



# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

“PELÍCULAS DE  $TiO_2$  Y  $TiO_2$  MODIFICADAS  
CON Ni POR CVD”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIATURA  
EN INGENIERÍA METALÚRGICA

**P R E S E N T A**

**MARIBEL PRADO MEDINA**

DIRECTOR DE TESIS: M. en C. CECILIA ENCARNACIÓN GÓMEZ



CDMX

Marzo 2018

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



\*Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos\*.  
\*60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".\*  
\*60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones\*.  
\*50 Aniversario de la COFAA-IPN\*.  
\*30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología\*.

T-141-17

Ciudad de México, a 14 de diciembre 2017.

A la C. Pasante:  
**MARIBEL PRADO MEDINA**

Boleta:  
**0099320659**

Carrera:  
**IMM**

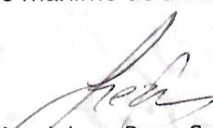
Generación:  
**1999-2003**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **M. en C. Cecilia Encarnación Gómez** sea asesora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Películas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  modificas con Ni por CVD".**

Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades teóricas.  
II.- Metodología experimental.  
III.- Análisis y discusión de resultados.  
Conclusiones.  
Referencias.

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

  
Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán  
Presidenta de la academia de  
Fisicoquímica

  
M. en C. Cecilia Encarnación Gómez  
Directora de Tesis  
Ced. Prof. 6454658

  
Ing. César Rodríguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico.

  
Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández  
Subdirector Académico



T-141-17

Ciudad de México, a 23 de marzo de 2018.

A la C. Pasante:  
**MARIBEL PRADO MEDINA**  
**PRESENTE**

Boleta: **0099320659** Carrera: **IMM** Generación: **1999-2003**

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

**"Películas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  modificadas con Ni por CVD"**

encontramos que el citado Trabajo escrito 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. Salvador Pérez Cárdenas  
**Presidente**

  
Ing. Silvia Alejandra González Villagómez  
**Secretaria**

  
M. en C. Cecilia Encarnación Gómez  
**1er. Vocal**

  
M. en C. Miriam Estrada Flores  
**2° Vocal**

  
Ing. Reynaldo Martínez Guerrero  
**3er. Vocal**



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad México del día **23** del mes de **marzo** del año **2018**, el/la que suscribe: **Maribel Prado Medina** estudiante del Programa de: **Ingeniería en Metalurgia y Materiales** con número de Boleta: **0099320659**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual** bajo la dirección del profesor/a **M. en C. Cecilia Encarnación Gómez** ceden los derechos del trabajo intitulado **Películas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  modificadas con Ni por CVD**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **maprame@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

  
\_\_\_\_\_  
Maribel Prado Medina  
Nombre y Firma del/la estudiante

  
\_\_\_\_\_  
Cecilia Encarnación  
Gómez  
Nombre y Firma del profesor/a



## Dedicatoria

A mi madre †, por su gran amor, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por su motivación constante que me permitió ser una mejor persona y sobre todo creer en mí.

A mi padre a quien por sus consejos me ha guiado y apoyado en este camino profesional, por tú incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

A mi madrina Estelita por su apoyo incondicional, su consejo sabio y oportuno.



## Agradecimientos

Mi más amplio agradecimiento a mi asesora de tesis M. en C. Cecilia Encarnación Gómez, por la oportunidad de trabajar a su lado, por la ayuda y orientación brindada para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender más allá que sólo del proyecto.

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida.

A mi hermana por ayudarme, apoyarme en todo momento. Gracias por tú tiempo.



## Agradecimientos

Mi más amplio agradecimiento a mi asesora de tesis M. en C. Cecilia Encarnación Gómez, por la oportunidad de trabajar a su lado, por la ayuda y orientación brindada para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender más allá que sólo del proyecto.

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida.

A mi hermana por ayudarme, apoyarme en todo momento. Gracias por tú tiempo.



# Índice

Lista de figuras.

Lista de tablas.

Resumen.

Introducción.

1

Objetivo y Metas

4

## Capítulo I. Generalidades teóricas

### 1.1 Antecedentes

6

1.1.1 Principales usos y/o aplicaciones de óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

6

1.1.2 El  $\text{TiO}_2$  como fotocatalítico.

7

1.1.3 Estrategias para mejorar el desempeño del  $\text{TiO}_2$ .

7

1.1.4 Métodos de preparación de fotocatalizadores base  $\text{TiO}_2$ .

10

1.1.5 Perspectivas.

13

### 1.2 Fundamentos teóricos.

13

1.2.1  $\text{TiO}_2$  Propiedades físicas, químicas y estructura cristalina.

13

1.2.2 Propiedades electrónicas de  $\text{TiO}_2$ .

14

1.2.3 Propiedades ópticas de  $\text{TiO}_2$ .

15

1.2.4 Aspectos generales de la fotocatalisis heterogénea.

16

Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con

1.2.5  $\text{TiO}_2$ .

17

1.2.6 Teoría de bandas.

21

1.2.7 Métodos de síntesis de fotocatalizadores.

23

1.2.8 El proceso sol-gel.

26

1.2.9 El proceso de sputtering.

27

1.2.10 Depósito Químico en Fase Vapor (CVD).

28

1.2.10.1 Etapas del proceso CVD.

28

1.2.10.2 Reactor de paredes calientes.

30

1.2.10.3 Tipos de precursores.

31

## Capítulo II Metodología Experimental

2.1 Síntesis de películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  modificadas con Ni mediante

34





	<b>deposito químico en fase vapor (MOCVD).</b>	
<b>2.2</b>	<b>Caracterización estructural por DRX.</b>	<b>33</b>
<b>2.3</b>	<b>Caracterización morfológica por MEB-EDS.</b>	<b>34</b>
<b>2.4</b>	<b>Caracterización Óptica mediante espectroscopia UV-vis.</b>	<b>34</b>
	<b>Evaluación del desempeño de las películas base TiO<sub>2</sub> en la</b>	
<b>2.5</b>	<b>degradación del colorante verde de malaquita base carbinol.</b>	<b>35</b>

## **Capítulo III Análisis y discusión de resultados**

	<b>Caracterización estructural mediante difracción de rayos X</b>	
<b>3.1</b>	<b>(DRX).</b>	<b>37</b>
	<b>Caracterización morfológica por microscopia electrónica de</b>	
<b>3.2</b>	<b>barrido (MEB).</b>	<b>39</b>
	<b>Caracterización Óptica de las películas base TiO<sub>2</sub> para la</b>	
	<b>determinación de la energía de banda prohibida mediante</b>	
<b>3.3</b>	<b>espectroscopia UV-vis.</b>	<b>41</b>
	<b>Evaluación del desempeño fotocatalítico del colorante verde de</b>	
<b>3.4</b>	<b>malaquita base carbinol.</b>	<b>44</b>
	<b>Conclusiones</b>	<b>47</b>
	<b>Referencias</b>	<b>48</b>
	<b>Apéndice</b>	

## Lista de Figuras

		página
Figura 1	Representación esquemática de la molécula del TiO <sub>2</sub> .	6
Figura 2	Representación esquemática de la selección del dopante del TiO <sub>2</sub> . A) Bloque d de la tabla periódica, B) Interacción entre átomos de Ti y O para formar TiO <sub>2</sub> , C) Representación esquemática de las posibles interacciones entre la molécula de TiO <sub>2</sub> y el dopante: Covalente polar (línea punteada), No polar (línea solida).	8
Figura 3	Principales métodos de síntesis de películas delgadas	11
Figura 4	Temperaturas de transición de fases del TiO <sub>2</sub>	13
Figura 5	Estructura Cristalográfica de TiO <sub>2</sub> (Ti en verde, O <sub>2</sub> en rojo).	13
Figura 6	Diagrama de la energía de bandas.	15
Figura 7	Espectro de luz y zona de acción de TiO <sub>2</sub> .	15
Figura 8	Proceso fotocatalítico inducido por luz UV.	19
Figura 9	Distribución de los niveles de energía de un átomo aislado.	22
Figura 10	En resumen: aislantes, semiconductor, conductores.	23
Figura 11	Esquema del proceso sol-gel.	26
Figura 12	Etapas fundamentales involucradas en el proceso CVD de una molécula metal-orgánica.	29
Figura 13	Esquema del reactor CVD de paredes calientes.	31
Figura 14	Representación esquemática del reactor CVD	34
Figura 15	<i>Representación esquemática del sistema para la degradación usando simulador solar.</i>	36
Figura 16	Difractogramas de las películas sintetizadas por CVD, (a) TiO <sub>2</sub> sin modificar (b) TiO <sub>2</sub> - 1% peso Ni, (c) 5% peso Ni, (d) 10% peso níquel (e) 15% peso Ni.	38
Figura 17	Micrografías de MEB y su respectivo espectro EDS de las películas: a)TiO <sub>2</sub> anatasa, b) TiO <sub>2</sub> - 1% peso níquel, c) TiO <sub>2</sub> - 5% peso níquel, d) TiO <sub>2</sub> - 10% peso níquel, e) TiO <sub>2</sub> - 15% peso níquel.	40



## Lista de Figuras

Figura 18	Transmitancia de las películas base $\text{TiO}_2$ medidas en el intervalo de 300 a 1100 nm.	42
Figura 19	<i>Energía del fotón incidente vs. <math>hv[F(R)]^{1/2}</math> de las películas base <math>\text{TiO}_2</math>.</i>	43
Figura 20	Curva de calibración de la solución de verde de malaquita	44
Figura 21	<i>Espectros de absorción UV-Vis de las películas base <math>\text{TiO}_2</math> a diferentes tiempos de reacción utilizando luz solar simulada.</i>	45
Figura 22	<i>Degradación de las películas base <math>\text{TiO}_2</math> en función del tiempo de reacción.</i>	46
Figura 23	<i>Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material</i>	48
Figura 24	<i>Espectro electromagnético</i>	52



---

## Lista de Tablas

	página
Tabla 1 Evaluación fotocatalítica de diferentes sistemas base $\text{TiO}_2$ modificados con cationes y aniones para la degradación de contaminantes orgánicos.	9
Tabla 2 Comparación de algunos métodos de preparación de películas delgadas.	12
Tabla 3 Datos de Cristalográficos de anatasa, rutilo y brookita $\text{TiO}_2$ .	14
Tabla 4 Espectro de luz con la zona de acción de $\text{TiO}_2$ .	16
Tabla 5 Posición angular e indexación de las reflexiones obtenidas mediante DRX para cada una de las películas base $\text{TiO}_2$ .	38

## Resumen

En el presente trabajo se presentan los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de películas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y  $\text{TiO}_2$  modificadas con Ni, preparadas mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (MOCVD). El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor tipo n que presenta una energía de banda prohibida de 3.2 eV para la fase anatasa y es sensible a la luz ultravioleta del espectro solar. No obstante, para lograr modificar el intervalo de absorción de luz al del visible, se han planteado diferentes estrategias entre las que destacan el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con una gran variedad de elementos como: Fe, Pd, Ni, Cd, Mo, Ru, etc, y actualmente, con tierras raras como: Sm, Ce, Er, Pr, La, etc. Debido a la sensibilidad de la estructura en relación al método de depósito de la película, se propuso la técnica CVD debido a que provee importantes ventajas como: adecuada uniformidad y adherencia al substrato, excelente poder de penetración y recubrimiento en formas complejas, eliminación de etapas de tratamiento térmico posterior para obtener la fase deseada, etc.

Por lo tanto, se prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  modificadas utilizando como precursores acetilacetato de níquel  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  e isopropóxido de titanio IV  $[\text{Ti}(\text{iso})_4]$  con 1, 5, 10 y 15% peso de Ni. Los resultados de la caracterización estructural de las películas revelaron que están constituidas por la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y que la inserción del precursor de Ni en el sistema de reacción promueve la formación de la fase  $\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ . La disminución del pico correspondiente al Ti en los espectros EDS sugiere que el Ni puede estar sustituyendo parcialmente al Ti en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, la adición de Ni previene en cierta medida la aglomeración de las partículas de acuerdo a la micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Existen cambios evidentes en la absorción de luz cuando las películas de  $\text{TiO}_2$  son modificadas con Ni, verificándose que la absorbancia aumenta debido a la disminución del espesor observado en la variación de los máximos y mínimos de interferencia de los espectros de transmitancia. Mediante la función de Kubelka-Munk se determinó la energía de banda prohibida considerando al  $\text{TiO}_2$  como un semiconductor de banda indirecta, con valores de energía de 3.26, 3.31, 3.14 y 2.97 eV para las películas de  $\text{TiO}_2$ , 1% Ni, 5% Ni, 10% Ni y 15% peso Ni, respectivamente. A esta disminución progresiva en la energía de banda prohibida de las películas base  $\text{TiO}_2$  se le atribuyó la degradación del colorante verde de malaquita base carbinol. La película con 15% peso Ni degradó hasta un 77% de la concentración inicial de colorante, el cual corresponde a un incremento del 262% en relación a la fotólisis.

## Introducción

En los últimos años, el uso excesivo de productos farmacéuticos y de cuidado personal, pesticidas, surfactantes, productos químicos industriales y subproductos de la combustión, han resultado en la acumulación de contaminantes en el agua y el aire [1]. Estos compuestos forman una mezcla compleja que, por su carácter no biodegradable, son difíciles de eliminar por completo mediante métodos de tratamiento físico, químico o biológico convencionales [2]. Para solucionar esta problemática, los procesos de oxidación avanzada (POAs), se han utilizado como método para la eliminación de muchos compuestos orgánicos tóxicos en aguas residuales y aire. El principio de los POAs es producir radicales hidroxilo en el agua, poderosos oxidantes para una amplia gama de compuestos orgánicos [3]. No obstante, la complejidad de los POAs, el alto consumo de sustancias químicas y los altos costos de tratamiento, dificultan su aplicación a gran escala [4].

Los procesos fotocatalíticos mediante un semiconductor bajo irradiación UV representan una alternativa usada ampliamente en la actualidad, para la oxidación de varios compuestos orgánicos refractarios como el bisfenol A, la tetraciclina, la sulfametacina, etc. [5, 6] Sin embargo, la recombinación rápida de los pares electrón-hueco generados, reduce la eficiencia fotónica y representa el principal inconveniente de la fotocatalisis heterogénea [7, 8]. Como han establecido diversos autores, las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  se deben a la formación de portadores de carga foto-generados (electrones y huecos) que ocurren cuando se absorbe la luz ultravioleta. Los huecos generados en la banda de valencia se difunden en la superficie del  $\text{TiO}_2$  y reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas formando radical hidroxilo (OH). Los huecos generados y los radicales hidroxilo oxidan a las moléculas orgánicas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , mientras los electrones participan en los procesos de reducción reaccionando con el oxígeno del aire formando radicales superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) [9].

En este proceso el fotocatalizador juega un papel crucial en la generación de portadores de carga y en la disminución del efecto de recombinación, por lo que el  $\text{TiO}_2$  comparado con otros semiconductores presenta ventajas notables como; bajo costo, naturaleza inerte, fotoestabilidad, superhidrofilicidad, alto poder oxidante, alta permitividad dieléctrica, etc. [10]. El interés creciente por las aplicaciones potenciales

del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador, se ha ido incrementando desde las investigaciones realizadas por Fujishima y Honda a principios de 1970, donde reportaron la separación de agua en hidrógeno y oxígeno en una celda fotoelectroquímica. Su trabajo desencadenó el desarrollo de la fotocatalisis de semiconductores para una gran variedad de aplicaciones ambientales y energéticas. Uno de los retos más importantes desde el punto de vista científico y comercial ha sido el desarrollo de materiales fotocatalíticos activos con luz visible, por lo que en la actualidad se están investigando diferentes estrategias para modificar las propiedades del  $\text{TiO}_2$  y mejorar su desempeño como fotocatalizador.

Entre las estrategias que se encuentran actualmente en estudio se pueden mencionar: dopaje con elementos metálicos y no metálicos, acoplamiento de semiconductores y sensibilización mediante tintes [11]. Además, el método de síntesis impacta fuertemente en las propiedades de los materiales, por lo que diversos métodos han sido evaluados [12]. De manera particular la técnica de depósito químico en fase vapor a partir de precursores metalorgánicos (MOCVD) ha sido utilizada para diferentes aplicaciones destacadas por mencionar: electrónica, optoelectrónica, foto y electrocatalisis, sensores, protección ambiental y corrosión, etc. [13]. La obtención de un fotocatalizador, ya sea en forma de película delgada o polvo mediante MOCVD es una metodología relativamente sencilla que permite obtener el material en una sola etapa, sin necesidad de un tratamiento térmico posterior; es posible lograr una película de espesor controlado soportada sobre algún sustrato conveniente cuya composición química puede ser multicomponente y presentar una o varias fases, lo cual permite obtener diferentes propiedades mecánicas, químicas, ópticas, eléctricas, etc. para un sinnúmero de aplicaciones.

Mediante CVD se han obtenido películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  para la fabricación de capacitores para memorias de acceso aleatorio dinámico de alta densidad y baja energía (DRAM) utilizados en circuitos integrados [14], electrodos dopados para reacciones fotoelectroquímicas [15], sensores ópticos integrados para aplicaciones bioquímicas [16], fotocatalizadores soportados sobre gel de sílice para la oxidación de fenol en agua [17], etc.

Debido a las ventajas que ofrece el uso de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador y a la facilidad de remoción de las mismas de un sistema de reacción,

en el ámbito ambiental, varios estudios han sido reportados: disociación de benceno [18,19], degradación de moléculas modelo (anaranjado de metilo) [20], inhibición del crecimiento de la *E. coli* [21], degradación de 2-clorofenol [22], reducción de resazurina [23], descomposición de bisfenol [24], etc. A pesar de las aplicaciones potenciales del  $\text{TiO}_2$  para remediación ambiental, su energía de banda prohibida (3.2 eV para la fase anatasa), dificulta su aplicación comercial, ya que para activar el catalizador es necesario utilizar una radiación de longitud de onda menor a 380 nm correspondiente a la radiación ultravioleta (UV). De manera práctica, solamente el 5% del espectro solar constituye la radiación UV, de ahí la importancia de modificar la energía de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  y lograr extender el intervalo de absorción al de la luz visible.

En este sentido, una de las alternativas más utilizadas en la actualidad es el dopaje del  $\text{TiO}_2$  mediante elementos metálicos (Fe, Ni, Pd, Ru, Co, etc.), o no metálicos (N, C, S). Particularmente, el dopaje mediante metales de transición puede mejorar la estabilidad química, estructural y carga superficial del material [25]. Además, el dopaje mediante elementos metálicos aumenta el intervalo de absorción de luz, incrementa el potencial redox de los radicales fotogenerados y mejora la eficiencia cuántica mediante la inhibición del efecto de recombinación de los electrones y huecos generados en la banda de valencia y de conducción [26]. Sin embargo, se debe considerar que la naturaleza y la concentración del dopante modifican positiva o negativamente las propiedades superficiales de los materiales y consecuentemente la actividad fotocatalítica [27]. M. Dhayal y colaboradores [28], reportaron una estrategia de selección del dopante en base a propiedades químicas como la electronegatividad y el radio iónico, ya que estas son determinantes en el control de la interacción polar o covalente entre el dopante y el  $\text{TiO}_2$ . Fueron seleccionados elementos de transición como el Fe, Ni, Pd y Ru cuyos radios iónicos son similares al del  $\text{Ti}^{4+}$ . El dopaje con Ni puede introducir un nivel de impurezas por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , mientras la banda de conducción se mantiene negativa. Por lo tanto, el dopaje con Ni puede reducir la energía de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  y contribuir al aprovechamiento de los fotones en la región de luz visible.

A pesar de la gran cantidad de estudios que demuestran la importancia de este tema, aún quedan cuestiones que están siendo investigadas:



- (a) La estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  dopado o acoplado con otros materiales.
- (b) El mejoramiento en el desempeño fotocatalítico para cada sistema.
- (c) Las aplicaciones ambientales a gran escala.

De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo se proponen los siguientes objetivos y metas:

### **Objetivo**

Sintetizar películas base  $\text{TiO}_2$  modificadas con diferente concentración de Ni mediante la técnica MOCVD y probar su efectividad como fotocatalizador en la degradación de una molécula modelo orgánica utilizando un simulador solar como fuente de activación.

### **Metas**

1. Sintetizar películas de  $\text{TiO}_2$  utilizando la técnica MOCVD bajo las condiciones de depósito establecidas en el diagrama P-T para la obtención de la fase anatasa.
2. Modificar las películas de  $\text{TiO}_2$  con la adición de Ni mediante MOCVD.
3. Determinar las propiedades estructurales y morfológicas de las películas base  $\text{TiO}_2$ .
4. Determinar la energía de banda prohibida de las películas base  $\text{TiO}_2$  utilizando el modelo de Kubelka-Munk considerando al  $\text{TiO}_2$  como un semiconductor de banda indirecta.
5. Determinar la degradación del colorante verde de malaquita base carbinol utilizando un simulador solar como fuente de irradiación y observar el desempeño de las películas en relación con la fotólisis en función del tiempo de reacción.



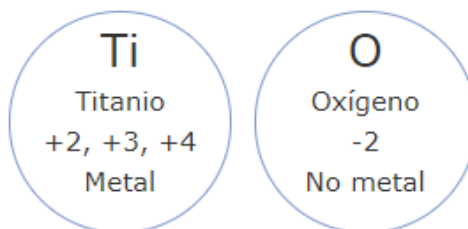
# Capítulo I

# I. Generalidades Teóricas

## 1.1 Antecedentes.

### 1.1.1 Principales usos y/o aplicaciones de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

El titanio, el noveno elemento más común en la corteza terrestre, es un polvo fino y blanco que proporciona un pigmento blanco y brillante que se encuentra comúnmente en las plantas y los animales. El titanio interactúa de forma natural con el oxígeno para formar óxidos de titanio, que se encuentran comúnmente en los minerales, polvos, arenas y suelos autóctonos, Figura 1.



*Figura 1. Representación esquemática de la molécula del  $\text{TiO}_2$ .*

El  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor anfótero, químicamente estable, económico y de fácil obtención, que presenta excelentes propiedades fotocatalíticas debido a su energía de banda prohibida de 3.2 eV. La energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción puede ser proporcionada por fotones de longitudes de onda menor a 390 nm, lo cual lo convierte en un material útil para acelerar las reacciones promovidas por la luz solar; específicamente la UV. [29]

El  $\text{TiO}_2$  puede ayudar a minimizar la fragilidad, la decoloración y el agrietamiento que pueden ocurrir como resultado de la exposición a la luz. Esto puede mejorar la vida útil de muchos componentes de plástico y de caucho utilizados en los vehículos, los materiales de construcción y en otras aplicaciones exteriores [29].

El pigmento de dióxido de titanio se utiliza en algunos cosméticos para ayudar a ocultar las imperfecciones e iluminar la piel permitiendo utilizar una capa más delgada de maquillaje y obtener el mismo efecto deseado.

Es utilizado para revestir papel, haciéndolo más blanco, más brillante y más opaco [29].

La opacidad a la luz visible y ultravioleta que ofrece el dióxido de titanio protege los alimentos, las bebidas, los suplementos y los productos farmacéuticos de la degradación prematura, lo que incrementa la durabilidad del producto. Además, se utilizan clases específicas de alta pureza de pigmento de dióxido de titanio en comprimidos de medicamentos, revestimientos de cápsulas y como una ayuda decorativa en algunos alimentos [29].

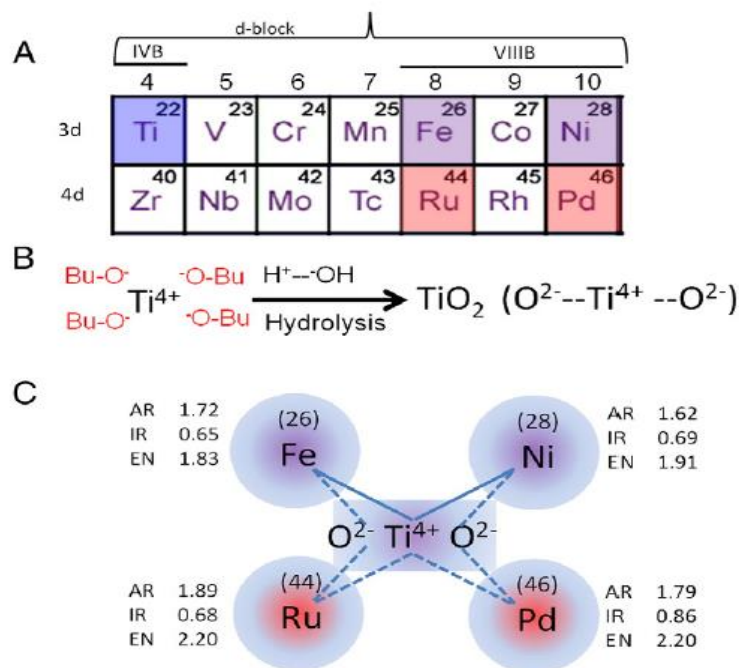
### **1.1.2 El $\text{TiO}_2$ como fotocatalizador.**

La fotocatálisis ha sido el foco de atención en diversas áreas de investigación, incluyendo los campos relacionados con el medio ambiente y la energía [30]. Desde el trabajo realizado por Fujishima y Honda en 1972 [31], en la separación de agua utilizando electrodos de  $\text{TiO}_2$ , diversos catalizadores se han utilizado para convertir la energía solar en energía química, para oxidar o reducir materiales incluidos el hidrógeno y los hidrocarburos, o bien para eliminar algunos tipos de contaminantes en el aire y el agua. Aunque diferentes fotocatalizadores han sido investigados, el  $\text{TiO}_2$  ha sido el más estudiado y utilizado en muchas aplicaciones debido a su fuerte poder oxidante. Las aplicaciones más destacadas incluyen la descomposición de contaminantes orgánicos. Su desempeño ha sido evaluado en diferentes reacciones como: oxidación fotocatalítica de acetona [31], descomposición de nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) [32], fotodegradación de rodamina [33], evolución de hidrogeno en soluciones metanol-agua [34] y en la degradación de diversos colorantes como: azul de metileno [35], verde de malaquita [36-37], anaranjado de metilo [38], etc.

### **1.1.3 Estrategias para mejorar el desempeño del $\text{TiO}_2$ .**

Diversas estrategias han sido estudiadas para modificar las propiedades fisicoquímicas y biológicas del  $\text{TiO}_2$  entre las que destacan el tratamiento superficial y el dopaje. Se ha demostrado que el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con metales de transición puede mejorar su

estabilidad estructural química y carga superficial. Esto se debe a que las propiedades de los elementos de transición pertenecientes al mismo periodo de la tabla periódica y que tienen un mayor número de electrones en el orbital “d”, presentan un radio atómico menor mientras que su electronegatividad aumenta con el número atómico. En contraste, en los metales de transición que pertenecen al grupo VIII B y períodos 3d o 4d de la tabla periódica, estas propiedades no cambian significativamente a pesar del aumento en número atómico. En la Figura 2 (A-C) se presenta una estrategia reportada por M. Dhayal y colaboradores [28] para la selección de cuatro iones metálicos como dopantes, en función de su posición dentro de la tabla periódica, radio iónico (IR) y atómico (AR) y electronegatividad (EN). En dicho estudio se eligieron cuatro elementos del Grupo VIII B, Hierro (Fe) y Níquel (Ni) del período 3d; Rutenio (Ru) y Paladio (Pd) del período 4d, como dopantes del  $\text{TiO}_2$  y evaluaron sus propiedades fisicoquímicas y biológicas. Los resultados de dicho estudio indican que dependiendo de la naturaleza química del dopante se pueden inducir ligeras variaciones en el contenido de carbono superficial, Ti y O de las películas. Estas variaciones pueden alterar la fase cristalina, morfología y propiedades fisicoquímicas de las películas [28].



**Figura 2. Representación esquemática de la selección del dopante del  $\text{TiO}_2$ . A) Bloque d de la tabla periódica, B) Interacción entre átomos de Ti y O para formar  $\text{TiO}_2$ , C) Representación esquemática de las posibles interacciones entre la molécula de  $\text{TiO}_2$  y el dopante: Covalente polar (línea punteada), No polar (línea sólida).**

Una gran cantidad de trabajos se han reportado utilizando al  $\text{TiO}_2$  modificado con diferentes aniones y cationes evaluados en diferentes sistemas de reacción usando diversas moléculas modelo (Tabla 1).

**Tabla 1. Evaluación fotocatalítica de diferentes sistemas base  $\text{TiO}_2$  modificados con cationes y aniones para la degradación de contaminantes orgánicos [39].**

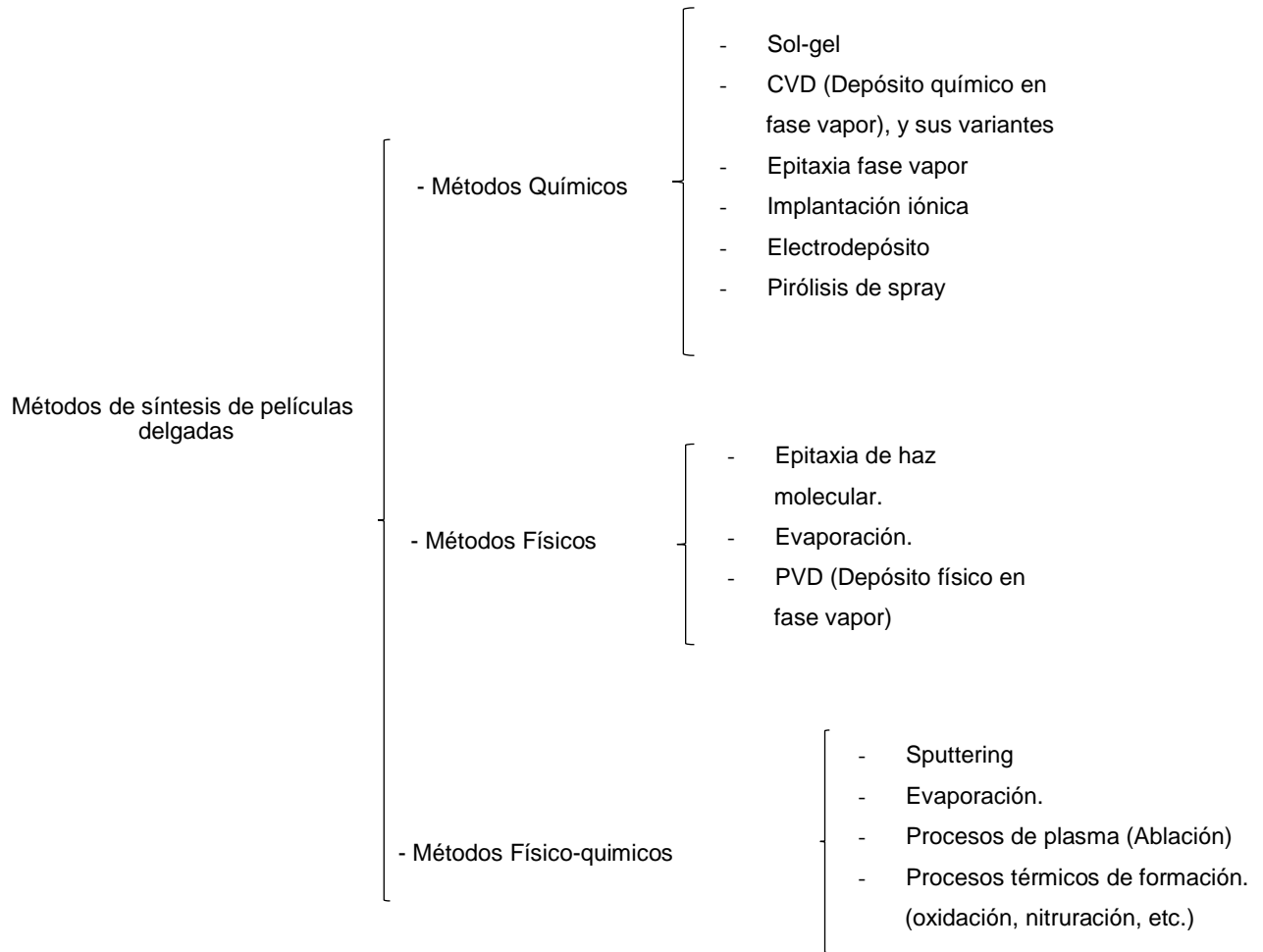
Catalizador	Tipo de contaminante	Condiciones de operación	Resultados y comentarios	Ref.
Fe- $\text{TiO}_2$ %Fe =0.0-1.00	4-nitrofenol	$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 4-nitrofenol; <b>2g/L</b> ; 5 x 8 W black light lámpara fluorescente; Temperatura = $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ; pH = $5.9 \pm 0.2$ ; tiempo de tratamiento = 120 min	80.05% de nitrofenol fue removido con 0.25% de Fe/ $\text{TiO}_2$ después de 120 min de tratamiento	40
$\text{TiO}_2$ dopado con diferentes cationes (Ag, Zr, Fe)	Rodamina B	$10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Rodamina B; volumen 10 mL; tiempo de reacción = 140 min; 400W alta-presión; lámpara de mercurio (290 nm; $20 \text{ mW cm}^{-2}$ ); <b>M/<math>\text{TiO}_2</math> (M= Ag, Zr, Fe)</b> ; distancia lámpara-reactor = 10 cm;	$K_{\text{app}}(\text{TiO}_2) = 5.71 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ ; $K_{\text{app}}(\text{TiO}_2/\text{Ag}) = 10.1 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ ; $K_{\text{app}}(\text{TiO}_2/\text{Zr}) = 7.3 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ ; $K_{\text{app}}(\text{TiO}_2/\text{Fe}) = 6.2 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	41
$\text{TiO}_2$ dopado con iones ( $\text{La}^{3+}$ ; $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ ) = $0.1\text{-}0.5 \text{ g L}^{-1}$	Colorante DB53	$100 \text{ mg L}^{-1}$ colorante DB53 ; pH =2-9; Tiempo de reacción =5-60 min; lámpara de xenón at 150 W; $\lambda > 320 \text{ nm}$ ; temperatura = $25^\circ\text{C}$ .	Remoción del 100% del colorante DB53 después de 40 min a pH=4 y 0.3g/L of concentración del catalizador ( $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ )	42
Ce-doped $\text{TiO}_2$ = $0.2\text{-}1 \text{ g/L}$	4-clorofenol	$100 \text{ mg L}^{-1}$ of 4-clorofenol, pH= 5.8; $200 \text{ mL min}^{-1}$ oxígeno/argón (%20 vol oxígeno); medio-presión mercurio, luz UV-visible (366, 405 and 436 nm); tiempo de reacción = 20-180 min	Remoción del 100% del 4-clorofenol después 120 min de reacción en $0.6 \text{ g/L}$ of Ce/ $\text{TiO}_2$ y pH 10	43
$1.5\text{-}10\% \text{ W}^{6+}/\text{TiO}_2$	Azul de metileno	$12.8 \text{ mg L}^{-1}$ de azul de metileno, 500 W (lámpara de Xe (luz solar simulada), Tiempo de reacción =60 min.	Remoción de alrededor del 35% del colorante en 60 min de tratamiento usando 3% peso $\text{W}^{6+}/\text{TiO}_2$	44
$0.3\text{-}0.7 \text{ Fe}/\text{TiO}_2$	Verde de malaquita	$2.5\text{-}5.0 \text{ mg L}^{-1}$ colorante verde de malaquita; Distancia lámpara = 20 cm; radiación luz UV y visible; volumen = 25 mL	80% de remoción del colorante en 115 min de radiación en catalizador $0.3\text{Fe}/\text{TiO}_2$	45
$1\text{-}5 \text{ mol}\% \text{ Ag}/\text{TiO}_2$	Rodamina 6G	$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Rodamina 6; Q-Sun solar test chamber ( $0.68 \text{ W/m}^2$ ; 340 nm); volumen =50 mL	La degradación del colorante se incrementa de $0.06 \text{ min}^{-1}$ para $\text{TiO}_2$ a $0.34 \text{ min}^{-1}$ para 5% mol $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	46
$0\text{-}0.051 \text{ \% mol Bi}/\text{TiO}_2$	Azul de metileno	$10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de azul de metileno; radiación luz visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ );	Más del 60% de remoción de azul de metileno después de 180 de irradiación usando $0.051\% \text{ mol Bi}/\text{TiO}_2$	47

**Tabla 1. Continuación**

Catalizador	Tipo de contaminante	Condiciones de operación	Resultados y comentarios	Ref.
C-doped TiO <sub>2</sub>	Rodamina B	5 mg L <sup>-1</sup> Rodamina B; volumen = 100 mL; distancia de la fuente de luz = 15 cm; temperatura = 25°C; Tiempo de reacción = 5h; irradiación luz visible ( $\lambda > 420$ nm)	59% degradación de rodamina B (C-doped TiO <sub>2</sub> ); 29% degradación of rodamina B (TiO <sub>2</sub> sin modificar)	48
1-2 %mol N/TiO <sub>2</sub>	Colorante X-3B	25 mg L <sup>-1</sup> de X-3B; volumen = 200 mL; 250 W; lámpara de halógeno ( $\lambda > 400$ nm); tiempo de reacción = 2h	85% de remoción del colorante X-3B después de 2h con el catalizador 2 % mol N-TiO <sub>2</sub>	49
TiO <sub>2</sub> dopado (Ti:N = 1:0.4, 1:0.8, 1:1.2, 1:1.6 and 1:2.0)	Lindano	500 W alta presión lámpara de luz visible (tungsteno) ( $\lambda > 400$ nm); flujo de O <sub>2</sub> = 300 mL/min; $8.6210^{-5}$ - $5.17 \times 10^{-4}$ mmol; tiempo de reacción 330-450 min; Volumen = 400 mL; temperatura = 25-30°C	100% remoción de Lindane después de 450 min de reacción con N-doped TiO <sub>2</sub> (1:1.6)	50
TiO <sub>2</sub> /dopado con (peso de S = 2.6 mg cm <sup>-2</sup> ); TiO <sub>2</sub> /dopado con N (peso de N = 2.5 mg cm <sup>-2</sup> )	Tricloro-etileno y butil eter metil-terciario	0.1-1.0 mg L <sup>-1</sup> of Tricloroetileno; 0.1-1.0 mg L <sup>-1</sup> de metil-terciario butil eter; Flujo estacionario = 0.5 L min <sup>-1</sup> ; lámpara fluorescente de 8 W (1.8 mW cm <sup>-2</sup> )	75% remoción de butil eter metil-terciario y 80% de remoción de Tricloro-etileno.	51

#### 1.1.4 Métodos de preparación de fotocatalizadores base TiO<sub>2</sub>.

Diversos métodos han sido estudiados para sintetizar fotocatalizadores base TiO<sub>2</sub>, tanto en forma de polvos como en películas delgadas. Particularmente, el uso de películas delgadas permite la fácil remoción del sistema de reacción, además, con los recientes avances de la nanociencia y la nanotecnología es posible obtener películas nanoestructuradas con diversas estructuras cristalinas y morfologías lo cual abre la posibilidad a un sinnúmero de aplicaciones. Entre los métodos que han sido estudiados para la síntesis de películas delgadas se encuentran los que se desarrollan en fase líquida y en fase vapor. Otra clasificación de los métodos de síntesis se basa en el tipo de proceso físico, químico o fisicoquímico que da lugar a la formación de la película. En la Figura 3 se presenta una clasificación general de las diferentes técnicas de acuerdo con el criterio anterior [13].



**Figura 3. Principales métodos de síntesis de películas delgadas.**

Para el depósito de  $\text{TiO}_2$  en forma de película delgada, las técnicas más utilizadas incluyen: sol-gel/spin-coating, evaporación, sputtering, electrodeposición, ablación de láser, y CVD. La técnica CVD es una metodología versátil que permite obtener películas delgadas amorfas, cristalinas y policristalinas, para diferentes aplicaciones como[13]:

- Semiconductores (Si, Ge, metales del grupo III-V, II-VI para microelectrónica, conversión de energía y optoelectrónica.
- Dispositivos para conversión de energía (celdas solares)
- Dieléctricos ( $\text{SiO}_2$ , AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , etc.) para microelectrónica
- Películas metálicas (W, Pt, Mo, Al, Cu, etc.) para electrónica
- Materiales cerámicos refractarios ( $\text{TiB}_2$ , SiC,  $\text{B}_4\text{C}$ , BN, TiN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ , diamante, etc.) utilizados como recubrimientos, protección contra la oxidación y la corrosión, reacciones químicas, choque térmico, adsorción de neutrones y barreras difusoras.
- Electrodo para celdas fotoelectroquímicas y para sensores de diferentes gases



- Películas delgadas dopadas para barreras de difusión de oxígeno en electrodos transparentes para celdas solares [13].

Particularmente, las películas de  $\text{TiO}_2$  son producidas a partir de la hidrólisis del  $\text{TiCl}_4$  en un intervalo de temperatura de 130 a 900 °C. Las propiedades de estas películas dependen de la temperatura de depósito y la geometría del reactor. Otra opción consiste en la utilización de alcóxidos  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$  como el isopropóxido de titanio  $\text{Ti}(\text{iso})_4$  y el tetraetil titanato [52]. El  $\text{Ti}(\text{iso})_4$  es líquido a temperatura ambiente ( $T_{\text{fus}} = 20$  °C;  $T_{\text{vap}} = 108$  °C), por lo que, para ser introducido dentro de una cámara de reacción, es necesario utilizar un burbujeador y mantenerlo a una temperatura controlada mediante calentamiento externo. En el método conocido como depósito químico en fase vapor a partir de un metalorgánico (MOCVD), un precursor metalorgánico se evapora o sublima a cierta temperatura y es arrastrado mediante un gas inerte a la zona de depósito. La película crecida por este método presenta una excelente uniformidad y adherencia, características de suma importancia para el estudio de sus propiedades ópticas [13]. En la Tabla II se presenta de manera comparativa, algunos parámetros característicos del método de depósito de películas delgadas.

**Tabla 2. Comparación de algunos métodos de preparación de películas delgadas.**

Método	Material	Uniformidad	Impurezas	Tamaño de grano	Densidad de la película	Velocidad de depósito	Temperatura de depósito	Dirección de crecimiento	Costo
Evaporación Térmica	Metales o materiales de bajo punto de fusión	Pobre	Alto	10 – 100 nm	Pobre	1 – 20 Å	50 – 100 °C	Si	Muy bajo
Evaporación por haz de electrones	Metales y dieléctricos	Pobre	Bajo	10-100 nm	Pobre	10 – 100 Å/s	50 – 100 °C	Si	Alto
Sputering	Metales y dieléctricos	Muy buena	Bajo	~ 10 nm	Buena	Metal ~ 100 Å/s Dieléctrico 1 – 10 Å/s	~ 200 °C	Regular	
PVD	Dieléctricos	Buena	Muy bajo	10-100 nm	Buena	10 – 100 Å/s	200 – 300 °C	Regular	Alto
CVD	Metales y dieléctricos	Muy buena	Muy bajo	1-100 nm	Excelente	10 – 100 Å/s	600 – 1200°C	Isotrópico	Alto

### 1.1.5 Perspectivas.

A pesar de los inconvenientes de la fotocatalisis del  $\text{TiO}_2$ , muchos compuestos orgánicos han sido investigados con éxito desde el punto de vista de la purificación del aire y el agua. El reto actual de fotocatalisis heterogénea, de acuerdo con los diferentes estudios reportados incluyen: (a) determinar con mayor precisión la estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  dopado o acoplado con otros materiales; (b) alcanzar la mayor eficiencia para las diferentes reacciones químicas propuestas; (c) la aplicación ambiental a gran escala.

## 1.2 Fundamento Teórico.

### 1.2.1 Propiedades físicas, químicas y estructura cristalina del $\text{TiO}_2$ .

El  $\text{TiO}_2$  existe en diversas formas, incluidas anatasa, rutilo y brookita. La forma de rutilo es una fase termodinámicamente estable a alta temperatura. (Figura 4).

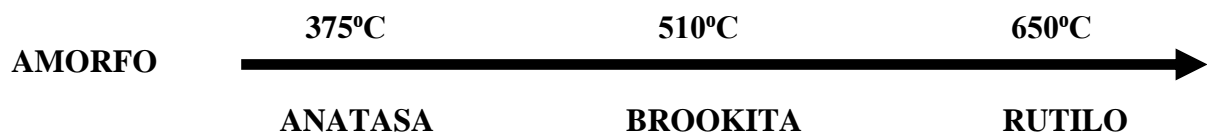


Figura. 4 Temperaturas de transición de fases del  $\text{TiO}_2$ .

Las fases anatasa y rutilo cristalizan en el sistema tetragonal, en ambas estructuras el átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de titanio. (Figura. 5). En la tabla 2 se presentan los datos cristalográficos de las tres fases principales del  $\text{TiO}_2$  [29].

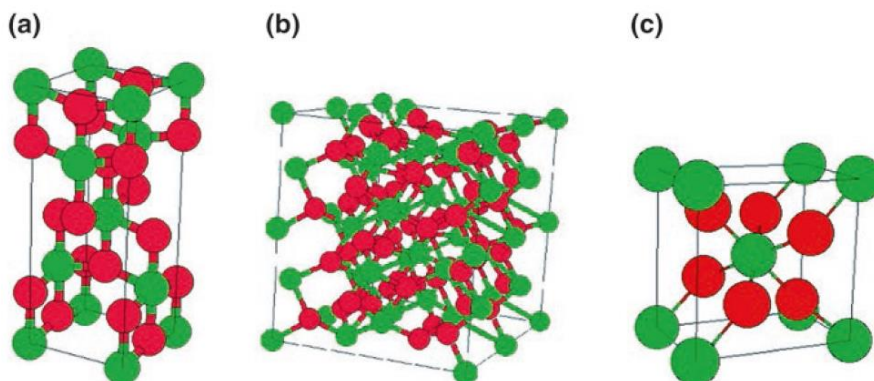


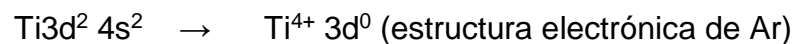
Figura. 5 Estructura Cristalográfica de  $\text{TiO}_2$  (Ti en verde,  $\text{O}_2$  en rojo).

**Tabla 3. Datos de Cristalográficos de anatasa, rutilo y brookita TiO<sub>2</sub>.**

	<b>Anatasa</b>	<b>Rutilo</b>	<b>Brookita</b>
<b>Estructura</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómico
<b>Grupo espacial</b>	I 4 <sub>1</sub> /m md	P4 <sub>2</sub> /m nm	Pbca
<b>Parámetro de red</b>		a = 4.5930 c = 2.9590	a = 5.4558 b = 9.1819 c = 5.1429
<b>Z</b>	4	2	8

### 1.2.2 Propiedades Electrónicas de TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor de tipo n que tiene una energía de banda prohibida (E<sub>g</sub> de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo. El intervalo de energía de excitación se encuentra en  $h \geq E_g$ . (E<sub>g</sub>. TiO<sub>2</sub> = 3.2 eV, que corresponde a una longitud de onda por debajo de 380 nm) en los cuales es posible generar pares electrón-hueco. La conductividad de los semiconductores depende de varios factores intrínsecos y extrínsecos. Entre los factores intrínsecos, el dopaje mediante impurezas (donante o aceptor de electrones); los niveles de energía de estas impurezas se encuentran en la banda prohibida del sólido, cerca del límite de la banda de conducción (donante) y banda de valencia (aceptor). Si las condiciones térmicas son satisfactorias un donador puede liberar un electrón (e-), y llegar a la banda de conducción. Del mismo modo, un aceptor puede capturar un electrón de la banda de valencia y dejar un hueco (h<sup>+</sup>) considerado como un portador de carga móvil positiva (Figura. 1.3). TiO<sub>2</sub> es un sólido con carácter iónico predominante, que consiste en iones Ti<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup>: [29]



El traslape de niveles 2p, completamente ocupados con iones oxígeno, ocasionan la formación en el óxido de la banda de valencia, mientras el traslape de orbitales 3D de iones titanio originan la formación de banda de conducción del sólido. Desde el punto de vista microscópico, la absorción intrínseca de luz, por el sólido corresponde a una transición 2p (O) → 3d (Ti). [29].

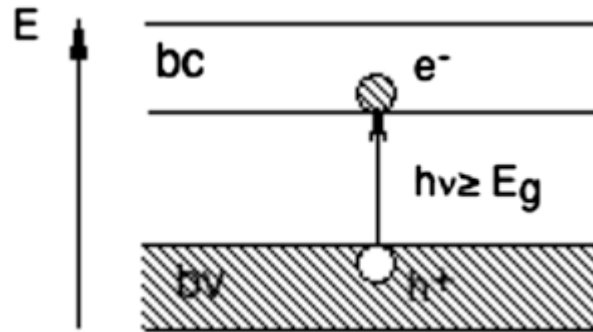


Figura 6 Diagrama de la energía de bandas.

### 1.2.3 Propiedades Ópticas del TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> es un óxido del grupo de los metales de transición que tiene un alto índice de refracción ( $n=2.70$  a  $\lambda = 590$  nm para rutilo), su insensibilidad a la luz visible (debido a su energía de banda de prohibida de 3.2 eV para la anatasa), permite absorber energía en la región del ultravioleta cercano. Además, presenta un alto coeficiente de difusión de luz visible sin absorción (Figura 7) [28].

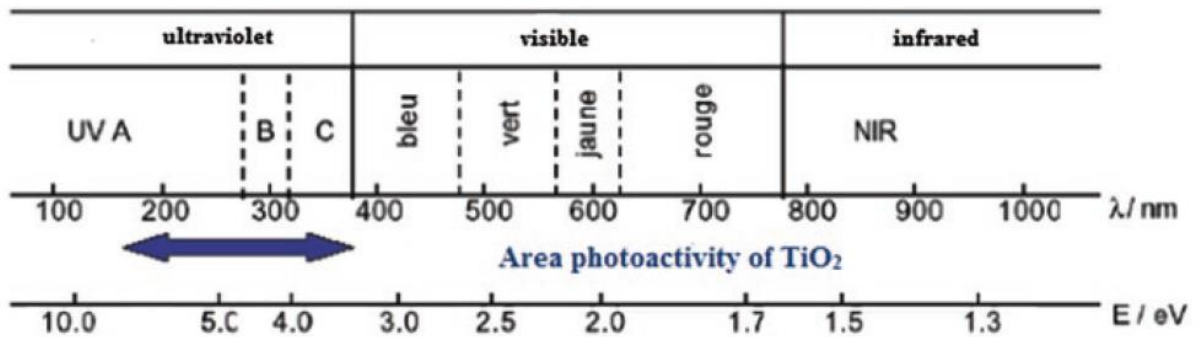


Figura 7. Espectro de luz y zona de acción de TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> es activo mediante radiación electromagnética mayor a 3.2 eV que corresponde a una longitud de onda menor a 387 nm localizado en el ultravioleta (UV). Sin embargo, la radiación UV representa solamente el 5% de la radiación solar. Para modificar la región de sensibilidad del TiO<sub>2</sub> e incrementar su fotoactividad, el método más usado consiste en reducir la energía de banda prohibida y/o introducir niveles discretos de energía.

Las propiedades ópticas del  $\text{TiO}_2$  dependen del método de preparación y por lo tanto del índice de refracción y el tamaño de grano. Su amplia energía de banda prohibida permite absorber fuertemente en la región UV, lo cual provee de excelentes propiedades contra la radiación UV A y UV B, por lo que es el principal componente activo de bloqueadores solares. Además, debido a su alto índice óptico y su transparencia en el visible e infrarrojo cercano es utilizado como recubrimiento en películas anti-reflectivas para lentes oftálmicos o filtros para aplicaciones en telecomunicación óptica [28].

En la Tabla 3 se presenta una comparación de las propiedades ópticas de películas de  $\text{TiO}_2$  para las dos formas anatasa y rutilo.

**Tabla 4. Espectro de luz con la zona de acción de  $\text{TiO}_2$ .**

<b>Fase</b>	<b>Índice de refracción en el visible</b>	<b>Densidad (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	<b>Estructura Cristalográfica</b>
<b>Anatasa</b>	2.49	3.84	Tetragonal
<b>Rutilo</b>	2.903	4.26	Tetragonal

#### **1.2.4 Aspectos generales de la fotocalísis heterogénea.**

Como ya se ha mencionado, la fotocatalísis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalísis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalísis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen diversos fotosensibilizadores tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, el más usado en aplicaciones fotocatalíticas es el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en fase anatasa 99% y rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras [53].

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/liquido (heterogénea),

como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se han tratado los procesos de oxidación avanzada se cree que el radical  $\text{OH}^\cdot$  es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del  $\text{TiO}_2$  el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos ( $\text{h}^+$ ) producidos en la banda de valencia del semiconductor. Para el caso del  $\text{TiO}_2$ , en forma de anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos  $\text{h}^+$  en la banda de valencia [53].

### 1.2.5 Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ .

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación, se presentan los más importantes:

**(a) Longitud de onda e intensidad de la luz:** El dióxido de titanio absorbe energía en una longitud de onda inferior a 400 nm, que corresponde a la región ultravioleta del espectro solar. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor, especies conocidas como pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de  $\text{TiO}_2$  es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, la radiación con energía de longitud de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula. Por lo tanto, se reduce la posibilidad de que ocurra la recombinación de estos antes de que se produzca en la superficie de la partícula, las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada [53].

**(b) El catalizador:** Cuanto mayor sea la concentración del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado [53].

La utilización de partículas de  $\text{TiO}_2$  ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo este uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación [53].

**(c) Efecto del oxígeno:** Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilo.

El oxígeno es esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea [53].

El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente [53].

**(d) Temperatura y pH:** La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando  $\text{TiO}_2$  a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $\text{TiO}_2$  debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el  $\text{TiO}_2$  (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada [53].

La fotocatalisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco si el catalizador es un semiconductor ( $e^-$  y  $h^+$ ). En este último caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. Una partícula semiconductor será el catalizador ideal para una reacción determinada si: los productos se forman con una elevada especificidad, si permanece inalterada durante el proceso, si se requiere la formación de pares electrón-hueco y si no se almacena energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y en principio sólo cinéticamente retardada Parece ser que estas cuatro características son generalmente aceptadas como válidas (Figura 8) [54].

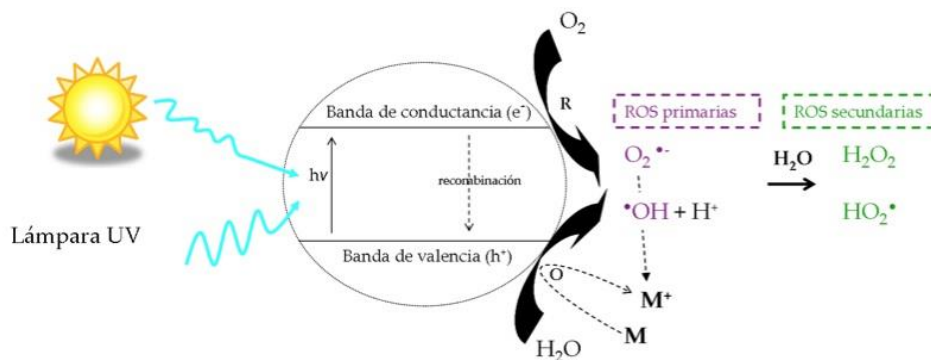


Figura 8. Proceso fotocatalítico inducido por luz UV [55].



Las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  se derivan de la formación de portadores de carga fotogenerados hueco y electrón (reacción 1) promovidos por la absorción de la luz ultravioleta (UV) en una longitud de onda menor a 387 nm. [9]



Durante la fotoexcitación, cuando un fotón de energía es absorbido, la banda de valencia y conducción adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par  $e^-/h^+$ ) [30].

En los procesos de oxidación avanzada se considera que el radical  $\text{OH}^\cdot$  que es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados. En el caso  $\text{TiO}_2$  el proceso de degradación se atribuye a los huecos ( $h^+$ ) producidos en la banda de valencia del semiconductor, mediante excitación electromagnética. La longitud de onda de la radiación indigente es de 400 nm, donde se genera un exceso de electrones en la banda de conducción  $h^+$  en la banda de valencia [30].

En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida como con grupos para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ), (reacciones 2 y 3) [30]



El radical hidroxilo  $\text{OH}^\cdot$  generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas [30].

### 1.2.5 Ventajas de la fotocatalisis con $\text{TiO}_2$ como catalizador.

A la hora de aplicar este método de oxidación avanzada, se cuenta con una serie de ventajas que lo hacen significativamente singular. Por ejemplo, es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua,  $\text{CO}_2$  y simples ácidos inorgánicos [54].

El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras. Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas. El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol [54].

Aunque la fotocatalisis heterogénea se encuentra como un área activa en la investigación científica, su aplicación a gran escala no ha tenido éxito hasta ahora. La principal razón de esto es el desarrollo lento de sistemas fotocatalíticos prácticos que se puedan utilizar de manera eficiente y económica para la depuración de agua en gran volumen. Se han empleado varias configuraciones de reactores fotocatalíticos en el proceso de fotodregradación a escala de laboratorio, pero muy pocos han sido comercializados [56].

Hay dos tipos de generales de fotorreactores heterogéneos, uno en el que el catalizador empleado está suspendido y otro en la que se fija en una superficie sólida; ambos reactores ofrecen diferentes ventajas. En la mayoría de los fotorreactores se ha utilizado el catalizador en forma de suspensión, ya que ofrece una gran superficie para la reacción y casi no hay limitación de transferencia de masa. Pero en estos sistemas se necesitan algunas etapas para separar y poder reutilizar el catalizador, estos pasos de separación complican este tipo de sistemas. Aunque la eficiencia de los sistemas con catalizador fijo podría ser inferior a la de los sistemas con suspensión, el catalizador puede usarse continuamente durante más tiempo [57].

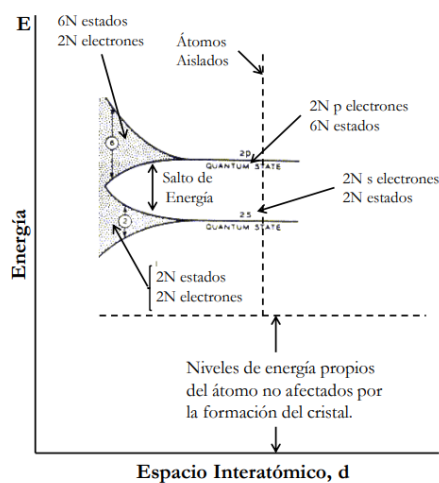
### **1.2.6 Teoría de bandas.**

Cuando los átomos forman un cristal, se observa que los niveles de energía de los electrones más interiores no se ven afectados apreciablemente por la presencia de los átomos vecinos. En cambio, los niveles de electrones más exteriores cambian

extraordinariamente, ya que estos electrones están solicitados por más de un átomo del cristal [58].

Considerando un cristal constituido por  $N$  átomos. Imaginemos que es posible variar la distancia entre átomos sin alterar el tipo fundamental de estructura cristalina básica. Si los átomos están tan alejados que la interacción entre ellos es despreciable, los niveles de energía coincidirán con los del átomo aislado. Si ahora disminuimos el espaciado interatómico de nuestro cristal imaginario (de derecha a izquierda en la figura), cada átomo ejercerá una fuerza eléctrica hacia sus vecinos. Debido al acoplamiento entre átomos, funciones de onda se superponen y el cristal se transformará en un sistema electrónico, el cual deberá obedecer el principio de exclusión de Pauli [58].

La separación entre niveles es pequeña, pero como  $N$  es muy grande ( $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ), la separación entre la energía máxima y mínima puede ser de varios electrón-volt (eV) si la distancia interatómica decrece suficientemente. Este número elevado de discretos niveles de energía estrechamente espaciados, se denomina Banda de Energía (la cual queda indicada por la región sombreada en la figura 9). Entre las 2 bandas (Banda de Valencia y Banda de Conducción) que podemos ver en la figura, podemos observar una ausencia de energía (una banda prohibida) y que este espacio disminuye a medida que el espaciado atómico decrece. Para distancias suficientemente pequeñas, estas bandas se superponen [58].



**Figura 9. Distribución de los niveles de energía de un átomo aislado.**

Los semiconductores más conocidos son: Silicio ( $E_g \approx 1.21\text{eV}$ ) Germanio ( $E_g \approx 0.785\text{eV}$ ) Arseniuro de Galio ( $E_g \approx 1.38\text{eV}$ ) cuya energía, a bajas temperaturas, no se puede adquirir normalmente desde un campo aplicado exteriormente. Por ello, la banda de valencia permanece llena y la de conducción vacía, comportándose como un aislante. A medida que la temperatura aumenta, algunos de estos electrones de valencia adquieren una energía térmica mayor que  $E_g$ , y por lo tanto se mueven en la banda de conducción. A partir de este momento, son electrones libres en el sentido de que pueden moverse bajo la influencia de cualquier campo exterior aplicado, Figura 10 [58].

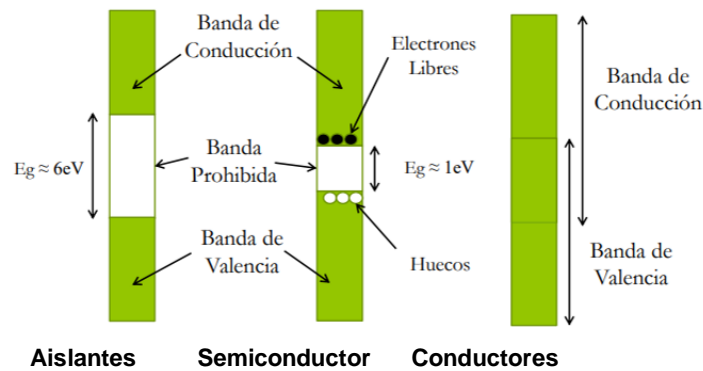


Figura 10. En resumen: aislantes, semiconductor, conductores.

### 1.2.7 Métodos de síntesis de fotocatalizadores.

#### (a) Evaporación térmica.

El proceso consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente (esta etapa puede llevarse a cabo de dos formas: evaporar un óxido (por ejemplo,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ), o evaporar un material en presencia de oxígeno, obteniéndose láminas deficientes de oxígeno en el caso de los óxidos. El vapor generado es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato [32].

La evaporación abarca un intervalo considerable de reactividades químicas y presiones de vapor. Esta versatilidad conduce a la utilización de una gran diversidad de componentes que mejoran la calidad de dispositivos tales como haces electrónicos, crisoles que se calientan por inducción, radiación o inducción por radiofrecuencias,

arcos, láseres, junto a la posibilidad de alto vacío, substratos móviles (alta homogeneidad), monitorización y disminución de interacciones fuente-crisol [32].

### **(b) Ablación por láser**

Se caracteriza por la radiación láser de alta intensidad de un blanco sólido de un material ionizado. El láser utilizado tiene una longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta (siendo el más utilizado KrF (248nm) debido a su pulso láser de salida de alta energía). La ablación del material ocurre siempre en dirección perpendicular a la superficie del blanco cualquiera que sea la dirección del láser y la composición del plasma generado (según contenga especies moleculares, átomos ionizados o átomos neutros) [32]. El haz del láser se focaliza hacia la lente de graduación ultravioleta y penetra en el sistema a través de un orificio de cuarzo. El haz incidente lo hace con un ángulo determinado sobre el blanco. La densidad de energía del haz se varía para modificar el tamaño de la traza luminosa del láser. La estabilidad de la energía del haz entrante se puede controlar utilizando un medidor de energías. Entre las limitaciones de esta técnica, se encuentra la aglomeración de partículas en la superficie de la película o la irregularidad de los espesores obtenidos. No obstante, ofrece ciertas ventajas como:

- Alta pureza
- Baja temperatura de cristalización (como consecuencia de la elevada energía de excitación de los fotofragmentos presentes en el plasma producido por láser).
- Velocidades de depósito altas. [32]

Las aplicaciones de esta técnica incluyen el depósito de superconductores de alta temperatura, y en la formación insitu de dispositivos ferroeléctricos en películas delgadas de alta pureza [32].

### (c) Pirolisis de spray

Los métodos de depósito de materiales por spray pirolítico han sido empleados para producir una gran cantidad de películas delgadas. El equipo está constituido por un atomizador, la solución del precursor, calentador del sustrato y el control de la temperatura del mismo. Los atomizadores que son usualmente usados trabajan a chorro de aire, por medio ultrasónico y por electrostática [59].

Entre las principales ventajas del método de rocío pirolítico sobre otros métodos semejantes se encuentran:

- Incorporación semejante en un proceso CMOS.
- Eficiencia económica.
- Sustratos con geometrías complejas pueden ser fabricados.
- Revestimientos de alta calidad y homogeneidad.

El precursor es rociado en forma de spray hacia el sustrato de manera intermitente, ya que al caer una gota sobre el material se modifica su temperatura y se requiere de un periodo de tiempo para compensar dicha diferencia. Los componentes del precursor reaccionan para formar un nuevo compuesto químico en la superficie del sustrato y algunos productos resultantes son liberados al ambiente de trabajo. Durante el viaje de las gotas, éstas experimentan cuatro fuerzas que modifican su trayectoria y características. Estas fuerzas son: la fuerza gravitacional, eléctrica, térmica y de Stokes. [59]

Las propiedades y características de la película depositada dependen de la solución del precursor, tanto en su composición cualitativa como cuantitativa, del radio de rocío, la temperatura del sustrato, la atmósfera ambiental, el gas portador, el tamaño de la gota del rocío y el enfriamiento posterior a la aplicación del precursor. El espesor de la película se ve afectado por la distancia que existe entre la boquilla del atomizador y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la composición química del precursor y la cantidad de éste rociada al sustrato. [59]

### 1.2.8 El proceso sol-gel.

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente ( $\text{R-OH}$ ). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado [60]. Las estructuras tanto del sol como del gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación (Figura 11)[39].

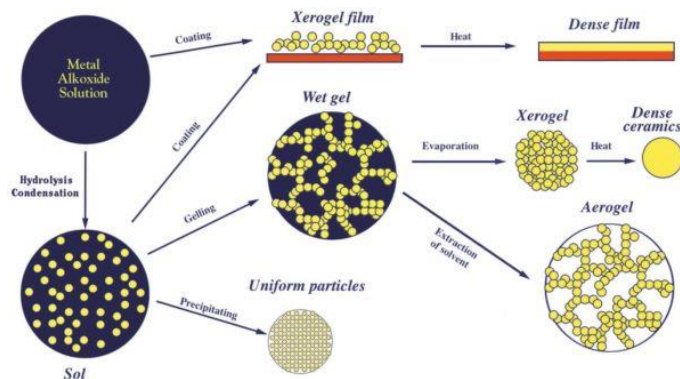


Figura 11. Esquema del proceso sol-gel [39].

De las ventajas más importantes se pueden mencionar:

- Los precursores como los alcóxidos son frecuentemente volátiles y fáciles de purificar
- Los materiales obtenidos pueden presentar alta porosidad y pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos.
- Buen control de la composición química.

### 1.2.9 El proceso de sputtering,

Del mismo modo que un sólido o líquido se calienta a la temperatura adecuada para que los átomos individuales adquieran la suficiente energía vía agitación térmica que induzca la salida de los átomos superficiales (evaporación), si un sólido o líquido a cualquier temperatura se bombardea con partículas atómicas altamente energéticas (normalmente iones que se generan por impacto de electrones energéticos con los átomos de gas de la atmósfera), es posible que adquieran la suficiente energía vía colisiones para escapar de la superficie. Análogamente al proceso de evaporación, por «sputtering» también pueden recubrirse superficies. [35].

Cerca del área superficial del blanco sólido y del sustrato ocurren muchos procesos simultáneos que van a determinar las propiedades de las películas a formar como:

- Expulsar átomos neutros, compuestos o especies fragmentadas.
- Emisión de electrones secundarios. Cuando un ion se aproxima a una superficie, ésta tiende a neutralizarlo mediante la interacción con los electrones externos de la superficie. Para tal interacción se necesitan dos electrones, uno de los cuales neutraliza el ion, y el otro adquiere energía y momento suficiente del otro electrón para salir despedido de la superficie. La probabilidad de que este proceso ocurra es muy baja, aunque es importante ya que los electrones secundarios son los responsables del calentamiento del sustrato.
- Expulsión de iones secundarios cargados + o - cuyo efecto es análogo al de los electrones secundarios.
- Incremento de la temperatura.
- Emisión de radiación.



- Reacciones químicas y de disociación.
- Implantación, difusión en estado sólido, cambios cristalográficos.
- Reflexión de partículas incidentes y emitidas.

### 1.2.10 Depósito Químico en Fase Vapor (CVD).

El proceso CVD es un proceso donde uno o más compuestos volátiles inorgánicos, metal-orgánicos u organometálicos se transfieren en fase vapor, algunas veces utilizando un gas de arrastre, a una cámara de reacción donde se descomponen sobre un sustrato caliente. La descomposición produce un sólido y productos volátiles.

El gas de arrastre puede ser un gas inerte como Ar o N<sub>2</sub> que se utiliza para incrementar la velocidad de transporte de los precursores sólidos o líquidos a la cámara de reacción. Sin embargo, también se utilizan otros gases, tales como: H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>, los cuales son reactivos y participan en el depósito actuando como agentes reductores u oxidantes. Se pueden depositar sólidos amorfos, epitaxiales y policristalinos, dependiendo de las condiciones del depósito y del sustrato [54].

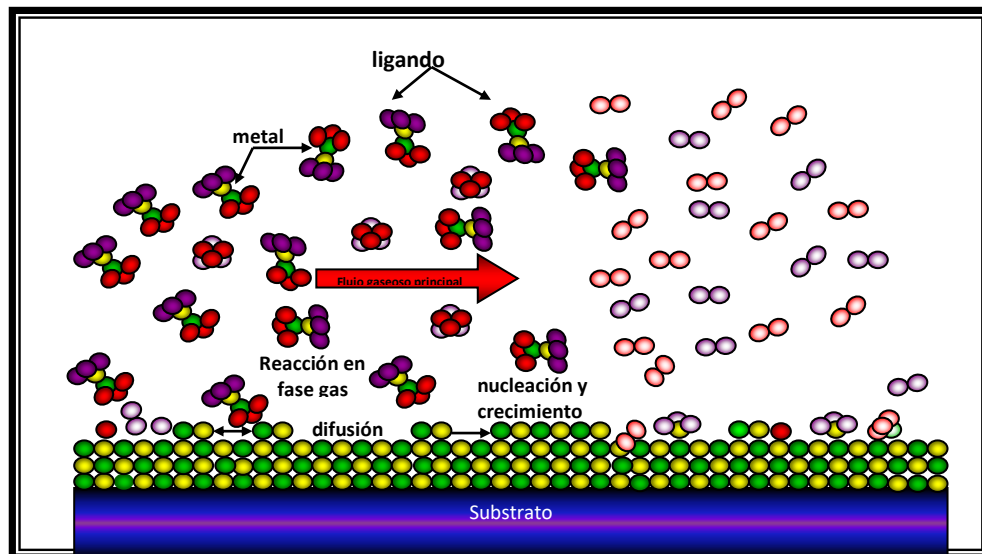
#### 1.2.10.1 Etapas del proceso CVD

En general, el proceso de crecimiento de la película puede describirse de la siguiente manera:

- Adsorción-desorción. Una partícula o molécula incide sobre la superficie del sustrato, ésta pierde velocidad en la dirección normal al sustrato quedando adsorbida físicamente sobre la superficie del sustrato. El átomo se equilibra térmicamente con el sustrato y queda adsorbido químicamente (anclado) sobre la superficie del sustrato.
- Difusión: En este caso las superficies adsorbidas no están en equilibrio térmico con el sustrato y se mueve sobre su superficie. En este proceso de difusión los átomos pueden interactuar entre si para formar pares, o bien, agregados de átomos. Simultáneamente, en esta etapa los átomos sobre la superficie buscan sitios cristalográficos favorables que minimicen la energía total del sistema.
- Nucleación: Si los parámetros de depósito son tales que favorecen que otras especies adsorbidas se difundan y se agreguen a los cúmulos pequeños antes de que se resorban, éstos comienzan a crecer en tamaño. Después de que se alcanza un cierto tamaño crítico, los cúmulos se vuelven termodinámicamente estables y se dice

que han superado la barrera para la nucleación. A los núcleos crecidos se les llaman islas.

- **Maduración y coalescencia:** Una vez que se forman las islas, éstas pueden crecer ya sea por maduración, que es un proceso donde islas más grandes crecen gradualmente a expensas de islas más pequeñas, es decir, hay un flujo neto de átomos desde las islas pequeñas hacia las grandes que se transportan de una a otra por difusión superficial, o por coalescencia, proceso en el cual las islas se juntan unas con otras en un intento de reducir su área superficial. Esta tendencia a formar islas más grandes es llamada aglomeración y se activa aumentando la movilidad de las especies adsorbidas.
- **Crecimiento:** Finalmente, las islas más grandes crecen juntas, dejando canales y huecos del substrato sin cubrir. La estructura de la película en esta etapa cambia del tipo de islas discontinuas al tipo de una red porosa. Se forma una película continua cuando se llenan los canales y huecos. Durante el crecimiento de la película continua, especialmente en la etapa de coalescencia ocurren cambios considerables en la orientación de las islas. En la Figura 12. Se representan las etapas involucradas en el proceso CVD [54].



**Figura 12. Etapas fundamentales involucradas en el proceso CVD de una molécula metal-orgánica.**



Las reacciones químicas también se pueden llevar a cabo en la fase gas dependiendo de la reactividad de las especies participantes y del régimen de presión.

Estas reacciones homogéneas son indeseables y producen la nucleación de partículas que pueden contener impurezas, defectos, pérdida de selectividad o adhesión pobre.

Para minimizar las reacciones en fase gaseosa se disminuye la presión de operación y se modifica la distribución de los gases en el reactor. Una vez que los reactantes alcanzan la superficie se quimisorben y ocurre la reacción química formando un depósito y productos volátiles. Estos últimos se desorben de la superficie y se difunden a través de la capa límite al fluido global, y se expulsan de la cámara de reacción. Las velocidades de estas etapas individuales son importantes y la más lenta determina la velocidad total de depósito [54].

La velocidad de transporte de la fase gaseosa y la velocidad de reacción en la superficie son importantes en el proceso CVD y cualquiera puede ser la velocidad controlante. Si la temperatura de la superficie del sustrato está a un valor elevado, la reacción procederá más rápido que el transporte de los reactantes al sustrato. Este es un proceso en el cual controla el transporte de masa. Si el transporte de los reactantes es suficientemente rápido, entonces la velocidad de depósito estará limitada por la velocidad a la cual los reactantes se alimentan al reactor. En este caso será un proceso de depósito limitado por la alimentación de los gases.

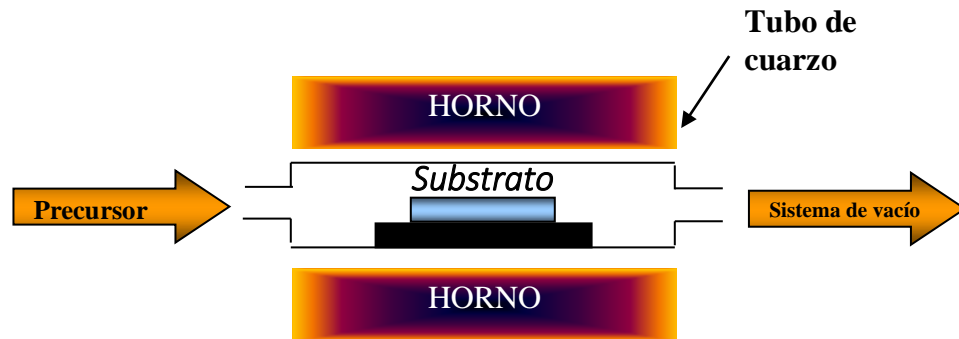
En ambos casos, cuando se controla el transporte de masa y la alimentación de los gases, la velocidad de depósito es independiente de la temperatura. Por otra parte, si el proceso está limitado por la reacción, entonces la velocidad se incrementa exponencialmente con la temperatura, tal como lo expresa la ecuación de Arrhenius [54].

### **1.2.10.2 Reactor de paredes calientes**

El crecimiento de películas delgadas por CVD se lleva a cabo en un reactor que consta de manera simple de una cámara de reacción en la cual se encuentra el sustrato conectado a un sistema de alimentación de gases o vapores y a un sistema de

extracción de gases. La cámara de reacción puede ser de cuarzo o de acero inoxidable con ventanas de cuarzo [54].

En los reactores de paredes calientes, la temperatura del sustrato es comparable con la temperatura del reactor. Estos reactores por lo general tienen forma tubular y el calentamiento se lleva a cabo mediante un horno de resistencias eléctricas que rodea al reactor. En este caso el depósito también se presenta en las paredes del reactor, sin embargo, son muy utilizados debido a la facilidad de diseño y a que se pueden depositar un gran número de muestras simultáneamente cuando se tiene una zona de temperatura amplia y homogénea, figura 13 [54].



*Figura 13. Esquema del reactor CVD de paredes calientes.*

### 1.2.10.3 Tipos de precursores.

El precursor es la sustancia o reactivo químico, orgánico o inorgánico que proporciona el material a depositar. Los precursores utilizados en CVD se pueden clasificar en tres categorías: precursores inorgánicos, los cuales no contienen carbono; precursores metal-orgánicos, los cuales contienen ligas orgánicas, pero no tienen enlaces metal-carbono; y precursores organometálicos los cuales tienen ligandos orgánicos y enlaces metal-carbono. Los precursores inorgánicos no producen partículas puras a



temperaturas inferiores a  $600^{\circ}\text{C}$  y requieren la presencia de agentes reductores. Por otra parte, los precursores metal-orgánicos y organometálicos tienen presiones de vapor mayores y se descomponen térmicamente a temperaturas bajas. Sin embargo,

estos últimos tienen la desventaja de que los depósitos se contaminan de carbono y oxígeno y requieran un agente oxidante o reductor para producir depósitos puros.

Existen tres maneras de descomponer el compuesto metálico volátil (precursor): reducción, descomposición térmica y desplazamiento. En la reducción se utiliza un gas reductor como el hidrógeno el cual reacciona con el precursor durante o después de depositar sobre el sustrato. El hidrógeno reacciona con la parte no metálica del precursor para dar lugar a un gas orgánico y al metal sobre el sustrato. En la descomposición térmica el sustrato se calienta y el precursor reacciona para formar el metal y un compuesto no metálico que abandona el sustrato. En el desplazamiento, un material presente en la superficie del sustrato intercambia con el metal a ser depositado.

En cada una de estas técnicas la pureza del metal depositado se puede afectar por otros componentes del precursor o por cualquier contaminante presente en el sistema.

El uso de compuestos metal-orgánicos tiene las siguientes ventajas [54]:

- Altas velocidades de crecimiento del depósito.
- Fácil control del proceso.
- Purezas mayores que los otros compuestos volátiles.
- Se descomponen a temperaturas relativamente bajas.

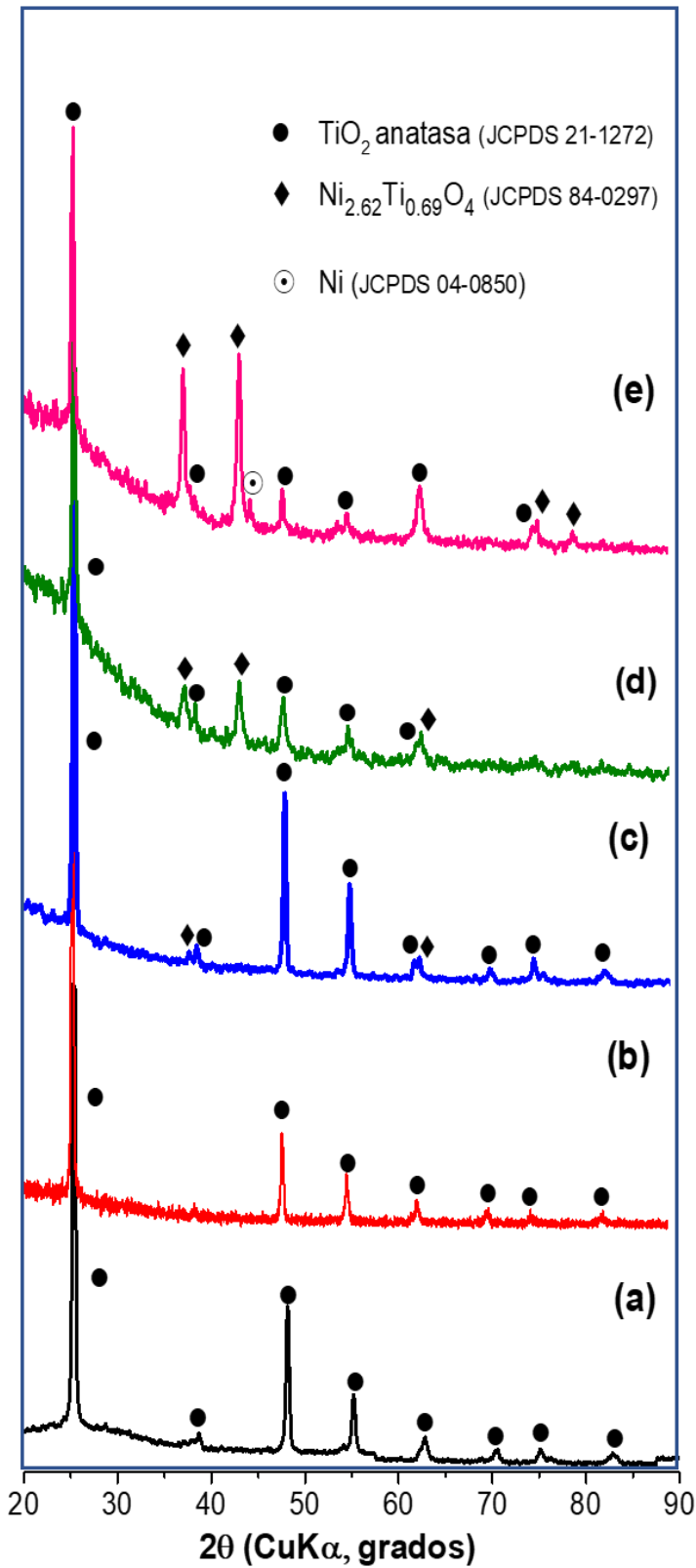
### III. Análisis y discusión de resultados

En esta sección se presentan los resultados de DRX, MEB-EDS, espectroscopia UV-vis y la evaluación del desempeño de las películas base  $\text{TiO}_2$  en la degradación del colorante verde de malaquita base carbinol.

#### 3.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 16 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas de  $\text{TiO}_2$  y las modificadas con Ni en diferentes cantidades en por ciento peso. A las condiciones de depósito de las películas base  $\text{TiO}_2$ , es factible la formación de la fase anatasa, de acuerdo con el diagrama de fase P vs. T del  $\text{TiO}_2$  [61], lo cual es consistente con lo observado en la Figura 2a, (JCPDS 21-1272). La fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  presenta un sistema cristalino tetragonal centrado en el cuerpo cuyos parámetros de red son:  $a=b=3.785 \text{ \AA}$  y  $c=9.513 \text{ \AA}$  y todos sus ángulos de  $90^\circ$ . Las posiciones angulares  $2\theta$  y los índices de Miller de los planos correspondientes a dichas posiciones se presentan en la Tabla 1. Se puede afirmar que las películas de  $\text{TiO}_2$  sin modificar, están constituidas únicamente por la fase anatasa del dióxido de titanio y no hay evidencia de otra fase que pueda ser atribuida al  $\text{TiO}_2$ . En el intervalo  $2\theta = 20 - 35^\circ$  se observa el fondo característico del sustrato de vidrio, el cual es un material amorfo.

Los difractogramas de las películas modificadas con níquel, presentan además de los picos correspondientes a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , otras reflexiones que pueden ser atribuidas al óxido de titanio y níquel ( $\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$ ) de acuerdo con la JCPDS 84-0297 (Tabla 5). La aparición de estas reflexiones puede apreciarse claramente en contenidos de Ni mayores de 5% peso, debido posiblemente al límite de detección de la técnica de DRX. Cuando el contenido de Ni se incrementa a 10 y 15% en peso, se puede observar claramente que la película está constituida por dos fases; el  $\text{TiO}_2$  fase anatasa y el  $\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$ . No hay evidencia suficiente de la existencia de Ni en estado reducido, sin embargo, la película modificada con 15% peso de Ni, presenta una reflexión en  $2\theta = 44.54^\circ$  que posiblemente corresponda al  $\text{Ni}^0$  (JCPDS 04-0850), no hay otras reflexiones que lo sustenten.



**Tabla 5.** Posición angular e indexación de las reflexiones obtenidas mediante DRX para cada una de las películas base  $\text{TiO}_2$ .

Película	$2\theta$ (Grados)	(h k l)	Asignación
$\text{TiO}_2$	25.36	(1 0 1)	Anatasa
	38.66	(1 1 2)	
	48.16	(2 0 0)	
	55.20	(2 1 1)	
	62.79	(2 0 4)	
	70.43	(2 2 0)	
	75.16	(2 1 5)	
82.89	(2 2 4)		
$\text{TiO}_2$ /1% peso Ni	25.37	(1 0 1)	Anatasa
	48.04	(2 0 0)	
	55.05	(2 1 1)	
	62.81	(2 0 4)	
	70.32	(2 2 0)	
	75.16	(2 1 5)	
	82.82	(2 2 4)	
$\text{TiO}_2$ /5% peso Ni	25.32	(1 0 1)	Anatasa
	37.71	(2 2 2)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	38.64	(1 1 2)	Anatasa
	48.14	(2 0 0)	Anatasa
	55.16	(2 1 1)	Anatasa
	62.14	(2 1 3)	Anatasa
	62.74	(4 4 0)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	70.37	(2 2 0)	Anatasa
	75.12	(2 1 5)	Anatasa
	82.84	(2 2 4)	Anatasa
$\text{TiO}_2$ /10% peso Ni	25.36	(1 0 1)	Anatasa
	37.30	(2 2 2)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	38.55	(1 1 2)	Anatasa
	43.27	(4 0 0)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	48.05	(2 0 0)	Anatasa
	55.18	(2 1 1)	Anatasa
	62.65	(2 1 3)	Anatasa
	63.17	(4 4 0)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
$\text{TiO}_2$ /15% peso Ni	25.29	(1 0 1)	Anatasa
	37.31	(2 2 2)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	37.94	(0 0 4)	Anatasa
	43.38	(4 0 0)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	44.54	(1 1 1)	Ni
	48.15	(2 0 0)	Anatasa
	55.05	(2 1 1)	Anatasa
	62.93	(4 4 0)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
	75.15	(2 1 5)	Anatasa
	75.68	(6 2 2)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$
79.48	(4 4 4)	$\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$	

Figura 16. Difractogramas de las películas sintetizadas por CVD, (a)  $\text{TiO}_2$  sin modificar (b)  $\text{TiO}_2$  - 1% peso Ni, (c) 5% peso Ni, (d) 10% peso níquel (e) 15% peso Ni.

De acuerdo con estudios previos, a las condiciones de depósito de las películas obtenidas en el presente trabajo, es posible favorecer las reacciones heterogéneas [62]. No obstante, bajo estas condiciones es más factible la obtención del  $\text{Ni}^{2+}$  que el Ni en estado reducido, ya que presenta mayor estabilidad en un amplio intervalo de presión y temperatura (250 – 700 °C y 1 – 500 Torr), por lo que, a las condiciones de depósito de las películas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con Ni, es factible termodinámicamente la obtención de Ni en estado oxidado. La fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  se mantiene aún con la adición de Ni, esto se ha atribuido a que el  $\text{Ni}^{2+}$  tiene un radio iónico (0.72 nm), muy similar al  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 nm), por lo que iones de  $\text{Ni}^{2+}$  reemplazan cierta porción de iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  [63-64]. I. Ganesh y colaboradores, propusieron que una parte de iones  $\text{Ti}^{4+}$  son reemplazados por  $\text{Ni}^{2+}$ , o bien ocupan posiciones intersticiales en la red del  $\text{TiO}_2$  [65]. Además, plantean la posibilidad de que la adición del dopante estabiliza la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y contribuye a evitar la aglomeración de las partículas lo cual debe ser corroborado mediante MEB.

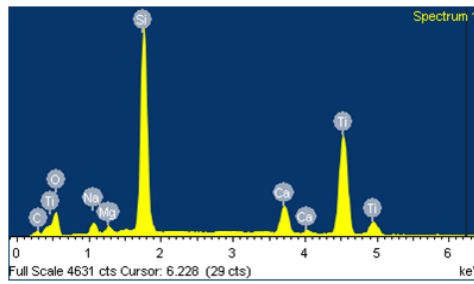
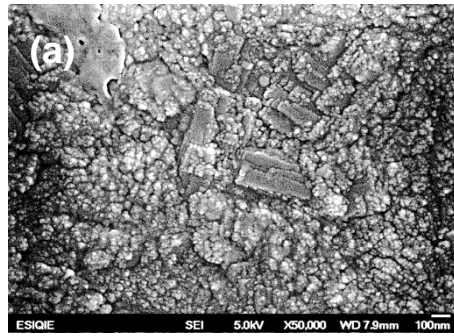
### **3.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (MEB).**

La morfología superficial y el análisis químico cualitativo y semi cuantitativo de las películas base  $\text{TiO}_2$  se estudiaron mediante MEB y EDS.

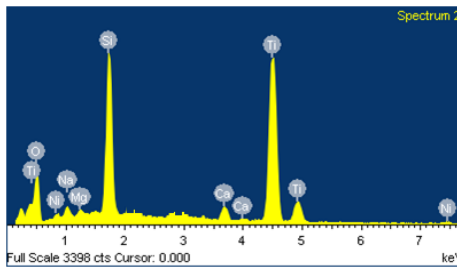
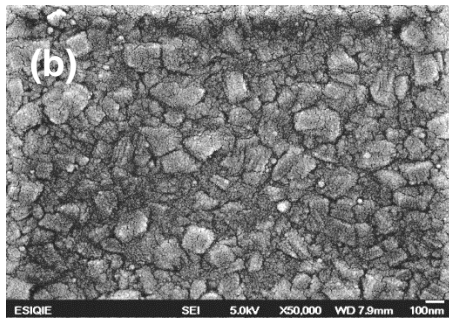
Todas las micrografías fueron obtenidas con electrones secundarios, lo que permitió conocer la morfología de la superficie de cada película, primero se analizaron las obtenidas sin ser modificadas por la adición de elementos y/o compuestos adicionales y posteriormente se analiza el cambio en la morfología al adicionar acetilacetonato de níquel durante la síntesis.

Las micrografías de la Figura 17 permiten observar que las películas sintetizadas por CVD, modificadas o no, están conformadas por aglomerados con tamaño menor a 100 nm, excepto la película con mayor contenido de Ni (15% peso). Para el inciso (a) se puede apreciar que estos aglomerados están formados por pequeñas estructuras con morfología semi esférica y arreglo irregular, en algunas zonas se puede observar un crecimiento cristalino con estructuras tipo barra de aproximadamente 300 nm de largo y 100 nm de ancho. En los incisos (b-c), estas estructuras tipo barra desaparecen con la incorporación de Ni, no obstante se pueden observar los límites de los granos aglomerados constituidos por pequeños dominios de menor tamaño.

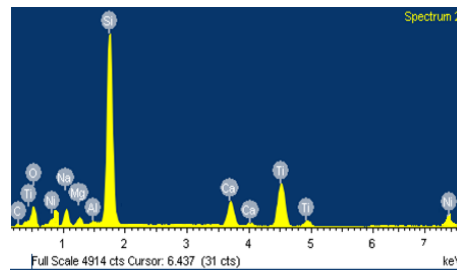
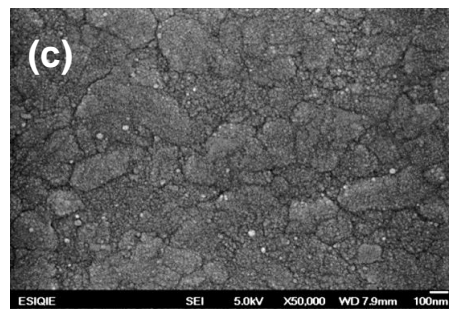




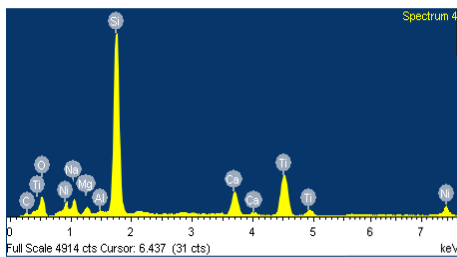
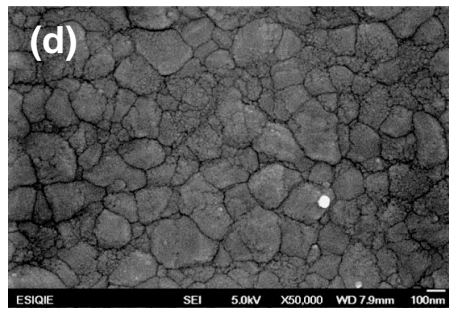
Element	Weight%	Atomic%
C K	9.06	17.06
O K	31.45	44.45
Na K	2.74	2.69
Mg K	1.01	0.94
Si K	24.25	19.53
Ca K	5.00	2.82
Ti K	28.49	14.50
Totals	100.00	



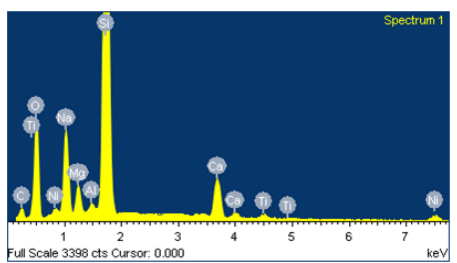
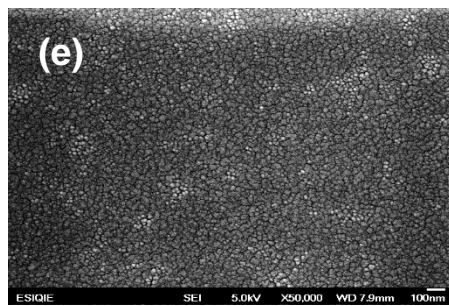
Element	Weight%	Atomic%
O K	35.24	57.64
Na K	1.48	1.69
Mg K	0.61	0.66
Si K	14.80	13.79
Ca K	2.29	1.49
Ti K	31.00	21.03
Ni K	1.58	0.70
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C K	11.29	18.79
O K	34.67	43.32
Na K	7.63	6.64
Mg K	2.15	1.77
Si K	31.55	21.30
Ca K	6.19	3.09
Ti K	10.93	5.39
Ni K	4.19	2.41
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	33.04	49.98
Na K	4.61	4.85
Mg K	1.73	1.72
Si K	33.65	29.00
C K	17.23	20.32
Ca K	5.66	3.42
Ti K	8.45	6.54
Ni K	13.21	7.65
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C K	11.71	19.37
O K	34.32	42.63
Na K	7.72	6.67
Mg K	2.24	1.83
Si K	36.67	25.94
Ca K	6.32	3.13
Ti K	3.02	0.93
Ni K	18.98	12.43
Totals	100.00	

Figura 17. Micrografías de MEB y su respectivo espectro EDS de las películas: a)  $\text{TiO}_2$  anatasa, b)  $\text{TiO}_2$  - 1% peso níquel, c)  $\text{TiO}_2$  - 5% peso níquel, d)  $\text{TiO}_2$  - 10% peso níquel, e)  $\text{TiO}_2$  - 15% peso níquel.

Cuando el contenido de Ni se incrementa hasta 15% peso, ya no se observan los aglomerados y se puede apreciar una película conformada por pequeñas partículas de tamaño menor a 50 nm.

De manera general, el grado de aglomeración de las partículas disminuye con la adición de Ni. Otros estudios han reportado diferentes elementos de dopaje como el Eu, su incorporación en la red del  $\text{TiO}_2$  ocasiona que el tamaño de partícula promedio del  $\text{TiO}_2$  disminuya casi exponencialmente con el incremento en la concentración, sugiriendo que la incorporación de iones Eu suprime el crecimiento de los cristales de  $\text{TiO}_2$  [66]. Para verificar la presencia de Ni en las películas base  $\text{TiO}_2$  se realizó el análisis cuantitativo mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 5 y la Figura 17 (a). Los espectros EDS de las películas confirman la presencia de tres componentes de interés, el Ti, O y Ni. Pueden observarse, además, otros picos de mayor intensidad atribuidos a los componentes del substrato de vidrio y al carbono que también se deposita en la superficie de las películas debido a la descomposición del precursor metal-orgánico. Se puede apreciar una disminución gradual de la cantidad de Ti en las películas a medida que se incrementa el contenido nominal de Ni en las mismas, esto sugiere que es posible que el  $\text{Ti}^{4+}$  haya sustituido parcialmente al  $\text{Ni}^{2+}$  en la red del  $\text{TiO}_2$ .

### **3.3 Caracterización óptica de las películas base $\text{TiO}_2$ para la determinación de la energía de banda prohibida mediante espectroscopia Ultravioleta visible (UV-Vis).**

En la Figura 18 se presentan los espectros de transmitancia UV-Vis medidos en el intervalo de 300 a 1100 nm, de las películas base  $\text{TiO}_2$ . La película de  $\text{TiO}_2$  anatasa presenta una transmitancia promedio en el intervalo visible alrededor del 70%, no obstante, la adición de Ni, provoca una variación en su transparencia. Para las películas con 1 y 5% peso de Ni la transmitancia aumenta ligeramente hasta 85% y 90%, respectivamente. Mientras que las películas modificadas con 10 y 15% de Ni presentan una notable disminución en la transmitancia de 60% y 70%, respectivamente. Para estas últimas, es evidente que la absorción de las películas aumenta cuando se incrementa la cantidad de Ni, esto puede atribuirse a la presencia de una segunda fase, en este caso el  $\text{Ni}_{2.62}\text{Ti}_{0.69}\text{O}_4$ . Adicionalmente,

la adición del precursor de Ni en mayor cantidad, origina que la cantidad de carbono presente en el reactor aumenta debido a la descomposición del acetilacetato.

El efecto de la absorción con el aumento del espesor de la película reduce la amplitud de máximos sucesivos en las curvas de reflectancia y transmitancia y los desplaza en la dirección de grosores más pequeños en comparación con la película transparente.

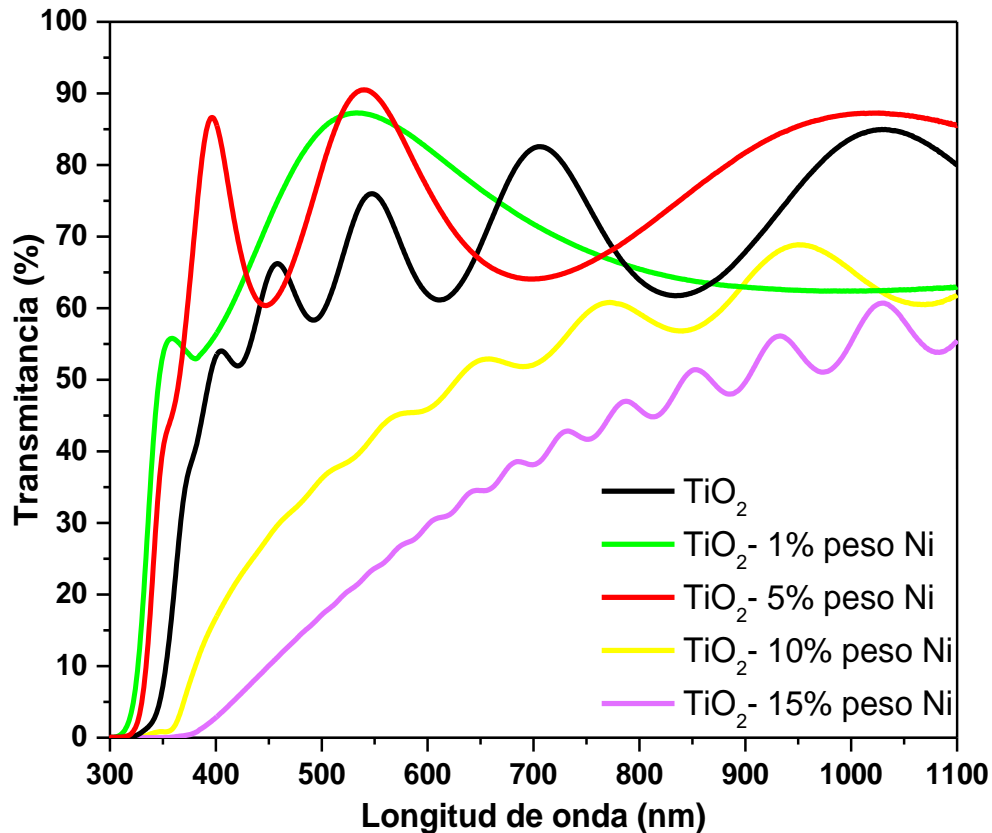


Figura 18. Transmitancia de las películas base  $\text{TiO}_2$  medidas en el intervalo de 300 a 1100 nm.

De los gráficos de transmitancia es posible obtener el espesor de las películas en función de los índices de refracción de la película y el substrato, los cuales permiten mediante la función de Kubelka-Munk determinar la energía de banda prohibida de las películas base  $\text{TiO}_2$ . Los resultados de la aplicación del modelo de Kubelka-Munk a partir de las mediciones de transmitancia se presentan en la Figura 19. Las películas base  $\text{TiO}_2$ , presentaron una disminución en el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), a medida que se incrementa el contenido de Ni en las mismas, como lo muestran los gráficos *Energía del fotón incidente vs.  $h\nu[F(R)]^{1/2}$* . Lo anterior sugiere que tendrían una mejor actividad en el intervalo de la luz visible del espectro electromagnético. El valor mínimo obtenido en la energía de banda

prohibida corresponde a la película de  $\text{TiO}_2$  modificada con 15% peso Ni, la cual de acuerdo con las micrografías de MEB presentan una morfología más regular y con menos aglomeraciones, lo cual podría beneficiar la actividad fotocatalítica de las mismas durante la reacción con luz solar simulada.

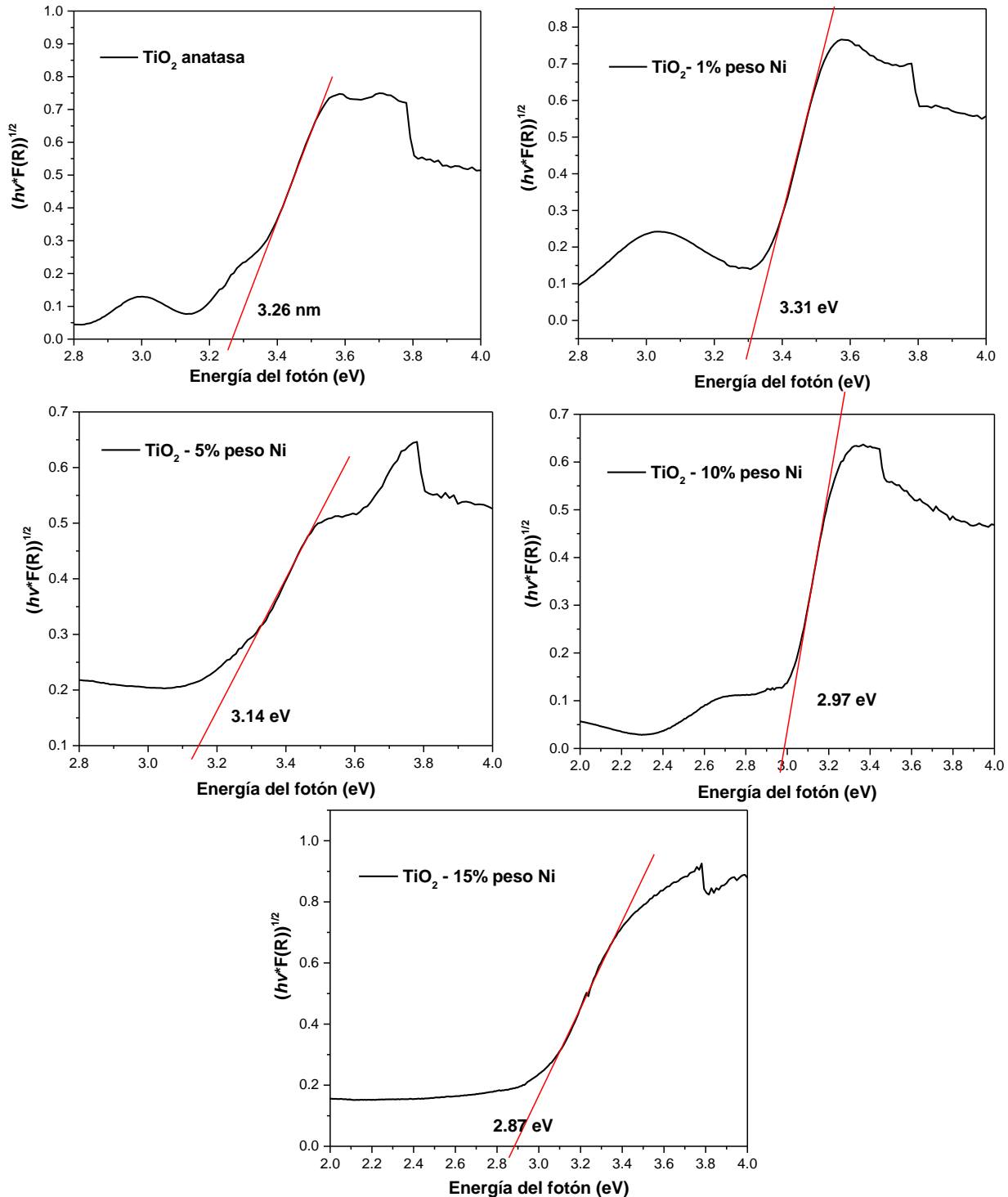


Figura 19. Energía del fotón incidente vs.  $h\nu[F(R)]^{1/2}$  de las películas base  $\text{TiO}_2$ .

### 3.4 Evaluación del desempeño fotocatalítico del colorante verde de malaquita base carbinol.

Las películas base  $\text{TiO}_2$  se evaluaron en la degradación del colorante verde de malaquita base carbinol con una concentración 0.0034 g/L ( $10 \mu\text{mol/L}$ ) en agua destilada. Previo a la evaluación de la degradación se realizó una curva de calibración con la solución de verde de malaquita para relacionar la absorbancia con la concentración respectiva de cada solución (Figura 20).

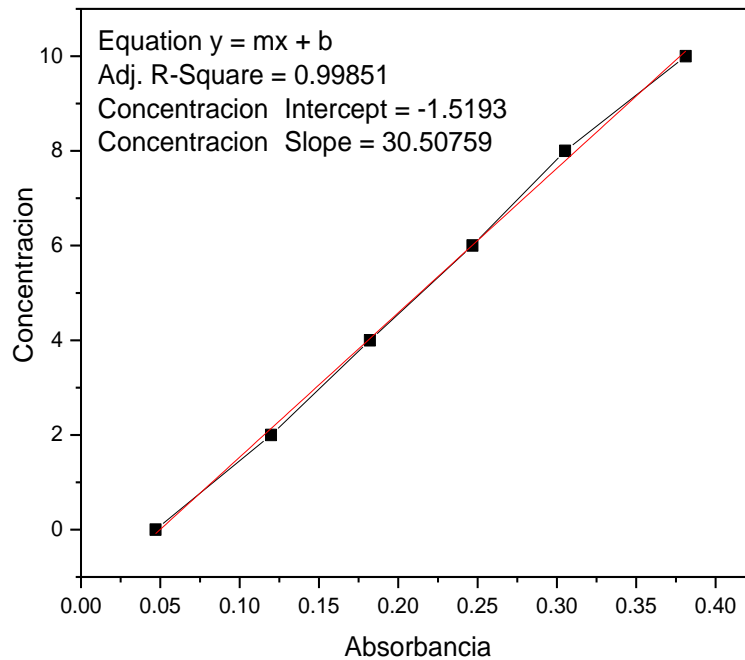


Figura 20. Curva de calibración de la solución de verde de malaquita

Donde  $y$  = concentración en  $\mu\text{mol/L}$  ( $C$ );  $x$  = absorbancia ( $A$ );  $m = 30.507$ ;  $b = 1.519$

Por lo tanto;

$$C = 30.507 A - 1.519$$

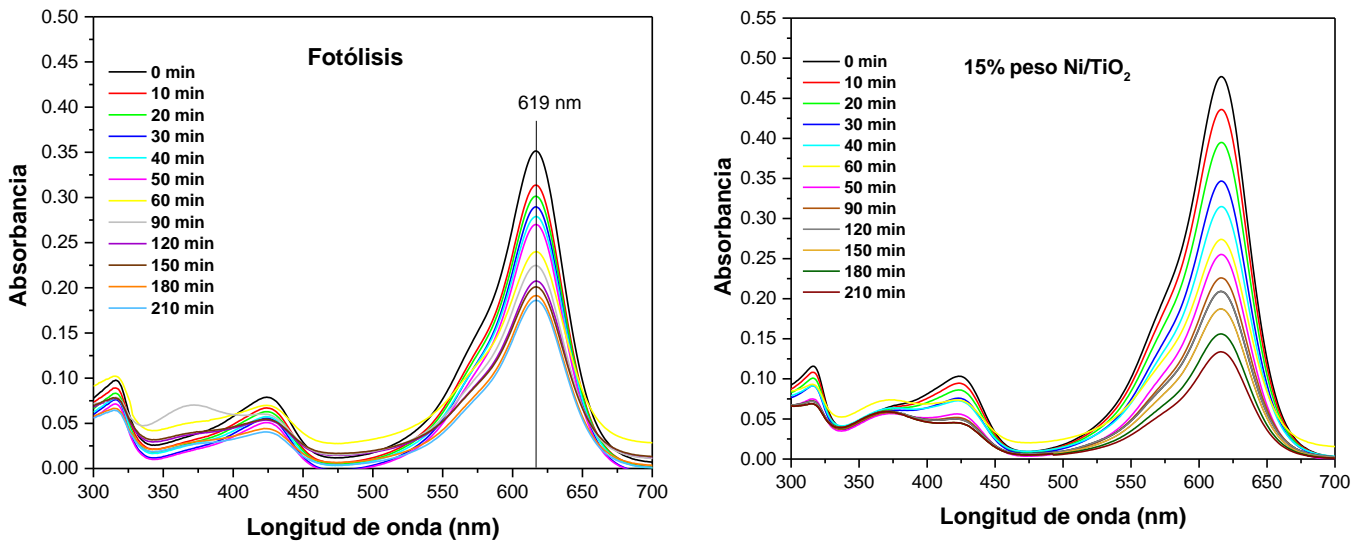
y el porcentaje de degradación se obtiene mediante:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Por ejemplo, para la reacción con la película de  $\text{TiO}_2$  sin modificar se tiene:

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración	Degradación (%)
0	0.3838	10.18951	0
10	0.35849	9.41737	7.57786
20	0.34057	8.87067	12.94314
30	0.32144	8.28706	18.6707
40	0.30849	7.89199	22.54795
50	0.28765	7.25621	28.78749
60	0.27806	6.96364	31.65875
90	0.2567	6.312	38.05397
120	0.24303	5.89496	42.1468
150	0.23107	5.53009	45.72764
180	0.22191	5.25064	48.47016
210	0.21846	5.14539	49.5031

En la Figura 21 se presenta la absorbancia obtenida en función de la longitud de onda para la reacción no catalizada (fotólisis) y catalizada mediante la película de  $\text{TiO}_2$  modificada con 15% peso Ni. La banda de absorción en 619 nm característica del verde malaquita, permite apreciar claramente la disminución en su intensidad en función del tiempo de reacción utilizando luz solar simulada.



**Figura 21. Espectros de absorción UV-Vis de las películas base  $\text{TiO}_2$  a diferentes tiempos de reacción utilizando luz solar simulada.**

Para la película de  $\text{TiO}_2$  – 15% peso Ni esta disminución en la absorbancia es más marcada que en la fotólisis, por lo tanto, la concentración de la solución de verde disminuirá del mismo modo, alcanzando una mayor degradación.

En la Figura 22 se presenta el gráfico de degradación del colorante verde de malaquita base carbinol para las películas base  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo de reacción. La fotólisis alcanza hasta un 21% de degradación atribuido al efecto de la radiación mediante el simulador solar. Es evidente la disminución de la concentración cuando se incorpora la película base  $\text{TiO}_2$ , La película de  $\text{TiO}_2$  sin modificar promueve la disminución en la concentración del colorante de alrededor del 50%, mientras que con las películas modificadas con Ni se observa un incremento en la degradación del 55%, 61%, 64% y 77% para 1%, 5%, 10% y 15% peso de Ni, respectivamente. El máximo de degradación alcanzado corresponde a la película con mayor contenido de Ni, el cual presentó un incremento en la degradación en relación con la fotólisis del 262%.

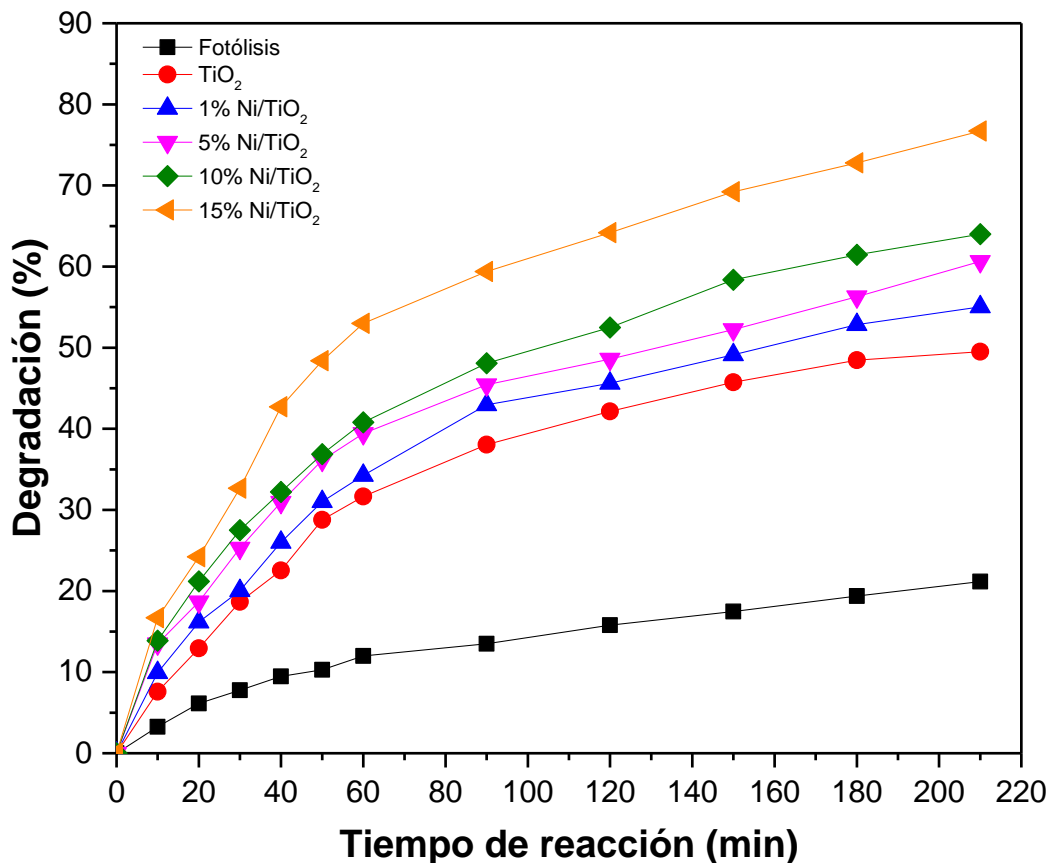


Figura 22. Degradación de las películas base  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo de reacción.

## Conclusiones

- Mediante la técnica MOCVD se sintetizaron películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  modificadas con Ni con adecuada adherencia al sustrato y uniformidad.
- Las películas base  $\text{TiO}_2$  presentan un arreglo cristalino constituido por dos fases; anatasa y  $\text{Ti}_{2.62}\text{Ni}_{0.69}\text{O}_4$ . La incorporación de Ni estabiliza en cierta medida a la fase anatasa, la cual es detectable en contenidos de Ni de hasta 15% peso.
- La morfología de la película de  $\text{TiO}_2$  sin modificar está constituida por aglomerados de tamaño menor a 100 nm. La adición de Ni, disminuye gradualmente la aglomeración de las partículas y su tamaño.
- La transmitancia de las películas disminuye cuando se introduce Ni en las películas, es decir la absorción de luz de las películas aumenta debido a la presencia de una segunda fase ( $\text{Ti}_{2.62}\text{Ni}_{0.69}\text{O}_4$ ).
- Las películas de  $\text{TiO}_2$ , 1%, 5%, 10% y 15% peso Ni, presentan una energía de banda prohibida de 3.26, 3.31, 3.14, 2.97 y 2.87 eV, respectivamente.
- La degradación de la solución de verde de malaquita se ve favorecida por el incremento en el contenido de Ni, lo cual es atribuido a la disminución en la energía de banda prohibida.



## REFERENCIAS

- [1] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A Review 2013 American Chemical Society, 2013, 52, 3581-3599
- [2] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S. A. Khan Leghari, S. Sajjad, Development of modified N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with metals, nonmetals, and metal oxides. *Energy Environ. Sci.* 3, (2010), 715–726.
- [3] Z. Yu, S. Chuang, The effect of Pt on the photocatalytic degradation pathway of methylene blue over TiO<sub>2</sub> under ambient conditions. *Appl. Catal. B* 83, (2008), 277–285.
- [4] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, (2013), 3581–3599.
- [5] C. Reyes, J. Fernandez, J. Freer, M. A. Mondaca, C. Zaror, S. Malato, H. Mansilla, H. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* 184, (2006), 141–146.
- [6] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Photocatalytic decomposition of Bisphenol A in water using composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheets prepared by a papermaking technique, *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003), 1048–1051.
- [7] G. Waldner, M. Pourmodjib, R. Bauer, M. Neumann-Spallart, Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes. *Chemosphere* 50, (2003) 989–998.
- [8] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Photo-electrocatalytic technologies for environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. A* 238, (2012), 41–52.
- [9] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169–189.
- [10] U. Ibrahim Gaya, A. Halim Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 9, (2008), 1–12
- [11] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Yu Horiuchi, M. Anpo, and Detlef W. Bahnemann. Understanding, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Material. *Chemical Reviews* 114, (2014), p.p. 9919 – 9986.

- [12] H. Jiuan Lin, Tien-Syh Yang, Chi-Shiung Hsi, Moo-Chin Wang, Kuen-Chan lee, Optical and photocatalytic properties of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by a sol-gel spin coating. ScienceDirect, Ceramics International 40 (2014) 10633-10640
- [13] K.L. Choy, Chemical vapour deposition of coating, Progress in Materials Science 48 (2003) 57-170
- [14] N. Rausch y E. P. Burte, Thin TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition, J. Electrochem. Soc. Vol. 140, No. 1, (1993), 145-149.
- [15] G. K. Boschloo, A. Goossens, and J. Schoonman, Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, (1997), 1311-1317.
- [16] M. Heming, B. Danielzik, J. Otto, V. Paquet, CH. Fattinger, Plasma impulse CVD deposited TiO<sub>2</sub> waveguiding films: properties and potential applications in integrated optical sensor systems, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 276 (1992), 117-123. Review, Ind. Eng. Chem. Res. 52, (2013), 3581–3599.
- [17] Z. Ding, X. Hu, G. Q. Lu, P. L. Yue, P. F. Greenfield, Novel Silica Gel Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Synthesized by CVD Method, Langmuir 16 (2000), 6216-6222.
- [18] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition, J. Hazardous Materials B73, (2000), 199–206.
- [19] K. L. Siefert and G. L. Griffin, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO<sub>2</sub> from Titanium Tetraisopropoxide, J. Electrochem, J. Electrochem, Soc., Vol. 137, No. 3, March 1990, p.p. 814 - 818
- [20] H. Sun, Ch. Wang, S. Pang, X. Li, Y. Tao, H. Tang, M. Liu, Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure, Journal of Non-Crystalline Solids 354, (2008) 1440–1443.
- [21] P. Hajkova, P. Spatenka, J. Krumeich, P. Exnar, A. Kolouch, J. Matousek, The Influence of Surface Treatment on Photocatalytic Activity of PE CVD TiO<sub>2</sub> Thin Films, Plasma Process. Polym. 6, (2009), S735–S740.
- [22] O. J. Jung, S. H. Kim, J. E. Jo, C. H. Hwang, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol using TiO<sub>2</sub> thin films prepared by chemical vapor deposition and ion sputtering, Environ. Eng. Res, Vol. 7, No. 4, (2002), 227-237.



- [23] S. Sathasivam, D. S. Bhachu, Y. Lu, N. Chadwick, S. A. Althabaiti, A. O. Alyoubi, S. N. Basahel, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, Tungsten Doped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Photocatalytic and Optoelectrical Properties via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition, *Nature Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep1095, (2015), 1-10.
- [24] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Photocatalytic decomposition of Bisphenol A in water using composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheets prepared by a papermaking technique, *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003), 1048–1051.
- [25] S.I. Shah, W. Li, C. P. Huang, O. Jung, C. Ni, Study of Nd<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> dopant effect on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99 (2), (2002), 6482–6486.
- [26] D. Robert, Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous applications photocatalysis. *Catalysis Today* 122, (2007), 20–26
- [27] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 32, (2004), 33–177.
- [28] M. Dhayal, R. Kapoor, Pavana Goury Sistla, Ravi Ranjan Pandey, Satabisha Kar, Krishan Kumar Saini, Gopal Pande, Strategies to prepare TiO<sub>2</sub> thin films, doped with transition metal ions, that exhibit specific physicochemical properties to support osteoblast cell adhesion and proliferation, *Materials Science and Engineering C* 37 (2014) 99-107
- [29] A. Hajjaji, M. Amlouk, M. Gaidi, B. Bessais, M. Ali Khakani, Chromium Doped TiO<sub>2</sub> Sputtered Thin Films. *Springer Briefs in Manufacturing and Surface Engineering*, (2015) p.p 2 – 5
- [30] M. K. Seery, R. George, P. Floris, S. C. Pillai, Silver-doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 189, (20072), pp. 58–263.
- [31] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238, (1972), pp. 37–38.
- [32] A. Wu Xu. Yuan Gao and Han-Qin Liu, The preparation, characterization, and Their photocatalytic Activities of rare-earth-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Catalysis* 207, 151-157 (2002).
- [33] K. Wilke, H.D. Breuer, The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 121 (1999) 49-53.



- [34] Jing Zhang, Qian Xu, Zhaochi Feng, Meijun Li, and Can Li, Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, *Angew. Chem.* 2008, 120, 1790 –1793
- [35] J. Guo Yu, H. Gen Yu, B. Cheng, Xiu-Jian Zhao, J. C. Yu, W. Kei Ho, The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition, *J phys, Chem*, (2003), 107 p.p. 13871 – 13879.
- [36] Priti Bansala\*, Navneet Bhullarb, Dhiraj Sud, Studies on photodegradation of malachite green using TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalyst, *Desalination and Water Treatment* 12, (2009) 108–113
- [37] Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dyes with TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Composite *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, Volume 3, Number 1, 2008
- [38] Hao Zou a,b, Mianxin Song a,b,\* , Facheng Yi b, Liang Bian c, Pan Liu a,b, Shuai Zhang, Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methyl Orange using carbon and lanthanum co-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite, *Journal of Alloys and Compounds*, (2016), pp.1-14.
- [39] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, (2013), pp. 3581–3599.
- [40] Y. Yalcin, M. Kiliç, Z. Cinar, Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Appl. Catal., B* 99, (2010), 469–477.
- [41] S. Kment, H. Kmentova, P. Kluson, J. Krysa, Z. Hubicka, V. Cirkva, I. Gregora, O. Solcova, L. Jastrabik, Notes on the photoinduced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films, *J. Colloid Interface Sci.* 348, (2010), pp. 198–205.
- [42] C. Fan, P. Xue, Y. Sun, Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> doped with cerium and its photocatalytic activity, *J. Rare Earth* 24, (2006), pp. 309–313.
- [43] A. M. T. Silva, C. G. Silva, G. Drazic, J. L. Faria, Ce-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of chlorophenol. *Catal. Today* 144, (2009), pp. 13-18.
- [44] H. Tian, J. Ma, K. Li, J. Li, J. Hydrothermal synthesis of S doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange. *Ceram. Int.* 35, (2009), pp. 1289–1292.

- [45] Y. Yang, H. Wang, X. Li, C. Wang, Electrospun mesoporous  $W^{6+}$  doped  $TiO_2$  thin films for efficient visible-light photocatalysis. *Mater. Lett.* 63, (2009), pp. 331-333.
- [46] M. Asilturk, F. Sayilkan, E. Arpac, Effect of  $Fe^{3+}$  ion doping to  $TiO_2$  on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A* 203, (2009), pp. 64–71.
- [47] M. K. Seery, R. George, P. Floris, S. C. Pillai, Silver-doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 189, (2007), pp. 58–263.
- [48] T. Ji, F. Yang, Y. Lv, J. Zhou, J. Sun, Synthesis and visible light photocatalytic activity of Bi-doped  $TiO_2$  nanobelts. *Mater. Lett.* 63, (2009), pp. 2044–2046.
- [49] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline  $TiO_2$ . *Appl. Catal. B*, (2007), pp. 138–144.
- [50] Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei, Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped  $TiO_2$  under low power LED visible light irradiation. *Ceram. Int.* 35, (2009), pp. 3061–3065.
- [51] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan, A simple method to prepare N doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light. *J. Hazard. Mater.* 167, (2009), pp. 413–417.
- [52] S. R. Kurtz, R. G. GORDON, Chemical Vapor Deposition of Doped  $TiO_2$  thin films, *Thin Solid Films* 147, (1987), pp. 167-176.
- [53] L. F. G Giraldo / E. A. Mejía / J. J. S. Arango, La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Artículo de revisión, *Revista Lasallista de Investigación* Vol. 1, No. 1.
- [54] C. Encarnación Gómez, Tesis de Maestria: Membranas selectivas a Hidrogeno preparadas por CVD. (2006) p.p. 7 – 20.
- [55] T. Oppenlander, Photochemical purification of water and air, *Advanced Oxidation Processes: Principal reaction mechanism, reactor concepts*, Ed. Wiley-VCH, Alemania.
- [56] D.D. Bionysiou , A.P. Khodadoust, A.M. Kern, M.T. Suidan, Baudin, J.M. Jainé, *App. Catal. B: Environ* 22 (1999) 253.

- [57] M. en C. Ing. Esaú García Ramírez, Tesis Películas Delgadas de  $\text{TiO}_2 + \text{ZnO}$  y sus Propiedades Fotocatalíticas, Enero 2011, pp 7
- [58] [Catedras.facet.unt.edu.ar/me/wpcontent/uploads/sites/62/2015/01/Clase-6-Materiales eléctricos - Teoria-de-Bandas-1.pdf](http://Catedras.facet.unt.edu.ar/me/wpcontent/uploads/sites/62/2015/01/Clase-6-Materiales_eléctricos_-_Teoria-de-Bandas-1.pdf) 108042016, 13 Marzo 2018.
- [59] L. G. V. Pineda, Deposición por rocío pirolítico (Spray Pirolisis Deposition), Boletín No 50, 1 de septiembre 2015
- [60] M. T. Ramírez Palma, R. Huirache Acuña, G. Espinosa Acosta, G. Hernández Padrón, Estado del Arte del Proceso sol-gel en México, Ciencia Ergo Sum (ARTÍCULO DE DIVULGACIÓN), (2010), pp. 183-188.
- [61] Z. G. Mei, Y. Wang, S. Shang, Z. K. Liu, First-principles study of the mechanical properties and phasestability of  $\text{TiO}_2$ , Computational Materials Science 83, (2014), pp. 114–119.
- [62] M.I. B. Bernardi, E.J. H. Lee, P.N. Lisboa-Filhoa, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela,  $\text{TiO}_2$  Thin Film Growth Using the MOCVD Method, Materials Research, Vol. 4, No. 3, (2001), pp. 223-227.
- [63] N. S. Begum, H. M. F. Ahmed, K. R. Gunashekar, “Effects of Ni doping on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by liquid phase deposition technique,” Bulletin of Materials Science, vol. 31, no. 5, (2008), pp. 747–751.
- [64] K. P. Lopes, L. S. Cavalcante, A. Z. Simoes, J. A. Varela, E. Longo, E. R. Leite,  $\text{NiTiO}_3$  powders obtained by polymeric precursor method: synthesis and characterization, Journal of Alloys and Compounds, vol. 468, no. 1-2, (2009), pp. 327–332.
- [65] I. Ganesh, A. K. Gupta, P. P. Kumar, P. S. C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Preparation and Characterization of Ni-Doped  $\text{TiO}_2$  Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications, The Scientific World Journal ID 127326, (2012), pp. 1-16.
- [66] M. Pal, U. Pal, J. M. Gracia, F. Pérez, Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of  $\text{TiO}_2:\text{Eu}$  nanophosphors, Nanoscale Research Letters 7:1, (2012), pp. 1-12.
- [67] D. E. Ribadeneira, Tesis Microscopía Electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones. Diciembre de 1998, p.p 44.



---

[68] J.E. Ramírez, Caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por RF-Sputtering sobre acero inoxidable 304, Altamira Tamaulipas, enero 2008.

## Apéndice A

### Técnicas de caracterización de películas delgadas

#### Difracción RX

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la interacción de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10<sup>-6</sup> nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$  una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la Técnicas de Caracterización. Y una profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura (figura 23) [67]:



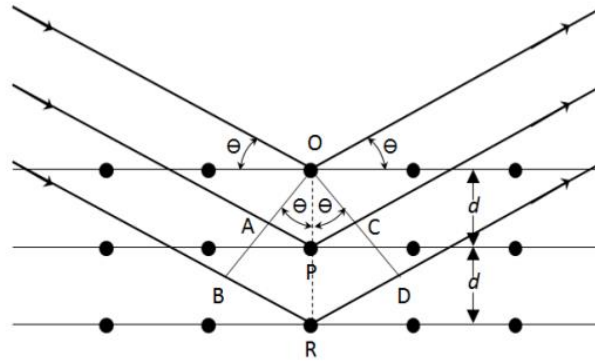


Figura 23. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Donde  $n$  es un número entero que representa el orden de la difracción y  $d$  es la distancia interplanar del cristal. En esta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación
- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [67].

Preparación de la muestra: La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera



que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

- Colocación de la muestra: Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvo alisadas, van colocadas en un porta muestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro consta de un detector móvil rayo X que para cada ángulo  $2\theta$  registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material [67].

- Interpretación de los patrones de difracción. La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia  $d$  se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción [67].

## Microscopia Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido, conocido como MEB (de sus siglas en Castellano), o más ampliamente como SEM (de sus siglas en Inglés, Scanning Electron Microscope), El SEM tiene una fuente de electrones, los lentes electromagnéticos direccionan un haz paralelo que pasará a través del campo magnético provocado por las bobinas de deflexión las que harán posible el barrido de la superficie de la muestra. El haz electrónico del SEM “barre”, línea por línea, una pequeña área de la superficie de la muestra, cada punto de la superficie de la muestra que es impactado por el haz electrónico, tanto electrones secundarios como retrodispersados. En las cercanías de la muestra, se coloca un detector para recoger dichos electrones. Estos detectores son prácticamente una pequeña pantalla fluorescente, la cual al recibir los electrones emite fotones; a su vez estos son detectados y transformados en una señal eléctrica, mediante un tubo fotomultiplicador [68].

El poder de amplificación está dado por la siguiente fórmula:

$$\text{Amplificación de SEM} = \frac{\text{longitud de una línea barrida por el haz sobre la pantalla}}{\text{Longitud de un trazo de haz sobre la muestra}}$$

Una de estas señales de gran importancia para el MEB son los electrones secundarios. Esta señal proporciona información morfológica y topográfica de buena calidad, gracias a la profundidad de campo (40  $\mu\text{m}$ ) del microscopio. Por medio de los electrones electrodispersados se puede obtener información acerca de composición química, que se obtiene por medio de la técnica de rayos-X característicos de cada elemento. Se puede llegar a determinar la cantidad y el tipo de elemento que se encuentra presente en la muestra, ya que cada átomo emite una radiación-x con cantidades únicas durante el proceso de traslación de los electrones de un orbital exterior a uno interior.

Este tipo de análisis se obtiene por medio de un detector, el cual puede ser para Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en Inglés) el cual es acoplado al MEB.



Los espectros de dispersión de energía de rayos-X, como resultado proporcionan gráficas con picos, los cuales indican de manera cualitativa el elemento presente, el nivel de energía excitado y el número de cuentas. Es decir, la altura del pico en un espectro que proporciona información correspondiente a la concentración de los elementos. Esta técnica permite realizar otro tipo de análisis como son los mapeos y el barrido en línea “line-scan”, que son de gran utilidad para el estudio de interfaces [68].

### **Espectroscopia UV-vis**

La espectroscopia UV-Vis fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicaron al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras moleculares. La técnica de espectroscopia UV-Vis es muy utilizada en el análisis cuantitativo, aunque en análisis cualitativo, en la determinación de estructuras, es superada por otras técnicas, como espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear. La región espectral correspondiente al ultravioleta y visible va desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm (también denominada UV de vacío porque el O<sub>2</sub> absorbe en esta región justo por debajo de 200 nm), UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm, (Figura 24) del espectro electromagnético. La radiación ultravioleta y visible se caracteriza por ser absorbida por electrones de valencia de moléculas y átomos, los cuales son excitados a niveles de energía superiores. La absorción de la radiación electromagnética por los electrones de valencia se encuentra, generalmente, dentro de la región ultravioleta del espectro; esto significa que, comúnmente, la materia es opaca a la radiación en alguna parte de esta región. En el caso de los electrones que participan en enlaces dobles, las frecuencias de absorción características pueden extenderse en la región visible, originando el color en bastantes sustancias orgánicas, y en casos especiales en el infrarrojo cercano. La complejidad del espectro electrónico de las moléculas se debe, en parte, a que aunado a las transiciones electrónicas ocurren simultáneamente transiciones vibracionales y rotacionales. Una transición electrónica cambia la distribución de los electrones y el núcleo vibra como respuesta al nuevo campo de fuerza [68].

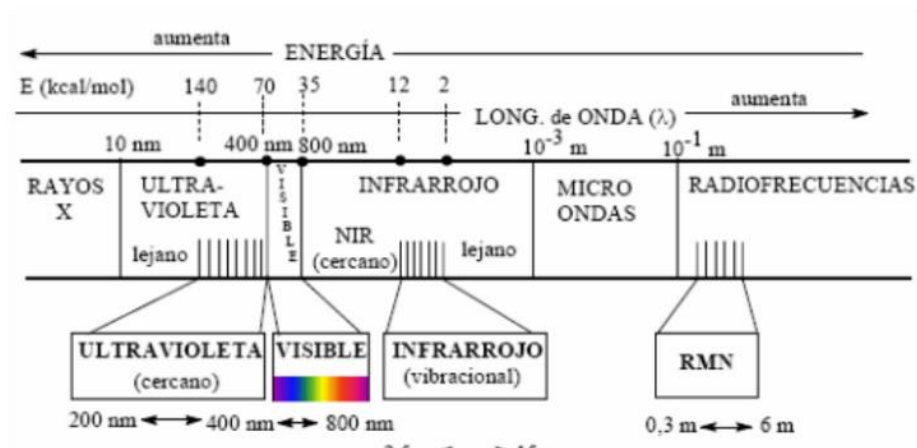
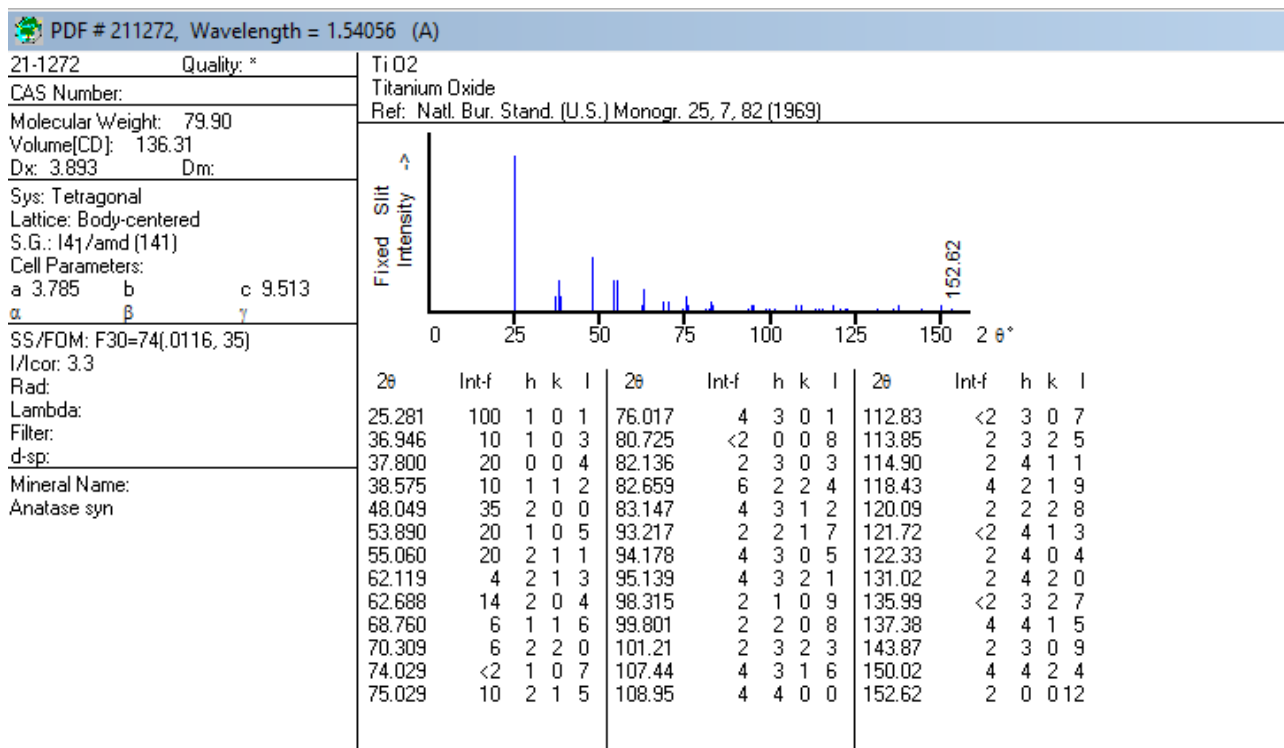


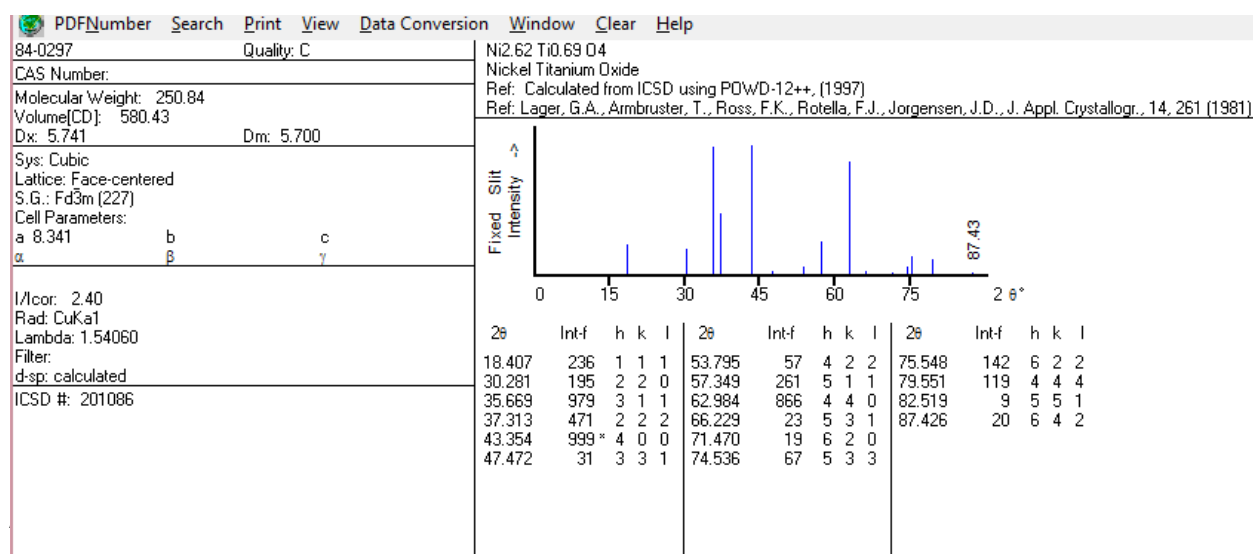
Figura 24. Espectro electromagnético.

## Apêndice B

### Carta JCPDS TiO<sub>2</sub>, fase anatasa

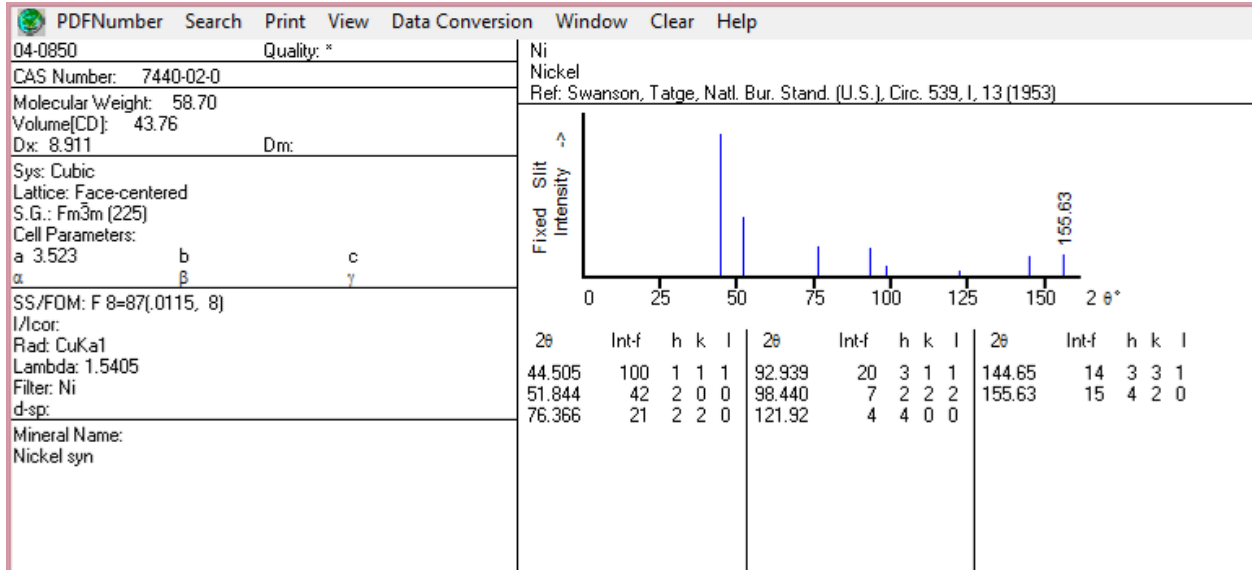


### Carta Ni<sub>2.62</sub>Ti<sub>0.69</sub>O<sub>4</sub>





## Carta Ni



### **Cálculo de la energía de banda prohibida mediante reflectancia difusa utilizando el modelo de Kubelka-Munk.**

Las leyes de la reflexión son independientes de la orientación de la superficie, sin embargo, la reflexión difusa no se calcula del mismo modo que la reflexión especular. La luz se refleja de manera difusa en superficies irregulares en diferentes direcciones. La luz reflejada de esta manera puede ser modelada a partir del método de Kubelka-Munk

A partir de las medidas de reflectancia es posible determinar la energía de banda prohibida de un material utilizando diferentes modelos, entre los cuales se encuentra el de Kubelka-Munk. El modelo de Kubelka-Munk considera un sistema Beer-Lambert (en el cual la absorbancia está directamente relacionada con la longitud de la trayectoria del haz incidente al atravesar la muestra y con las propiedades intrínsecas del material). Con el cambio de que el sistema absorbe luz y se considera únicamente el flujo de luz perpendicular a la superficie, por lo tanto, hay reflexión de la radiación. Similar al modelo de Tauc, el modelo de Kubelka-Munk utiliza el coeficiente  $d$  para determinar la energía de banda prohibida de un material opaco utilizando la siguiente ecuación:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^{1/2}}{4R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

Donde:  $k$  es el coeficiente de absortividad;  $s$  es el coeficiente de dispersión.  $R_{\infty}$  está elevado a la  $1/2$ , debido a que el material es de gap indirecto. Al realizar la gráfica ( $R_{\infty}$ ) en función de la energía del fotón ( $h\nu$ ), se puede determinar el ancho de banda prohibida del material encontrando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energía del fotón incidente [48].