2400.199
0.4 M	1945.3512	1907.1368	2864.8706	2105.5587	1888.613	2665.837
0.2 M	733.2386	1092.8632	1466.2354	2552.1041	-	-

Con los datos de la Tabla 4.1 y empleando la ecuación (1) utilizada para el cálculo de la relación molar de un componente en una mezcla se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.2, que reflejan el contenido de rutilo en cada muestra.

$$W_R = \frac{1}{1 + 0.8(I_A/I_R)} \quad \text{--- (1)}^{59}$$

Donde:

W_R es la relación molar de rutilo en cada muestra

I_A corresponde a la intensidad de la fase anatasa

I_R corresponde a la intensidad de la fase rutilo

Tabla 4. 2 Contenido de rutilo en cada muestra (relación molar).

	72 horas	48 horas	24 horas
0.6 M	0.7676	1	0.6841
0.4 M	0.5604	0.6297	0.4697
0.2 M	0.4561	0.4180	-

Para obtener el tamaño de la cristalita se utilizó la ecuación (2), llamada ecuación de Scherrer:

$$B_{cristalita} = \frac{K \lambda}{L \cos \theta} \quad \text{--- (2)}$$

Donde:

K es una constante de forma del cristal, la cual tiene un valor de 0.92.

λ es la longitud de onda de la radiación de cobre que emite el difractómetro utilizado y equivale a 1.54 Å.

L es el ancho de pico a la altura media y está dado por $\theta_2 - \theta_1$

θ es el ángulo del pico evaluado

Con el ancho y el ángulo del pico más intenso de cada difractograma y la ecuación de Scherrer se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 4.3 para cada una de las muestras.

Tabla 4. 3 Estimación de tamaño de cristalita usando la ecuación de Scherrer.

0.6M – 72 Hrs								
Rutilo								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2 - \theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	26.8	13.4	0.2339	0.0078	27.25	13.63	0.9719	186.89 Å 18.69 nm
2	27.7	13.85	0.2417					
Anatasa								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2 - \theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	24.3	12.15	0.2121	0.0157	25.2	12.6	0.9759	92.47 Å 9.25 nm
2	26.1	13.05	0.2278					

0.6M – 48 Hrs								
Rutilo								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2 - \theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	26.7	13.35	0.2330	0.0079	27.15	13.58	0.9721	184.5 Å 18.45 nm
2	27.6	13.8	0.2409					

0.6M – 24 Hrs								
Rutilo								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	26.74	13.37	0.2334	0.0075	27.175	13.587 5	0.9720	194.35 Å
2	27.61	13.805	0.2409					19.44 nm
Anatasa								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	24.35	12.175	0.2125	0.0133	25.11	12.555	0.9761	109.13 Å
2	25.87	12.935	0.2258					10.91 nm

0.4M – 72 Hrs								
Rutilo								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	53.67	26.835	0.4684	0.0104	54.27	27.135	0.8899	153.09 Å
2	54.87	27.435	0.4788					15.31 nm
Anatasa								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	24.55	12.275	0.2142	0.0119	25.23	12.615	0.9759	122 Å
2	25.91	12.955	0.2261					12.2 nm

0.4M – 48 Hrs								
Rutilo								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	26.78	13.39	0.2337	0.0080	27.24	13.62	0.9719	182.22 Å
2	27.7	13.85	0.2417					18.22 nm
Anatasa								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	24.43	12.215	0.2132	0.0145	25.26	12.63	0.9758	100.13 Å
2	26.09	13.045	0.2277					10.01 nm

0.4M – 24 Hrs								
Rutilo								
P	2 θ	θ	Rad	B($\theta_2-\theta_1$)	2 θ_B	(θ_B)	Cos(θ_B)	B _{cristalita}
1	26.7	13.35	0.2330	0.0083	27.175	13.5875	0.9720	175.62 Å
2	27.65	13.825	0.2413					17.56 nm

Anatasa								
P	2θ	θ	Rad	B(θ ₂ -θ ₁)	2θ _B	(θ _B)	Cos(θ _B)	B _{cristalita}
1	24.57	12.285	0.2144	0.0114	25.22	12.61	0.9759	127.35 Å
2	25.87	12.935	0.2258					12.74 nm

0.2M – 72 Hrs

Rutilo								
P	2θ	θ	Rad	B(θ ₂ -θ ₁)	2θ _B	(θ _B)	Cos(θ _B)	B _{cristalita}
1	27.95	13.975	0.2439	0.0028	28.11	14.055	0.9701	521.6 Å
2	28.27	14.135	0.2467					52.16 nm
Anatasa								
P	2θ	θ	Rad	B(θ ₂ -θ ₁)	2θ _B	(θ _B)	Cos(θ _B)	B _{cristalita}
1	24.45	12.225	0.2134	0.0127	25.18	12.59	0.9760	114.3 Å
2	25.91	12.955	0.2261					11.43 nm

0.2M – 48 Hrs

Rutilo								
P	2θ	θ	Rad	B(θ ₂ -θ ₁)	2θ _B	(θ _B)	Cos(θ _B)	B _{cristalita}
1	53.45	26.725	0.4664	0.0144	54.27	27.135	0.8899	110.56 Å
2	55.09	27.545	0.4808					11.06 nm
Anatasa								
P	2θ	θ	Rad	B(θ ₂ -θ ₁)	2θ _B	(θ _B)	Cos(θ _B)	B _{cristalita}
1	24.55	12.275	0.2142	0.0139	25.345	12.6725	0.9756	104.48 Å
2	26.14	13.07	0.2281					10.45 nm

De la tabla anterior se obtuvieron los tamaños de cristalita para el óxido de titanio, los cuales, para un mejor análisis se muestran en la Tabla 4.4.

Para el rutilo se tienen partículas con un tamaño de 52.16 nm a una concentración aproximada de 0.2 M y un tiempo de 72 horas, siendo éstas las partículas más grandes, mientras que las más pequeñas fueron de 11.06 nm y se obtuvieron a 48 horas con una concentración aproximada de 0.2 M. En cambio, en la fase anatasa las partículas más pequeñas miden 9.25 nm, las cuales se sintetizaron a 72 horas

con una concentración aproximadamente 0.6 M y, las más grandes se sintetizaron con una concentración aproximadamente 0.4 M con un tiempo de 24 horas, midiendo 12.74 nm. Por lo anterior se puede observar que no existe relación alguna entre los parámetros de síntesis para aumentar o disminuir el tamaño de cristalita

Tabla 4. 4 Tamaños de cristalita para cada muestra.

	72 horas		48 horas		24 horas	
	Rutilo	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo	Anatasa
0.6 M	18.69 nm	9.25 nm	18.45 nm	-	19.44 nm	10.91 nm
0.4 M	15.31 nm	12.2 nm	18.22 nm	10.01 nm	17.56 nm	12.74 nm
0.2 M	52.16 nm	11.43 nm	11.06 nm	10.45 nm	-	-

4.2 MEB

La microscopía electrónica de barrido (MEB) o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), es una técnica no destructiva utilizada para caracterizar la morfología y, si a ésta técnica se le integra la espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) también se puede caracterizar la composición química de la muestra²⁵.

El equipo consta de un tubo de aceleración, el cual tiene seis electrodos que usan aisladores de alúmina, lo que permite la aplicación estable de 200 kV mediante el uso de alto vacío y electrodos de forma especial, con el fin de aliviar la intensidad del campo eléctrico. La energía del haz de electrones siempre se mantiene constante incluso cuando se cambia la corriente de haz o la tensión de polarización, ya que ha sido desarrollado un bajo voltaje de alta resolución para la observación de la superficie de finas estructuras a través de la introducción de un método de desaceleración de haz de electrones; esto no sólo hace que sea fácil

obtener imágenes de alta resolución, sino que también proporciona datos muy fiables en la difracción de electrones del haz convergente^{51,60}.

Por otra parte, el espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) se instala en la cámara de análisis del microscopio electrónico de barrido, su función es coleccionar la señal de rayos X característicos que se generan cuando un haz de electrones impacta en la superficie de la muestra que es analizada; de esta forma, es posible identificar los elementos presentes en la muestra⁵⁵.

Para la obtención de micrografías de las muestras de óxido de titanio se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-7800F mostrado en la Figura 4.6, con una resolución de 1.2 nm a 1 kV de aceleración y resolución de 0.8 nm a 15 kV; el equipo cuenta con un detector EDS marca EDAX, con una ventana de detección de 30 mm².

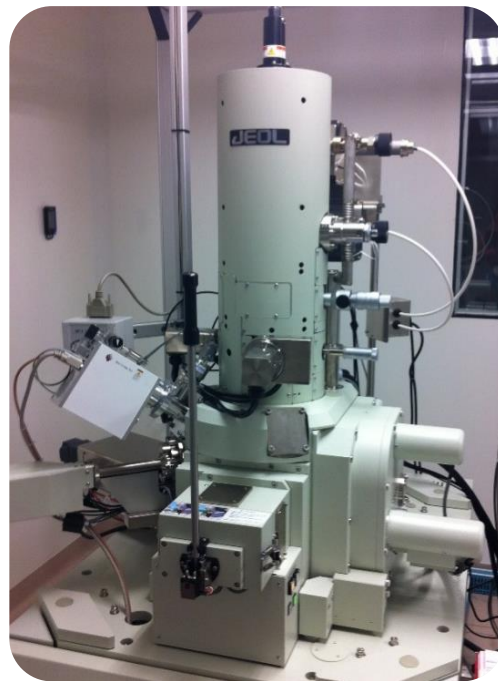


Figura 4. 6 Microscopio Electrónico de Barrido JSM 7800F-JEOL.

Las ventajas que ofrece el uso de éste equipo es que requiere de una cantidad de material muy pequeña, además, mediante el EDS proporciona información analítica semicuantitativa muy localizada. Los análisis que se hacen mediante microscopía electrónica de barrido tienen cabida en la investigación, farmacéutica, alimentos, semiconductores, biología, mineralogía, micro y nanotecnología, metalurgia, catálisis, identificación de materiales y control de calidad entre otros.

Las muestras de TiO_2 se analizaron bajo esta técnica, obteniendo micrografías a diferentes resoluciones para ver su morfología y su tamaño, en la Tabla 4.5 se muestran las micrografías de TiO_2 con una resolución de 5000x donde se notan aglomerados con una concentración 0.2M, partículas monodispersas a 0.6M y una mezcla de ambas a 0.4M.

En la Tabla 4.6 se muestran las micrografías de óxido de titanio con una resolución de 20000x, en la cual se puede observar que la morfología adopta una forma esférica y hay una mejor dispersión de las partículas en cuanto mayor es la concentración, mientras que a la concentración más baja se obtuvieron partículas grumosas y de apariencia áspera.

Mientras que en la Tabla 4.7 se muestran las micrografías a 50000x, donde se puede apreciar que las partículas no son del todo esféricas, más bien, son de forma redondeada y se encuentran constituidas por espinas alargadas nanométricas, mientras que a 72 horas las partículas tienen forma de costras.

Tabla 4. 5 Micrografías de óxido de titanio a 5000x

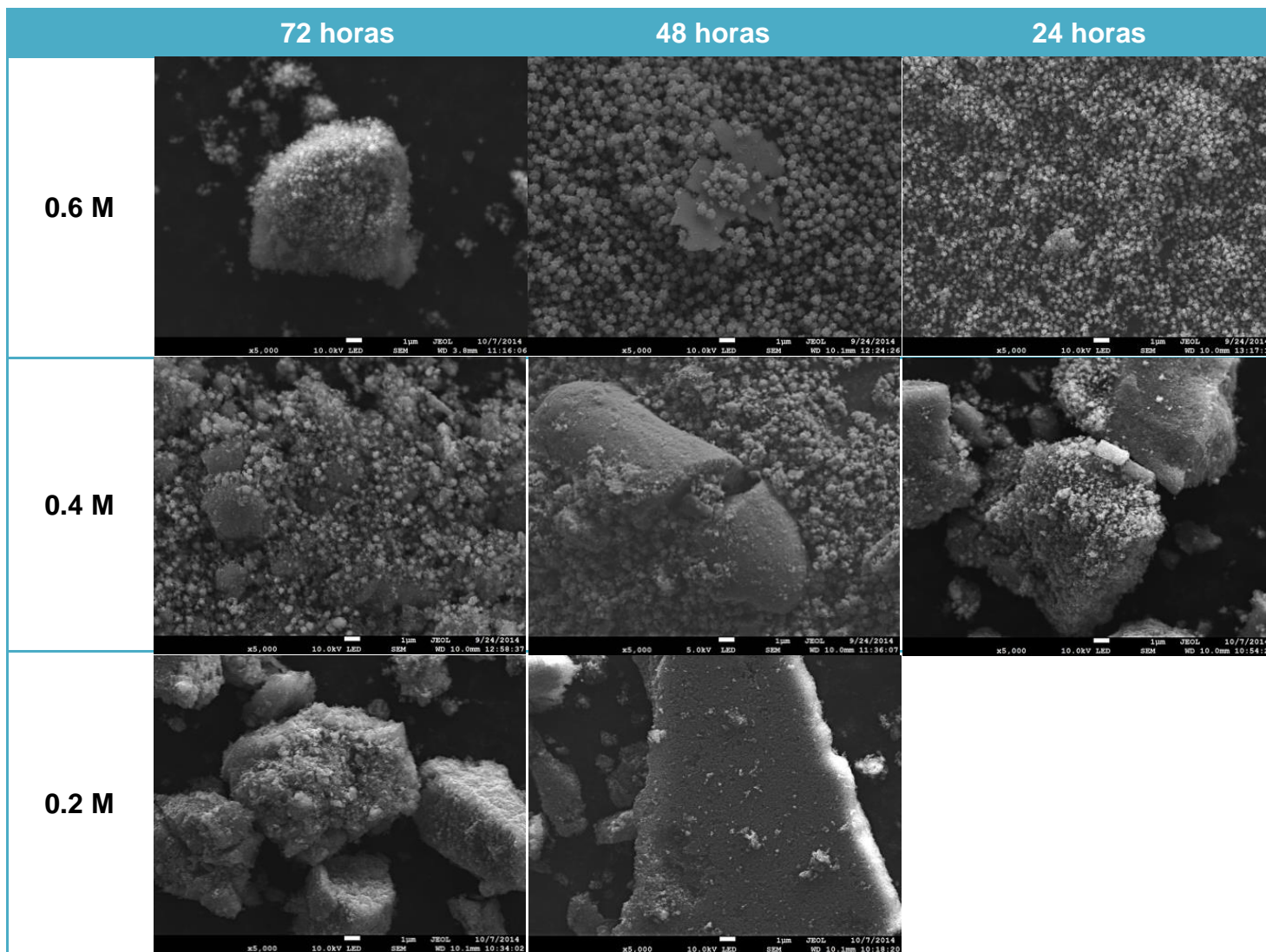


Tabla 4. 6 Micrografías de óxido de titanio a 20000x

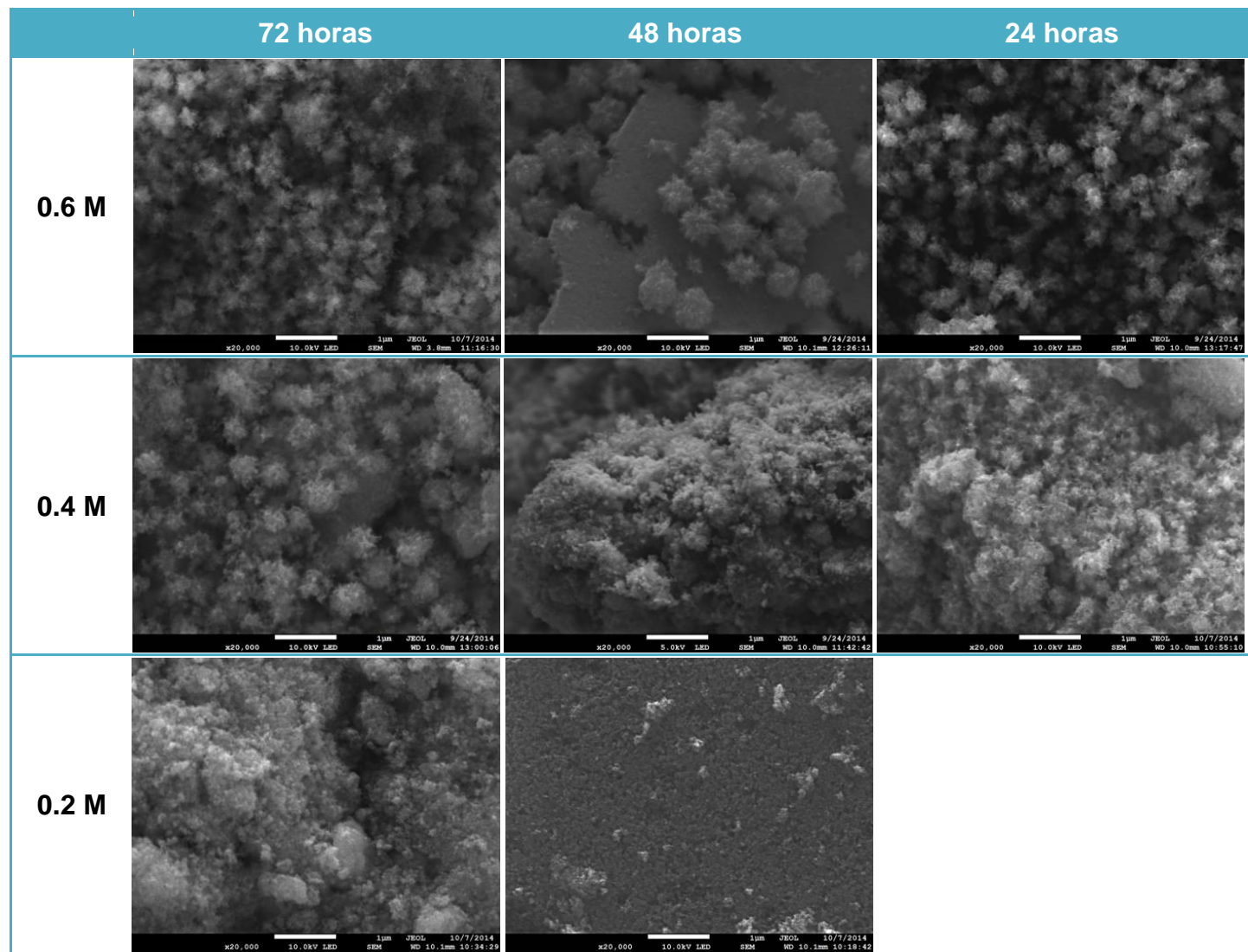
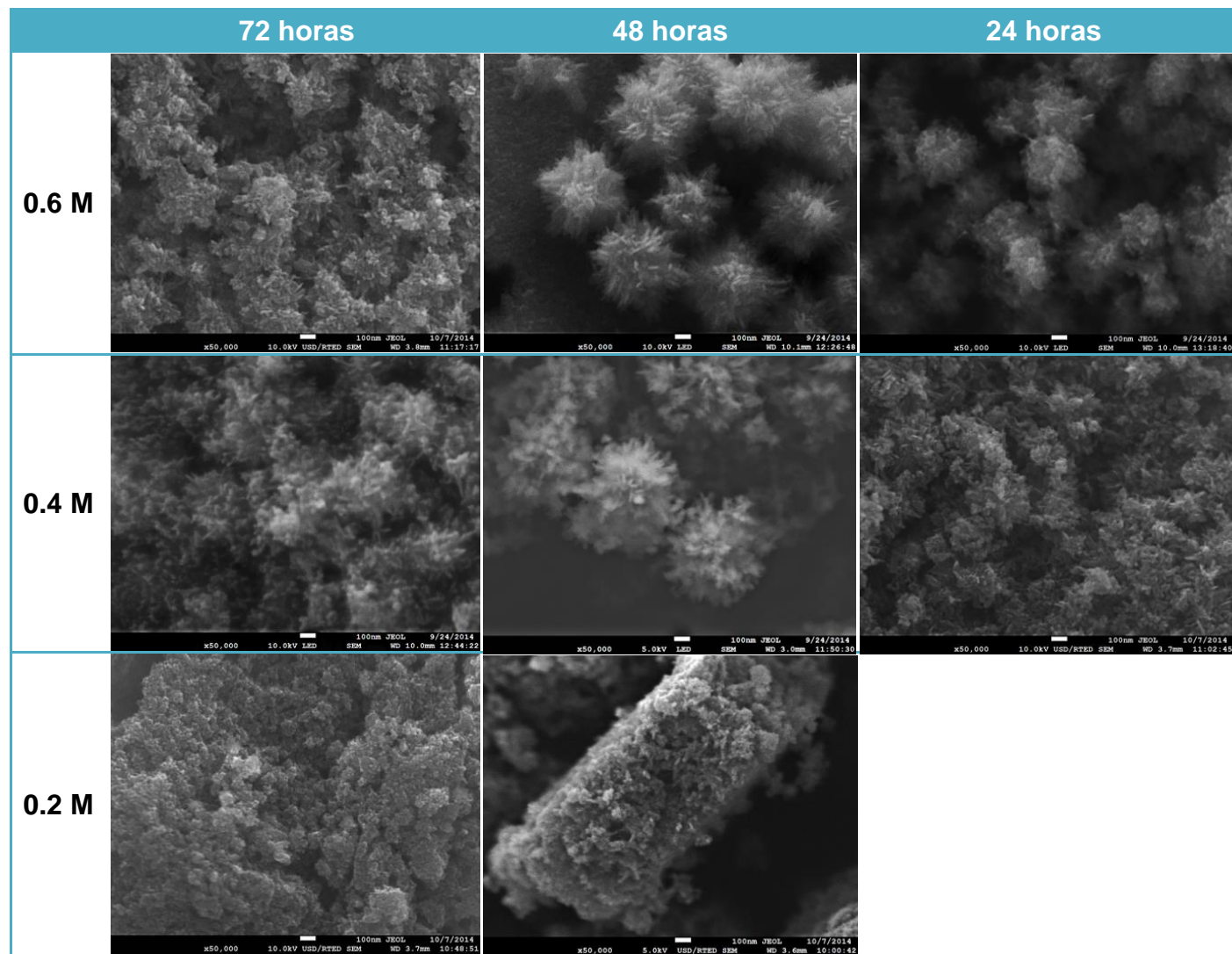


Tabla 4. 7 Micrografías de óxido de titanio a 50000x



Sin embargo, el tiempo no se puede manipular para obtener un mayor o menor tamaño de partícula, como se muestra en la Tabla 4.8, los tamaños varían en cada muestra sin orden alguno (también se muestra el tamaño de las espinas).

Tabla 4. 8 Tamaño de las partículas en nanómetros

	72 horas	48 horas	24 horas
0.6 M	246.258 nm (53.38x12.448)	545.242 nm (62.067x14.638)	340.792 nm (63.407x12.683)
0.4 M	432.427 nm (66.825x15.384)	635.046 nm (66.569x13.009)	275.603 nm (55.806x8.853)

Teóricamente el porcentaje peso del oxígeno es 40%, siendo así 60% el porcentaje peso del titanio, mientras que el porcentaje atómico es de 33.33% y 66.66% para el titanio y para el oxígeno respectivamente.

Se hicieron análisis EDS para cada muestra arrojando los datos de la Tabla 4.9, ya que los porcentajes en peso y porcentajes atómicos tanto del oxígeno como del titanio para cada muestra son muy similares a los teóricos se puede concluir que en realidad se tiene dióxido de titanio (TiO_2) y no alguna otra estructura del titanio.

Tabla 4. 9 Porcentajes de oxígeno y titanio en cada muestra obtenidos mediante EDS

		72 horas		48 horas		24 horas	
		% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
0.6 M	O	40.3	66.9	47.93	73.38	46.74	72.43
	Ti	59.7	33.1	52.07	26.62	53.26	27.57
0.4 M	O	41.41	67.91	44.99	71	46.48	72.22
	Ti	58.59	32.09	55.01	29	53.52	27.78
0.2 M	O	48.38	73.73	52.78	76.99	-	-
	Ti	51.62	26.27	47.22	23.01	-	-

4.3 Raman

Es una técnica de caracterización no destructiva, la cual se lleva a cabo mediante la detección de los modos vibracionales moleculares originados por la dispersión inelástica de una radiación luminosa de excitación (efecto Raman), donde las muestras pueden ser orgánicas o inorgánicas y sólidas (polvos, películas delgadas, recubrimientos, etc.) o líquidas.

Con el equipo de espectroscopía Micro-Raman Confocal es posible obtener el análisis de cristalinidad del material a partir de los espectros recabados, también proporciona información cualitativa para realizar la identificación del material, así como la identificación de las fases y sus contaminantes⁵⁵.

Para que un modo vibracional sea detectado mediante espectroscopía Raman, es necesario que ocurra un cambio en la polarizabilidad de la molécula, es decir, una distorsión de la nube de electrones alrededor de los átomos que se encuentran vibrando alrededor de su posición de equilibrio⁶¹.

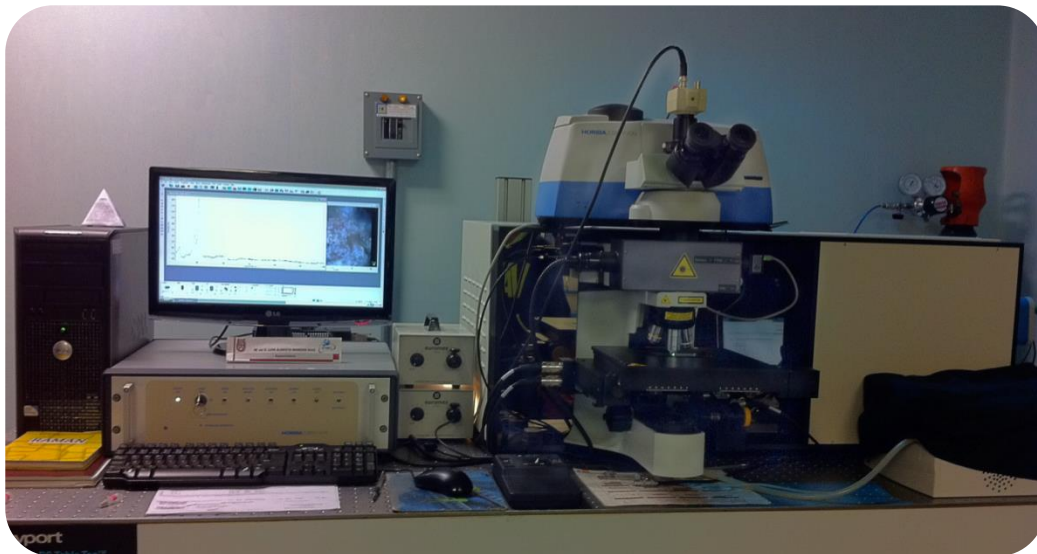


Figura 4. 7 Espectrómetro Micro-Raman Confocal acoplado con Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Para el análisis de las nanopartículas de óxido de titanio se utilizó un espectrómetro de la marca Horiba Jobin Yvon mostrado en la Figura 4.7, modelo LabRAM HR 800 con detector CCD con ancho de ventana de 1024x256 pixeles, con tamaño de spot variable de 0.86 a 3.1 μm , rango espectral optimizado de 200–800 nm, rejillas de Grating de 1800, 600 y 300 líneas/mm, resolución espectral de 1 cm^{-1} hasta 0.3 cm^{-1} , resolución espacial de 1 μm lateral y 2 μm axial; además cuenta con un microscopio confocal Olympus modelo Bx41 con objetivos de plano acromático de 10x, 50x y 100x estándar y objetivos de largo alcance de 50xLWD y 100xLWD, cámara de video a color para visión de la muestra y tres líneas de excitación láser: 532 nm de 43.4 mW, 633 nm de 86.3 mW y 785 nm con 56.7 mW; utilizando ésta última para el análisis de las nanopartículas de óxido de titanio.

En la Figura 4.8 se muestran los espectros Raman obtenidos, comparándose según las condiciones de síntesis que comparten, donde se observa que ambas fases están presentes, obteniendo en casi todas las muestras una mezcla de anatasa y rutilo, a excepción de la muestra 0.6M a 48 horas donde sólo se obtuvo rutilo; sin embargo, a diferencia de DRX en la muestra que se sintetizó con una concentración 0.2M a 72 horas se obtuvo sólo anatasa, ya que el análisis en Raman es puntual. En cuanto a la intensidad de los picos se tiene que entre mayor es ésta, más grande es el tamaño de la cristalita y viceversa.

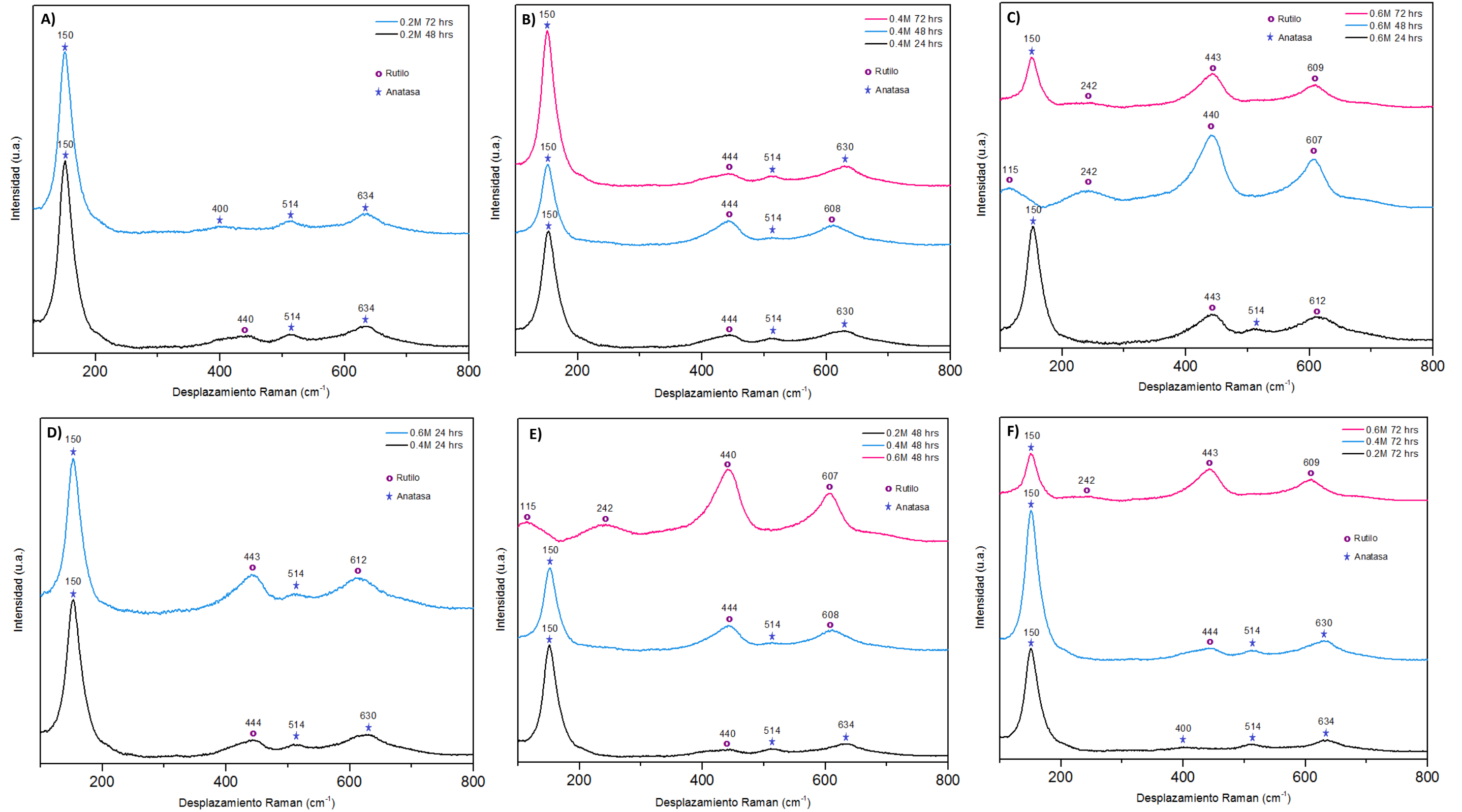


Figura 4. 8 Comparación de espectros Raman según las condiciones de síntesis: A) Concentración 0.2M, B) Concentración 0.4M, C) Concentración 0.6M, D) Tiempo de 24 horas, E) Tiempo de 48 horas y F) Tiempo de 72 horas.

4.4 IR

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica que permite identificar todo tipo de muestras, ya sean orgánicas e inorgánicas y polímeros, utilizada para deducir la estructura del compuesto a partir de las vibraciones moleculares de sus grupos funcionales, por ello el espectro infrarrojo es obtenido como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética con frecuencias que están relacionadas con la vibración de conjuntos específicos de enlaces químicos que conforman una molécula. Los tipos de vibraciones presentes en ésta espectroscopía se muestran en la Figura 4.9^{61,62}.

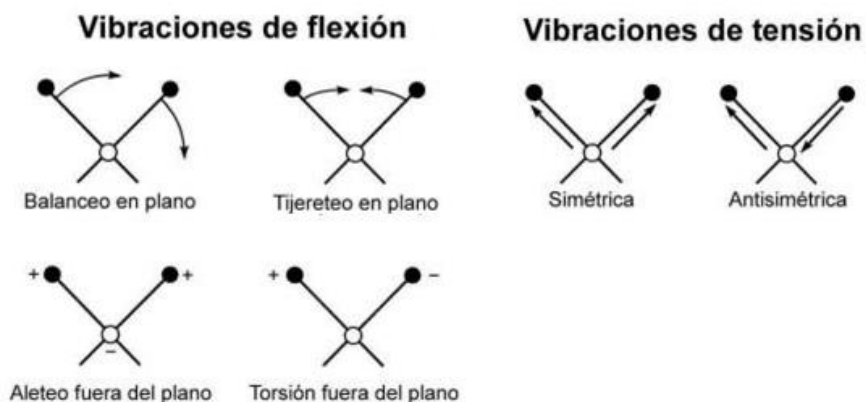


Figura 4. 9 Tipos de vibraciones que se pueden presentar en espectroscopía IR⁶³.

Para el análisis de las muestras de óxido de titanio se utilizó el espectroscopio infrarrojo de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum Two con UATR LX10-8873 mostrado en la Figura 4.10; dichas muestras se analizaron en una longitud de onda de 350 a 4000 cm^{-1} .

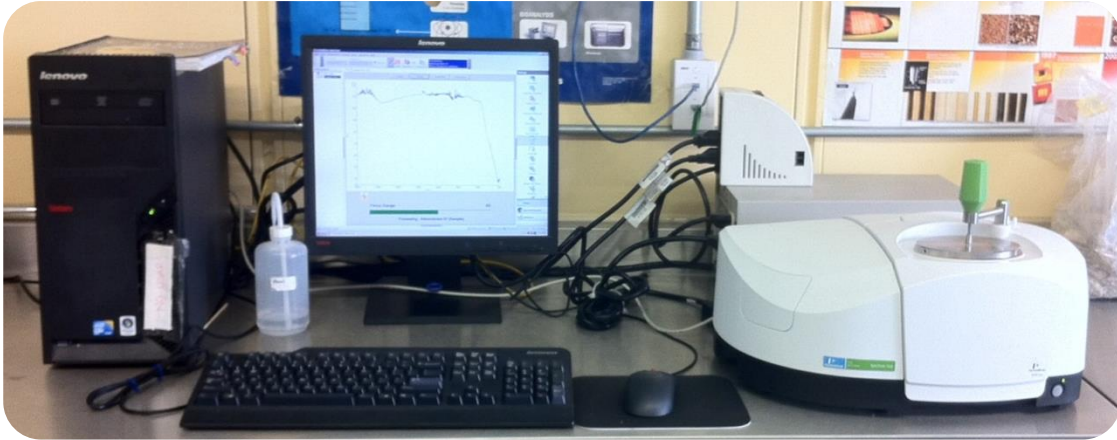


Figura 4. 10 Espectroscopio infrarrojo Spectrum Two de Perkin Elmer

En la Figura 4.11 se muestran los espectros infrarrojos de las diferentes muestras de óxido de titanio sintetizado, confirmando que en todas las muestras se presenta una mezcla de anatasa-rutilo, a excepción de la muestra que se sintetizó con una concentración aproximadamente 0.6M a 48 horas donde sólo se encontró rutilo, presentando todas las muestras vibraciones de tipo tijereteo en plano.

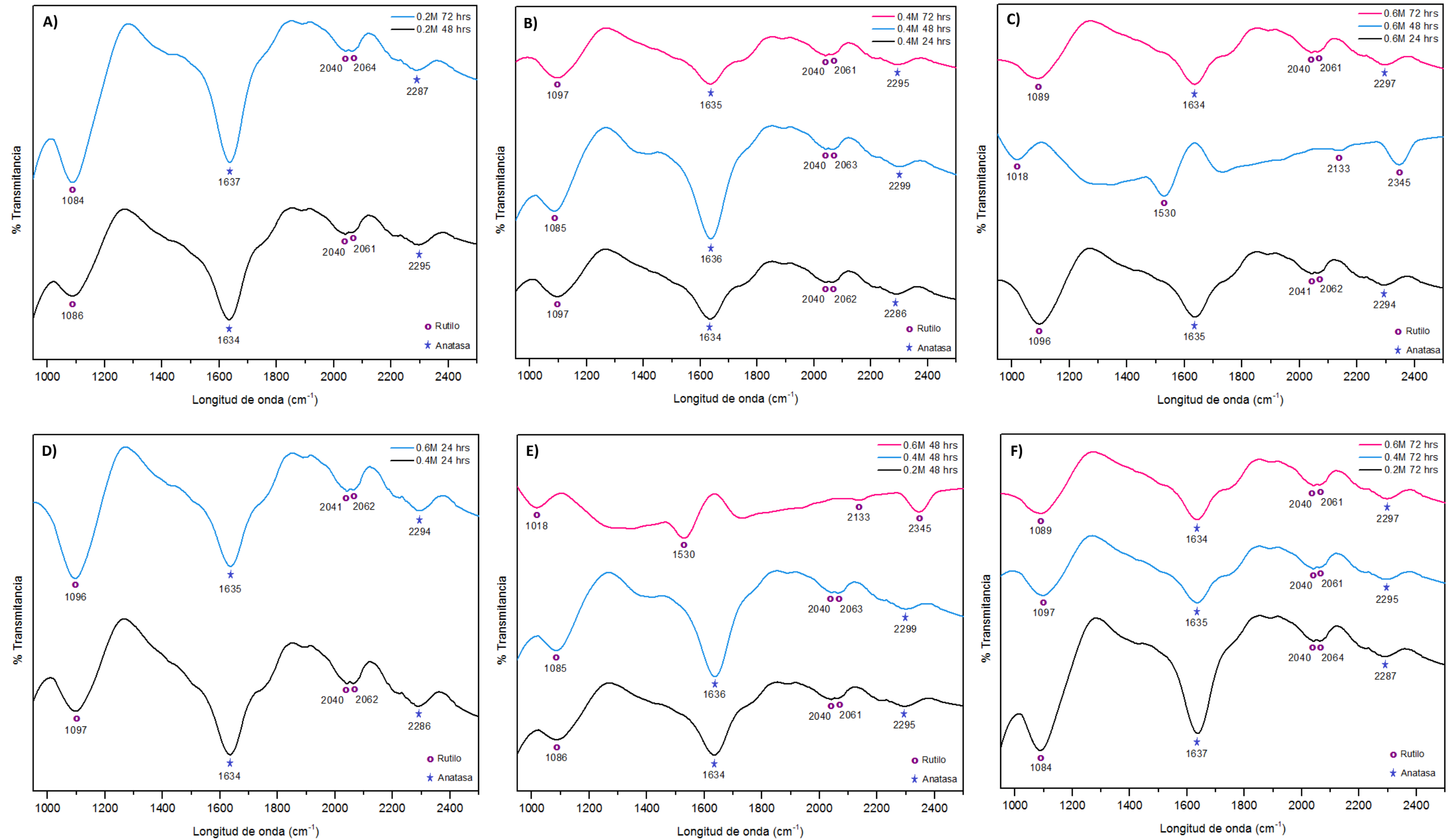


Figura 4. 11 Comparación de espectros infrarrojo según las condiciones de síntesis: A) Concentración 0.2M, B) Concentración 0.4M, C) Concentración 0.6M, D) Tiempo de 24 horas, E) Tiempo de 48 horas y F) Tiempo de 72 horas.

4.5 Celdas solares

Se midió la resistencia de las celdas solares fabricadas con diferentes tipos de óxido de titanio, entre ellos dos de uso comercial y dos sintetizados, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 4.10.

Tabla 4. 10 Valores de resistencia en las celdas solares

	Baker	Degusa	0.6M 72 hrs	0.6M 48 hrs
Con sol	3.694 Ω	37.10 Ω	36.46 Ω	7.09 Ω
A la sombra	2.541 Ω	2.359 Ω	3.096 Ω	2.823 Ω

En base a los valores de resistencia obtenidos y comparando los valores del óxido de titanio sintetizado con los comerciales (Degusa y Baker), los valores del óxido de titanio sintetizado con una concentración aproximadamente 0.6M a 72 horas son muy similares a los valores de Degusa y; sabiendo que Degusa es una marca comercial de alta calidad, se puede decir que el óxido de titanio sintetizado también es de buena calidad. Por otra parte, en el óxido de titanio sintetizado con una concentración aproximadamente 0.6M a 48 horas se tiene únicamente rutilo, demostrando que éste no es bueno para celdas solares ya que tiene valores de resistencia bajos, al igual que la marca Baker.



CONCLUSIONES

Les aseguro que no hay droga química que les haga reproducir la sensación de cumplir sus sueños.

Greg Plitt

CONCLUSIONES

Se logró realizar la síntesis de nanopartículas a partir del método hidrotérmal.

Se pudo determinar las condiciones de síntesis adecuadas para la producción o síntesis de nanopartículas.

En el análisis de DRX se logró determinar que los tamaños de cristalita oscilaron entre 9.25 nm y 12.74 nm en fase anatasa y de 11.06 nm hasta 52.16 nm para el rutilo, ambas con una estructura octaédrica.

Se logró verificar que en cada muestra se obtuvo una mezcla de anatasa-rutilo, a excepción de la muestra sintetizada a 0.6M 48 horas, donde se obtuvo sólo fase rutilo.

Por medio del análisis MEB se logró obtener la distribución uniforme en cuanto a la morfología de la muestra, donde los tamaños de partícula fueron de 246 nm hasta 635 nm.

También por MEB se comprobó la morfología de cada muestra, presentando una morfología redondeada de aspecto grumoso, mediante las micrografías se pudo observar que dichas partículas están formadas por pequeñas espinas que van de 8.85 nm a 15.38 nm de espesor y de 53.38 nm hasta 66.82 nm de largo.

Las técnicas Raman e IR confirmaron que las muestras presentan una mezcla de anatasa-rutilo y que en 0.6M a 48 horas sólo se encontró rutilo, sin embargo, en 0.2M a 72 horas se encontró sólo anatasa en Raman, ya que el análisis es más puntual, pero se confirmó la mezcla de fases en dicha muestra al analizar en IR.

Las condiciones óptimas de síntesis son una concentración aproximadamente 0.6 M con un tiempo de reacción de 24 horas a 100°C y, 48 horas a 80°C para el secado. Cabe señalar que el rutilo suele sintetizarse a temperaturas superiores a 600°C mientras que en la presente tesis se sintetizó a 100°C bajo una concentración 0.6M y un tiempo de 48 horas.

Dado que el rutilo sintetizado presenta propiedades diferentes a la anatasa no se recomienda su uso en celdas solares, por lo que se pretende buscar aplicaciones para dicho material en trabajos posteriores.



BIBLIOGRAFÍA

*La ciencia sirve para darnos una idea de cuán vasta es
nuestra ignorancia.*

Robert de Lamennais

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sikhwivhilu, L. M., Mpelane, S., Moloto, N., & Sinha, S. (2010). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes: microwave heating versus conventional heating. Recuperado del sitio de internet de CSIR, researchspace: http://researchspace.csir.co.za/dspace/bitstream/10204/4520/1/Sikhwivhilu_2010.pdf.
- [2] Hernández, J. M., García, L. A., Zeifert, B. H., García, R., Zermeño, B. B., & Del Ángel, T. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1-5.
- [3] Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., & Rodríguez, J.E. (2009). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1(3), 931-937.
- [4] Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookita TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 1-6.
- [5] Horikoshi, S., & Serpone, N. (2013). *Microwaves in Nanoparticles Synthesis: Fundamentals and Applications*: Wiley-Vch.
- [6] Hsin, O., & Shang, L. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58, 179-191. doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.017
- [7] Reddy, K. M., Guin, D., Manorama, S. V., & Reddy, A. R. (2004). Selective synthesis of nanosized TiO₂ by hydrothermal route: Characterization, structure property relation, and photochemical application. *Journal of Materials Research*, 19(9), 2567-2575. doi: 10.1557/JMR.2004.0335
- [8] Thuy, N. P., Hai, P., Tran, V. C., Eui, J. K., Sunwook, K., & Eun, W. S. (2009). A simple hydrothermal preparation of TiO₂ nanomaterials using concentrated hydrochloric acid. *Journal of Crystal Growth*, 312, 79-85.
- [9] Dong, S. K., & Seung, K. (2007). The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 323, 110-118. doi: 10.1016-j.apcata.2007.02.010
- [10] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., & Wake, H. (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*. 29(1-2), 211-214.

- [11] Fujishima, A., Ohtsuki, J., & Hayakawa, S. (1986). Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor Surface. *Photomed Photobiol.* 8, 45-46.
- [12] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cells based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. (1991). *Letters to nature*, 353, 737-740. doi: 10.1038/353737a0
- [13] Chung, L., & Ming, W. (2007). Synthesis of nanosized TiO₂ powders via a hydrothermal microemulsión process. *Journal of Alloys and Compounds*, 448, 153-158. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.043
- [14] Tzu, L., & Wen, L. (2009). Killing of cáncer cell line by photoexcitation of folic acid-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204, 148-153.
- [15] Jian, M., Clausen, C., Bremholm, M., Lock, N., Jensen, K. M., Christensen, M., & Iversen, B. B. (2012). Rapid Hydrothermal Preparation of Rutile TiO₂ Nanoparticles by Simultaneous Transformation of Primary Brookite and Anatase: An in Situ Synchrotron PXRD Study. *Crystal Growth Design*, 12, 6092-6097.
- [16] Zhou, L., Yan, S., Tian, B., Zhang, J., & Anpo, M. (2005). Preparation of TiO₂-SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate. *Materials letters*, 60, 396-399.
- [17] Rocha, O., Dantas, R., Duarte, M., & Silva, V. (2010). Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 80-85.
- [18] Soga, T. (Ed). (2006). *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*. Japón:ELSEVIER.
- [19] Robertson, D. P., Ghosh, S., Guptasarma, P., & Gajdardziska, M. (2007). HRTEM Study of Titania Nanotubes Grown by Low Temperature Hydrothermal Synthesis. *Microsc Microanal*, 13(2), 778-779. doi: 10.1017/S1431927607078804
- [20] Vijayalakshmi, R., & Rajendran, V. (2012). Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods. *Archives of Applied Science Research*, 4(2), 1183-1190.
- [21] Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhou, M., & Zhao, X. (2006). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253, 112-118.
- [22] Nussbaumer, R. J., Caseri, W. R., Smith, P., & Tervoort, T. (2003). Polymer-TiO₂ Nanocomposites: A Route Towards Visually Transparent Broadband

UV Filters and High Refractive Index Materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(1), 44-49.

- [23] <http://shreejeecolorsolutions.com/products/titanium-dioxide/>
- [24] Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2010). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639-1657. doi: 10.1007/s11434-011-4476-1
- [25] Ninsonti, H., Sangsrichan, S., Kangwansupamonkon, W., Phanichphant, S., & Pookmanee, P. (2009). Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Micropowder. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, 23(1), 91-94.
- [26] Murray, J., & Wriedt, H. (1987). The O-Ti (Oxygen-Titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 8(2), 148-165.
- [27] Dai, S., Wu, Y., Sakai, T., Du, Z., Sakai, H., & Abe, M. (2010). Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. *Nanoscale Research Letters*, 5, 1829-1835. doi: 10.1007/s11671-010-9720-0
- [28] Diebold, U. (2002). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
- [29] Galeria de minerales FMF. Fecha de consulta: 20 de enero de 2015. Disponible en: <http://www.mineralogia.es/>
- [30] Braun, J. H. (1997). Titanium dioxide: A review. *Journal of coatings technology*, 69(868), 59-72.
- [31] Estrada, M. (2009). *Síntesis y caracterización de películas nanoporosas de Al₂O₃ dopadas con TiO₂*. Instituto Politecnico Nacional, México, D. F.
- [32] Gouma, P. I., & Mills, M. J. (2001). Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(3), 619-22.
- [33] Swope, R. J., Smyth, J. R., & Larson, A. C. (1995). H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. *American Mineralogist*, 80, 448-453.
- [34] Hahn, T. (Ed.). (2005). *International Tables for Crystallography. Volume A, Space-Group Symmetry*. Dordrecht, The Netherlands: Editorial Spring.
- [35] Horn, M., Schwerdtfeger, C. F., & Meagher, E. P. (1972). Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie*, (273), 273-281.

- [36] Chen, W., & Ying, J. Y. (1999). Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chemical Materials*, 11(11), 3113-3120.
- [37] Chien, T., & Hsisheng, T. (2004). Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. *Chemical Materials*, 16(22), 4352-4358.
- [38] Shivaraju, H. P., Byrappa, K., Vijay, T. M., & Ranganathaiah, C. (2010). Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanostructures on the Ceramic Support and their Photo-catalysis Performance. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 9, 37-50.
- [39] Vargas, M. A., Ochoa, Y. H., Ortegón, Y., Mosquera, P., Rodríguez, J. E., & Camargo, R. J. (2011). Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*, 29(2), 186-201.
- [40] <http://news.solliclima.com/noticias/energia-solar/las-celulas-fotovoltaicas-organicas-saldran-proximamente-al-mercado>
- [41] Kasuga, T. (2006). Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin solid films*, 496(1), 141-145. doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.341
- [42] Reidy, D. J., Holmes, J. D., & Morris, M. A. (2005). The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1527-1534. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.246
- [43] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [44] Irvine, T. F., & Hartnett, J. P. (1971). *Advances in Heat Transfer, volume 7*. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=fUelzJ4nnUgC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- [45] Lin, S. H., & Peng, C. F. (1994). Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Research*, 28(2), 277-282. doi: 10.1016/0043-1354(94)90264-x
- [46] Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez, J. E. (2009). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (52), 29-40.

- [47] Su, M., Zheng, B., & Liu, J. (2000). A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical Physics Letters*, 322(2000), 321-326.
- [48] Capek, I. (1999). Radical polymerization of polar unsaturated monomers in direct microemulsion systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80(1999), 85-149.
- [49] Li, G. L., & Wang, G. H. (1999). Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method. *NanoStructured Materials*, 11(5), 663-668.
- [50] Wu, X.; Jiang, Q., Ma, Z., Fu, M., & Shanguan, W. (2005). Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation. *Solid State Communications*, 136(9-10), 513-517.
- [51] <http://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/general-purpose-acid-digestion-vessel-model-4749-23-ml/>
- [52] Green, M. A. (1981). *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. Recuperado de <http://www.amazon.com/Solar-Cells-Applications-Prentice-Hall-electronics/dp/0138222703>
- [53] Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., & Yang, P. (2005). Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4, 455-459. doi: 10.1038/nmat1387
- [54] http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman
- [55] <https://tecnologiagrafica1.wordpress.com/2012/06/18/color-y-luz/>
- [56] Suryanarayana, C., & Grant, M. (1998). *X-Ray Diffraction, A Practical Approach*. New York: Plenum Press.
- [57] Warren, B. E. (1969) *X-Ray Diffraction*. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=wFLBhAbEYAsC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- [58] Dachille, F., Simons, P. Y., & Roy, R. (1968). Pressure-Temperature Studies of Anatase, Brookite, Rutile and TiO₂-II. *The American Mineralogist*, 53, 1929-1939.
- [59] Yin, S., Li, R., He, Q., & Sato, T. (2002). Low temperature synthesis of nanosized rutile titania crystal in liquid media. *Materials Chemistry and Physics*, 75, 76-80.
- [60] Asahina, S., Togashi, T., Terasaki, O., Takami, S., Adschiri, T., Shibata, M., & Erdman, N. (2012). High-resolution low-voltage scanning electron

microscope study of nanostructured materials. *Nanotechnology Issue*, S, 12-14.

[61] Arias, A. (2009). *Determinación de Parámetros Óptimos Para la Obtención de Películas Delgadas de TiO₂ en Fase Anatasa Mediante la Técnica Magnetron Sputtering d.c.*. Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.

[62] Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?id=xQVog8RrJKcC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>

[63] <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>



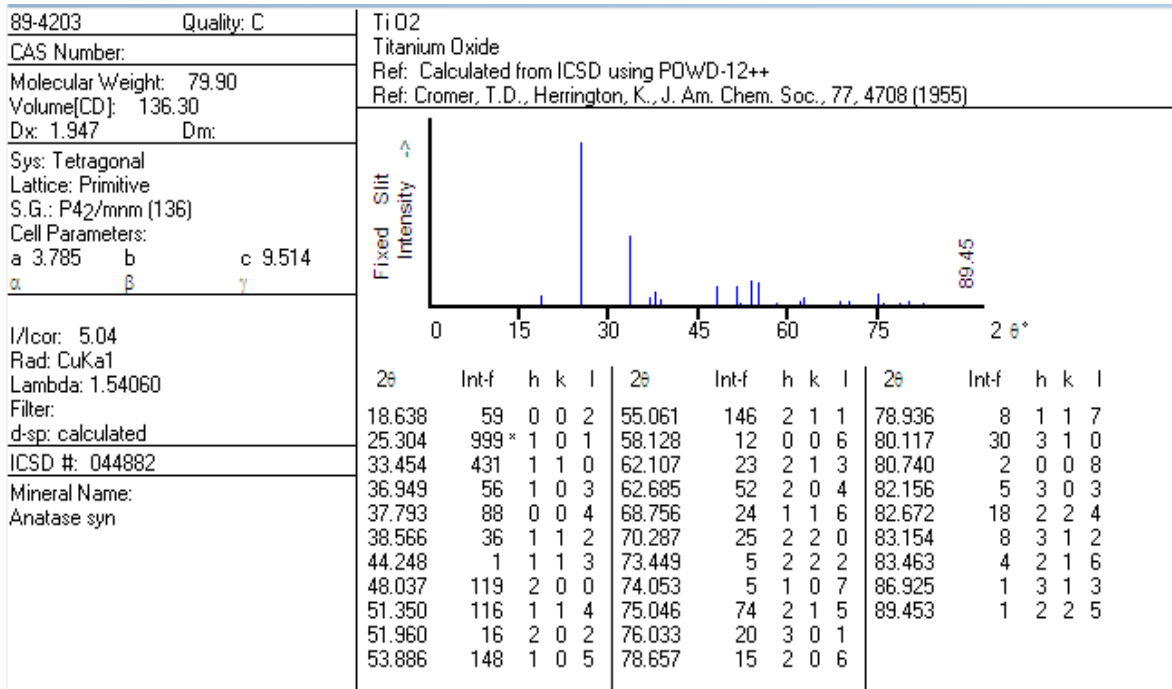
ANEXOS

*Me enseñaron que el camino del progreso no es ni rápido
ni fácil.*

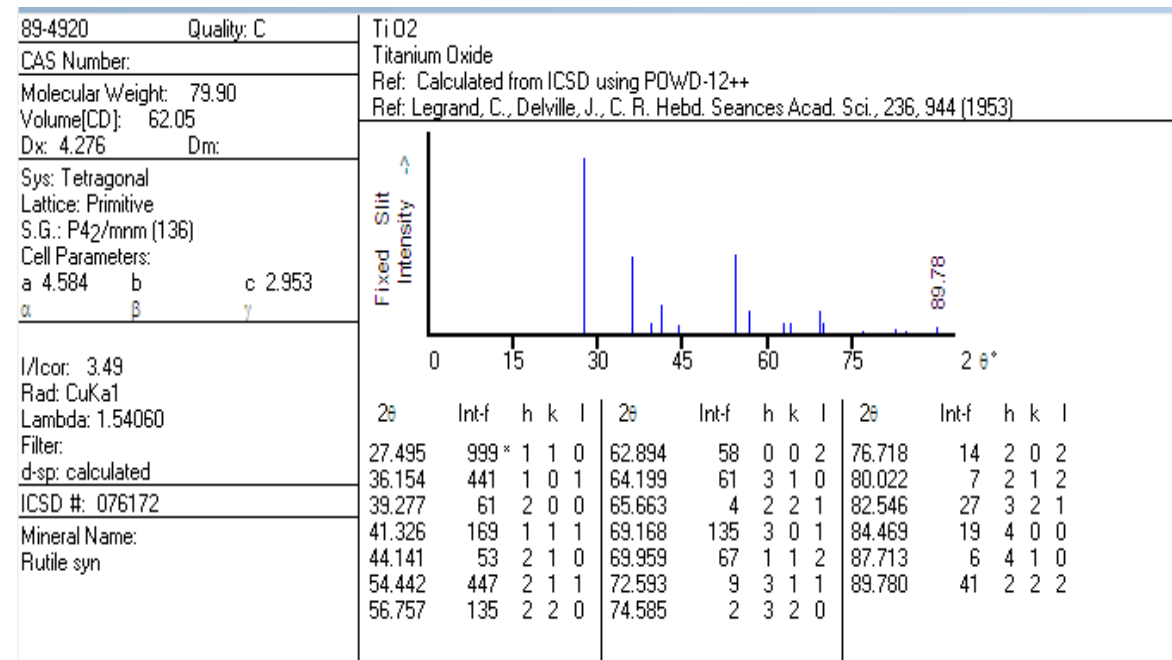
Marie Curie

CARTAS CRISTALOGRÁFICAS DRX

ANATASA

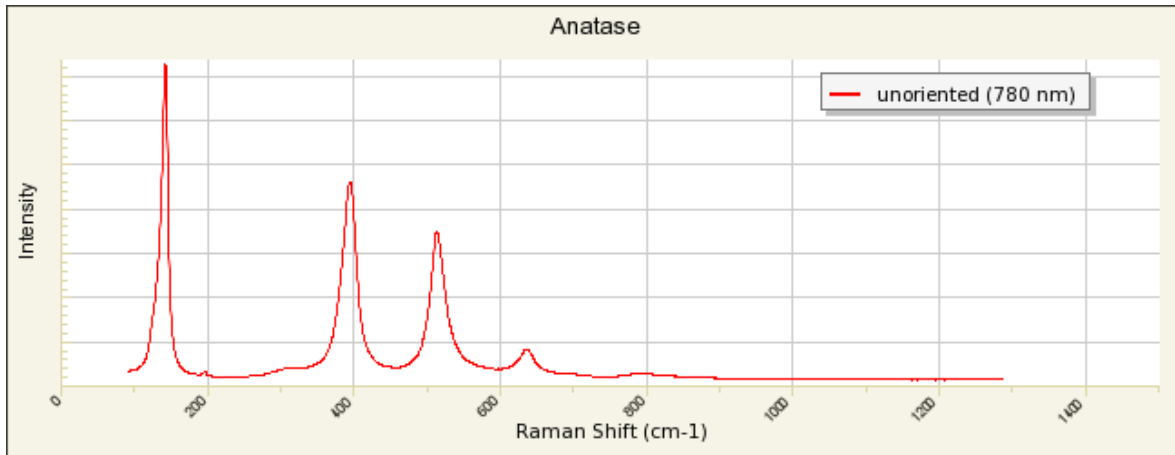


RUTILO



ESPECTROS RAMAN

ANATASA



RUTILO

