



Instituto Politécnico Nacional
**Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas**

**Sección de Estudios de Posgrado e
Investigación**

**Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias en
Ingeniería Metalúrgica**

**“PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE OXIDO DE TITANIO
POR CVD Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALITICAS”**

PRESENTA

Ing. Pedro López Fajardo

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Roberto Vargas García



México, D.F.

Agosto 2007



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F., siendo las 12:00 horas del día 26 del mes de Junio del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"PREPARACION DE PELICULAS DE OXIDO DE TITANIO POR CVD Y EVALUACION DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALITICAS"

Presentada por el alumno:

<u>LOPEZ</u> Apellido paterno	<u>FAJARDO</u> materno	<u>PEDRO</u> nombre(s)						
Con registro: A			0	5	0	3	3	7

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Jorge Roberto Vargas Garcia
Director de Tesis
DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA

Lucia Tellez Jurado
DRA. LUCIA TELLEZ JURADO

Elia Guadalupe Palacios Beas
DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

Hector Javier Dorantes Rosales
DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

Ciró Falcony Guajardo
DR. CIRÓ FALCONY GUAJARDO

Javier Arturo Montes de Oca Valero
DR. JAVIER ARTURO MONTES DE OCA VALERO

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Secretaria de Investigación y Posgrado

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 5 del mes de Julio del año 2007, el que suscribe Pedro López Fajardo alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalurgia con numero de registro A050337, adscrito a La Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnica Nacional, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Jorge Roberto Vargas García y ceden los derechos del trabajo intitulado “PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE OXIDO DE TITANIO POR CVD Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS”, 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 del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: fajardo.p@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el reconocimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Pedro López Fajardo

INDICE	PAG.
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	
1.1 Procesos de oxidación avanzada (POAs)	4
1.1.1 Actividad fotocatalítica	4
1.1.2 Materiales autolimpiables	6
1.1.3 Dióxido de Titanio (TiO ₂)	7
1.1.4 Películas TiO ₂	8
1.2 Películas TiO ₂ sobre vidrio flotado	10
1.3 Ventajas del proceso CVD para el depósito de películas sobre vidrio flotado	11
CAPITULO II	
DESRROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Diagrama de bloques.	13
2.2 Diseño experimental	14
2.3 Condiciones de depósito	15
2.4 Precursor de Titanio	16
2.5 Secuencia de depósito	17
2.6 Caracterización estructural y morfológica	18
2.7 Evaluación de Propiedades Fotocatalíticas	19
2.7.1 Degradación de azul de metileno	19
2.7.2 Reducción de Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺	20
2.8 Evaluación de Propiedades Hidrofílicas	21
2.8.1 Descripción del método	21
2.8.2 Procedimiento de medición del ángulo de contacto.	21

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1	Efecto de las variables del proceso CVD en la transmitancia de luz visible de las películas TiO ₂	23
3.2	Efecto de la temperatura y la presión en la calidad cristalina de las películas TiO ₂	25
3.3	Efecto de la adición de oxígeno en la calidad cristalina de las películas TiO ₂	27
3.4	Morfología superficial de las películas TiO ₂	30
3.5	Degradación de azul de metileno sobre las películas TiO ₂	32
3.6	Reducción de Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺ sobre películas TiO ₂	34
3.7	Resumen del efecto de las variables del proceso de CVD	35
3.8	Resultados del diseño experimental	36
3.9	Ajuste de las variables CVD en base al diseño de experimentos	38
3.9.1	Comparación de la actividad fotocatalítica de las películas TiO ₂ -CVD con productos comerciales	41
3.9.2	Reducción del Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺ de TiO ₂ -CVD	45
3.10	Evaluación de las propiedades Hidrofílicas de las películas TiO ₂	46
3.11	Efecto de la temperatura en la velocidad de depósito	48
	CONCLUSIONES	50
	BIBLIOGRAFÍA	51
	APENDICE A	55
	Estudio de la resistencia a la corrosión de las películas TiO ₂	
	APENDICE B	59
	El Diseño Factorial Completo 2k	
	APENDICE C	69
	Marco Teórico	

LISTA DE FIGURAS.

- Figura 1.1 Proceso de CVD en línea de producción de vidrio flotado y listón de vidrio flotado saliendo de cámara de recocido.
- Figura 2.1 Diagrama de Bloques.
- Figura 2.2 Representación esquemática del diseño de experimentos 2³
- Figura 2.3 Diagrama de Bloques para preparar películas.
- Figura 2.4 Muestras de azul de metileno con películas TiO₂ expuestas a radiación ultravioleta.
- Figura 2.5 Equipo para evaluación de la Reducción de Cr⁶⁺ a Cr³⁺.
- Figura 2.6 Formación de gotas en superficies hidrofílicas e hidrofóbicas.
- Figura 3.1 Espectros de transmisión de luz de las muestras bajo las diferentes condiciones del diseño experimental.
- Figura 3.2 Escalón formado en las películas TiO₂ y perfil topográfico.
- Figura 3.3 Patrones DRX de películas de TiO₂ depositadas a 300 y 500°C.
- Figura 3.4 Patrones DRX de películas de TiO₂ depositadas con diferente nivel de oxígeno.
- Figura 3.5 Factor de orientación bajo diferentes contenidos de oxígeno en las películas TiO₂.
- Figura 3.6 Morfología superficial de las películas TiO₂ depositadas a 300°C.
- Figura 3.7 Morfología superficial de las películas TiO₂ depositadas a 500°C.
- Figura 3.8 Variación de la absorbancia sufrida por el Azul de Metileno en las ocho condiciones del diseño de experimentos.
- Figura 3.9 Variación de la absorbancia sufrida por la solución conteniendo Cr⁶⁺ en función del tiempo de exposición en radiación ultravioleta.
- Figura 3.10 Variación de transmisión en la películas TiO₂ en función de las variables del diseño de experimentos.
- Figura 3.11 Morfología superficial y sección transversal de las películas TiO₂ depositadas a P_{tot} = 200 torr, T_{dep} = 330°C y 30% de oxígeno en el gas de transporte.
- Figura 3.12 Imágenes de la evaluación de adhesión en películas TiO₂.
- Figura 3.13 Espectros de transmisión de luz de las tres películas (Activ (Pilkington), Degussa P25 y TiO₂-CVD utilizadas para evaluar el desempeño fotocatalítico.

- Figura 3.14 Patrones DRX de muestras evaluadas en fotoactividad.
- Figura 3.15 Degradación de azul de metileno de las películas Activ (Pilkington), Degussa P25 y TiO₂-CVD.
- Figura 3.16 Porcentaje de degradación del azul de metileno.
- Figura 3.17 Variación de la absorbancia sufrida por la solución conteniendo Cr⁶⁺ en función del tiempo de exposición en radiación ultravioleta de las películas TiO₂-CVD.
- Figura 3.18 Fotos de ángulo de contacto de vidrios con películas de TiO₂-CVD a diferentes tiempos de radiación Ultravioleta.
- Figura 3.19 Grafica de evaluación del desempeño hidrofílico de las películas TiO₂.
- Figura 3.20 Grafica tipo Arrhenius para la velocidad de depósito de las películas TiO₂.
- Figura A-1 Curvas potenciodinámicas de las películas TiO₂ depositadas en superficies a1200.
- Figura A-2 Curvas potenciodinámicas de las películas TiO₂ depositadas en superficies pulidas.
- Figura A-3 Patrones DRX de las películas TiO₂ depositadas sobre SS 316L
- Figura B-1 Domino experimental para tres factores continuos en variables codificadas (izquierda) y dos factores continuos y uno discontinuo en variables reales (derecha). Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial completo 2³.
- Figura B-2 Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2³.
- Figura C-1 Estructuras de las fases de TiO₂.
- Figura C-2 Entalpía de las fases de TiO₂ en muestras monocristalinas.
- Figura C-3 Diagrama presión vs. Temperatura de las fases del TiO₂.
- Figura C-4 Estructura electrónica del Ti y del TiO₂.
- Figura C-5 Reacción de foto generación electrón hueco en la superficie de TiO₂.
- Figura C-6 Principios de CVD.
- Figura C-7 Esquema del reactor CVD de paredes calientes.
- Figura C-8 Esquema del reactor CVD de paredes frías.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.1 Métodos para depositar películas de TiO₂.
- Tabla 1.2 Patentes de películas TiO₂ por CVD.
- Tabla 2.1 Variables para diseño de experimentos.
- Tabla 2.2 Condiciones de depósito CVD en base al diseño experimental 2³.
- Tabla 3.1 Efecto de las variables del proceso CVD en el espesor y la transmisión de luz.
- Tabla 3.2 Resumen del efecto de las variables del proceso de CVD.
- Tabla B-1 Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos 2², 2³ y 2⁴.
- Tabla B-2 Factores y dominio experimental.
- Tabla B-3 Matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2³, plan de experimentación y respuestas medidas.
- Tabla B-4 Cálculo de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado.
- Tabla B-5 Matriz de los efectos.

RESUMEN

Películas delgadas de TiO_2 -anatasa fueron depositadas en un sustrato de vidrio (sílico-sódico-cálcico) mediante la técnica CVD utilizando un precursor de isopropóxido de titanio. La temperatura del precursor fue mantenida constante a 280°C . Las condiciones de depósito fueron: $T_{\text{dep}} = 300\text{-}500^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 200\text{-}400$ torr y $\text{O}_2 = 0\text{-}30\%$. Para optimizar la experimentación, se utilizó un diseño factorial 2^3 .

Todas las películas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía de Fuerza Atómica, Difracción de Rayos-X y espectrofotometría UV-Visible. Los patrones DRX mostraron la formación de la fase anatasa con una orientación preferencial en el plano (200) cuando no se utilizó oxígeno en el gas de arrastre y una fase anatasa con orientación en el plano (211) cuando se utiliza 30% de oxígeno en el gas de arrastre. La actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 se evaluó mediante espectrofotometría Uv-Visible midiendo la degradación sufrida por una solución de azul de metileno y la reducción de una solución de cromato de potasio. La degradación de azul de metileno permitió encontrar las condiciones del proceso CVD (200 torr y 30% de O_2) que producen una película TiO_2 con mayor fotoactividad. Las películas TiO_2 logran un transformación de Cr^{6+} a Cr^{3+} del 18% en 2 h de radiación UV. Por otra parte, el desempeño hidrofílico de las películas se evaluó midiendo el ángulo de contacto (Norma C 813-90), lográndose una un ángulo de 8° después de 80 min. de radiación UV. Finalmente, un estudio de la velocidad de crecimiento de la películas TiO_2 se realizó mediante una grafica tipo Arrenius, encontrándose que a temperaturas menores a 600°C la velocidad de crecimiento esta limitada por la temperatura del sustrato. La energía de activación calculada en esta región fue de 68 kJ/mol.

Las películas TiO_2 ajustadas con ayuda del diseño experimental, presentan buena adherencia al sustrato, morfología superficial suave, un espesor de 200 nm y una aceptable transmisión de luz (66%). Por su desempeño fotocatalítico al compararla con productos comerciales, resultan atractivas para ser consideradas en la fabricación de ventanas autolimpiables y anti-empañantes.

ABSTRACT

Transparent TiO₂-anatase thin films were deposited on soda line glass by CVD method from a precursor titanium isopropoxide (280°C), The films were prepared varying the substrate temperature at 300 to 500°C, system pressure at 200 to 400 torr and level of O₂ in source gas at 0 to 30 %, below a factorial 2³. All films were characterized by Atomic force microscope, Scanning electron microscope, X-ray diffraction as well as UV-Vis spectroscopy, XRD showed the formation of the oriented anatase phase with the (200) plane for the TiO₂ thin films grown without oxygen to the source gas and oriented anatase phase with the (211) plane for the TiO₂ thin films grown with 30% of oxygen to the source gas. The photo catalytic activity was carried out by degradation of methylene-blue solution and reduction of Cr⁶⁺. The TiO₂/glass obtained at 200 torr and with 30% of O₂ showed the best photo catalytic activity, the efficiency for reduction of Cr⁶⁺ was 18% in 2 h. Finally the Hydrophilicity was valued by the Norm C 813-90.

The growth behavior were observed from the Arrhenius plot. Below 600°C, the growth rate of TiO₂ is apparently limited the substrate temperature. The activation energy for TiO₂ film deposition calculated in this region is approximately 68 kJ/mol.

INTRODUCCIÓN

Las películas de silicio [1-2], nitruro de titanio [3-4], óxidos de silicio[5-8], óxido de aluminio [9], óxido de estaño [10-11] y metales de transición [12-14], son de particular interés para la industria del vidrio flotado (sílico-sódico-cálcico), ya que pueden agregar propiedades útiles (eléctricas, ópticas y térmicas) a los vidrios. Por ejemplo, el óxido de estaño dopado con flúor [15-17] y el óxido de zinc reflejan la luz solar eficientemente en la región del infrarrojo lejano, con lo cual se puede incrementar la capacidad de aislamiento térmico de las ventanas de uso doméstico. Estos óxidos también conducen la electricidad permitiendo una variedad de aplicaciones tales como celdas solares, displays planos, paneles de control sensibles al tacto, y disipación de la estática [11]. Por otra parte, el nitruro de titanio brinda reflexión en el infrarrojo-cercano, lo cual le permite proporcionar alta reflexión del calor solar [3-4]. Los arreglos multicapas como silicio/dióxido de silicio/silicio pueden ser utilizados como espejos debido a su alta reflexión en el visible [18]. También las películas amorfas de óxido de aluminio son excelentes barreras para la difusión del sodio en vidrio sílico-sódico-cálcico, útiles para evitar la contaminación y corrosión en películas superiores [9].

En las últimas dos décadas, las películas de TiO_2 han adquirido un creciente interés en la industria del vidrio flotado debido a sus atractivas propiedades físicas y químicas. En particular, su alto índice de refracción [19] y su excelente transmisión en las regiones del visible e infrarrojo cercano del espectro han permitido su aplicación como películas antirreflejantes [20]. Por otro lado, la alta actividad fotocatalítica de la fase anatasa del TiO_2 , hace que las películas delgadas de este material presenten un fuerte poder de oxidación para descomponer compuestos orgánicos cuando son iluminados con radiación ultravioleta. Esta propiedad se ha aprovechado para el diseño de ventanas auto-limpiables, como las de Pilkington Norte América [21]. En la actualidad más de diez modelos de automóviles en Japón están equipados con espejos laterales recubiertos con TiO_2 aprovechando sus características hidrofílicas, que mejoran la visibilidad en condiciones de lluvia [22]. La aplicación de TiO_2

en el interior de los parabrisas de los autos también está en desarrollo, buscando generar un efecto anti-empañante.

El TiO_2 existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo presenta el mayor índice de refracción y es el más importante en aplicaciones ópticas. Por otro lado, la fase anatasa se forma preferentemente a bajas temperaturas (menores a 550°C), posee mayor área superficial debido a su naturaleza intrínseca y es en consecuencia la fase requerida para aplicaciones fotocatalíticas e hidrofílicas [19].

A la fecha, en la fabricación de vidrio flotado recubierto con TiO_2 se utilizan dos tipos de procesos. El primero consiste en embeber partículas de TiO_2 en la superficie exterior del vidrio cuando éste se encuentra todavía caliente [21]; el segundo se refiere al depósito de películas de TiO_2 sobre el vidrio utilizando métodos como Sputtering [22-27], Sol Gel [28], Rocío Plasmático [29] y Depósito Químico en fase Vapor (CVD) [30-32].

Tomando en cuenta que la fotocatalisis ocurre fundamentalmente en la superficie externa de la película TiO_2 y que es deseable alcanzar la mayor transmitancia en el espectro visible (un producto transparente sobre vidrio flotado), los diferentes procesos de depósito se han orientado para promover la formación de películas delgadas, continuas y uniformes de TiO_2 , con transmisión de luz visible en un porcentaje no menor a 70 %.

El proceso Sputtering [22-27] ha sido el más ampliamente investigado, tanto para generar la fase rutilo como la fase anatasa y reporta películas con mejor adherencia y alta actividad fotocatalítica [25]. El proceso Sol-Gel ha generado películas de TiO_2 en su fase anatasa con buenas propiedades fotocatalíticas, sin embargo requiere de mayor tiempo de síntesis. Por otro lado, el proceso CVD ha sido explorado en menor proporción y se ha utilizado principalmente por su versatilidad para obtener la fase rutilo [30-32]. En cualquiera de los métodos de depósito aún es necesario continuar explorando las condiciones de síntesis para asegurar la formación del 100% de la fase de interés, así como

cumplir con los demás requerimientos de espesor, uniformidad, adherencia, calidad superficial y transmisión de luz.

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente estudio se sintetizaron por CVD películas TiO_2 en su fase anatasa utilizando la técnica CVD sobre una superficie de vidrio sílico-sódico-cálcico, con las características adecuadas para aprovechar sus propiedades fotocatalíticas e hidrofílicas. Para ello se proponen los siguientes objetivos:

- Encontrar las condiciones apropiadas del proceso CVD para obtener películas constituidas por 100% de la fase anatasa.
- Obtener películas transparentes con transmisión de luz visible mayor al 70%.
- Sintetizar películas con buena adherencia y una morfología superficial suave.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 mediante la descomposición del azul de metileno y la reducción del Cr^{6+} en soluciones diluidas.
- Evaluar el comportamiento hidrofílico de las películas TiO_2 mediante la medición del cambio del ángulo de contacto de una fase acuosa sobre la superficie.

ANTECEDENTES

1.1 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los POAs pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), cuyo potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) es mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2.07 V, agua oxigenada 1.78 V, dióxido de cloro 1.57 V, cloro 1.36 V, etc.). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\cdot$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxi-radical, lo que inicia una serie de reacciones de degradación oxidativa que, en último término, pueden conducir a la completa mineralización del contaminante [33]. Igualmente, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno.

El principal inconveniente de la mayoría de los POAs es su elevado costo dado el requerimiento de reactivos caros y elevados consumos energéticos. Una de las razones que han hecho a los POAs ser objeto de un creciente interés [34-35], es la posibilidad de utilizar energía solar o lámparas UV de bajo costo, como fuente de activación del proceso, con las consiguientes ventajas medioambientales y el ahorro energético que ello supone. En este sentido, la fotocatalisis es una de las técnicas de oxidación avanzada que viene siendo investigada en los últimos 20 años.

1.1.1 Actividad fotocatalítica

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfase hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se

extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor [33].

Los trabajos de Teichner y colaboradores [36-38] sobre la oxidación selectiva de moléculas orgánicas conforman el primer estudio de la utilización del TiO_2 para la oxidación de dichas moléculas en fase gas. Sorprendentemente, el objetivo de estos autores era utilizar la fotocatalisis como un método de síntesis, aunque pronto desistirían en su empeño, pues los resultados demostraban que era imposible evitar la oxidación de las especies orgánicas a CO_2 . En la misma época, otros autores estudiaron la adsorción y desorción de oxígeno sobre la superficie de los catalizadores [39-41]. El papel jugado por el oxígeno en la fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente discutido, siendo el propio Teichner el que detecta, por primera vez, la existencia de especies O_2^- y O^- sobre la superficie del TiO_2 iluminado y en contacto con O_2 gaseoso [38]. Pichat y colaboradores [39,40] mostraron mediante experimentos de fotoconductividad (conductividad eléctrica de un electrodo semiconductor bajo irradiación) que estas especies realmente se formaban, aunque las proporciones relativas en las que aparecen las mismas dependen del semiconductor utilizado. Los estudios de estos autores mostraron, además, que fotocatalisis y fotoconductancia van a la par, presentando los dos fenómenos una misma dependencia con respecto a la intensidad de luz incidente. Por otro lado, Munuera y colaboradores [41] mostraron que la adsorción de oxígeno sobre la superficie del TiO_2 no tiene lugar en oscuridad. De acuerdo a otros [42-44], es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad en fase gaseosa sea sostenible. Según esta idea, si el gas tratado está exento de agua, el catalizador utiliza su agua superficial para generar los radicales $\cdot\text{OH}$ (especie considerada directamente responsable del ataque a la materia orgánica) hasta que, una vez agotada ésta, la reactividad desaparece. En las reacciones fotocatalíticas los pares electrón-huecos fotogenerados en la superficie de TiO_2 son capaces de oxidar cualquier compuesto orgánico. En solución acuosa, la producción de radicales hidroxilo está favorecida debido a la abundancia de grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 . Sin embargo, en fase gas los sustratos orgánicos pueden captar por sí mismos los huecos fotogenerados [42], ya que el número de moléculas de

agua adsorbidas sobre el catalizador es mucho menor. Aunque en presencia de vapor de agua siempre existirán grupos $\bullet\text{OH}$ en la superficie de TiO_2 y su contribución a la fotooxidación no será despreciable, la adsorción de los compuestos orgánicos en fase gas es un prerrequisito fundamental para la obtención de un proceso de detoxificación eficiente [42].

Varios factores influyen en el comportamiento de los materiales fotocatalíticos; entre estos, pueden citarse la estructura (en el caso del TiO_2 , compuesto amorfo o cristalino, rutilo o anatasa), el tamaño de partícula y sus propiedades superficiales (incluyendo el efecto de densidad de radicales hidroxilo en la superficie), modificaciones superficiales, aditivos, dopaje (influencia de respuesta espectral y de la posición del nivel de Fermi en la recombinación de electrones/huecos) con metales de transición o iones alcalinos, y otras técnicas innovadoras (sol-gel, hidrólisis térmica, etc.).

1.1.2 Materiales autolimpiables

Las investigaciones fotocatalíticas están enfatizando su aplicación en procesos pasivos en los que la iluminación natural o lámparas fluorescentes son suficientes para conducir un proceso lento pero mantenido en el tiempo. Es el caso de los denominados materiales autolimpiables, tema al que fundamentalmente en Japón, se le ha prestado una atención especial [45], aplicado en ventanas, azulejos impregnados con TiO_2 , así como utilizadas en túneles con circulación de vehículos, baños, cubiertas de edificios, pinturas de fachadas, coches, vestidos, etc. Varios autores apuntan a la utilización de la fotocatalisis heterogénea en fase gas para la eliminación de malos olores [46,47], ambientes hospitalarios [48]; algunas compañías han desarrollado productos basados en TiO_2 para estos fines; por ejemplo, DuPont™ Tyzor Organic Titanates y Green Titan Inc.

1.2 Dióxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ es el semiconductor más usado en fotocatalisis debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y económico. Además la fase anatasa del TiO₂ posee un ancho de banda (E_{gap}) de energía de 3.2 eV (fase anatasa) que puede ser excitado con luz UV de longitud de onda (λ) menor a 387 nm, la cual puede ser aportada por la luz solar. El TiO₂ se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo los dos últimos los más efectivos en tratamientos de aguas residuales [19]. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis (A pesar que las energías del gap son ligeramente diferentes 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, no obstante los procesos de oxidación son similares) [20]. Con el fin de que los resultados obtenidos en diferentes investigaciones sean reproducibles, muchos investigadores han seleccionado una fuente particular de TiO₂, el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica, el dióxido de titanio Degussa P-25 [49]; este producto es el más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales, es una mezcla de las fases cristalinas anatasa : rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2$ y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1 μm de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V a pH = 0 respectivamente. Con la absorción de un fotón de longitud de onda mayor que la E_{gap} (3.2 eV), un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose un hueco en la primera. Tanto el electrón promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas debido a que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor [19].

1.1 Películas TiO₂

Los métodos de preparación de películas de TiO₂ pueden clasificarse en físicos y químicos. Entre los métodos físicos se encuentra, por ejemplo, el Sputtering, que trabaja con un sistema de vacío. Los métodos físicos son preferidos actualmente porque ofrecen un elevado control sobre la composición, la estructura cristalina y las velocidades de crecimiento de películas. Sin embargo, requieren equipos costosos y utilizan gran cantidad de energía. Además, las propiedades de las películas pueden ser afectadas por las fuertes colisiones con que impactan los átomos que forman las películas. Saint Gobain es una de las compañías que está utilizando el proceso Sputtering para comercializar vidrio flotado recubierto con TiO₂, obteniendo productos con excelente uniformidad, alta densidad y buena adherencia [50].

Los métodos químicos son una alternativa prometedora a los métodos físicos. Se trata de métodos más simples y económicos, en cuyo desarrollo se están invirtiendo grandes esfuerzos. Algunos ejemplos son el depósito de coloides preformados, desde la fase líquida, electroquímica, la precipitación directa sobre el sustrato, los métodos Sol-Gel y desde una fase gaseosa donde ocurre una reacción química (CVD). El método Sol-Gel es un proceso utilizado para obtener ventanas autolimpiables [28] aunque los tiempos de proceso son largos y su uniformidad y su densidad son variables. Por otro lado, el proceso de CVD asistido por luz o con ultra-alto vacío, se ha utilizado para obtener este tipo de películas logrando un menor tiempo de síntesis con buena uniformidad y adherencia [30-32].

El otro procedimiento para la fabricación de vidrio flotado con TiO₂ ha sido reportada por Pilkington North America en su nuevo producto Activ, que puede ser reconocido como el primer vidrio autolimpiable [21]. Este vidrio es fabricado con partículas de TiO₂ embebidas en la superficie exterior cuando éste se encuentra todavía caliente. Finalmente cuando el vidrio se enfría, se obtiene una superficie con recubrimiento. Este vidrio tiene dos funciones principales: fotocatalítica, donde el TiO₂ es activado con la luz solar, ocasionando el desprendimiento de la suciedad orgánica, e hidrofílica, que permite formar una

película de agua que corre por la superficie del vidrio arrastrando la suciedad mineral que esté presente. En la Tabla 1.1 se destacan las principales características de los métodos utilizados para producir películas TiO₂.

Tabla 1.1 Métodos para depositar películas de TiO₂

Proceso	Substrato	Película	Temperatura (°C)	Precursor	Espesor (nm)	Ref.
RF Magnetron Sputtering	SiO ₂ Si NaCl	TiO ₂ amorfo	100-300	TiO ₂	150	[25]
RF Magnetron Sputtering	Corning MgO SrTiO ₃ rutilo	TiO ₂ anatasa rutilo	400	Ti	10-800	[26]
DC Sputtering	VidrioSr	TiO ₂ amorfo	100	Ti	140	[27]
Sputtering reactivo	vidrio	TiO ₂ anatasa	200	Ti	300	[24]
Sol-Gel	Pyrex	TiO ₂ anatasa	500 20 min	Ti:propanol: acac	100	[51]
Sol-Gel	Si-Na-Ca Silica	TiO ₂ anatasa	400°C	Ti:propanol: acac		[28]
Sol-Gel	Vidrio	TiO ₂ anatasa	450°C 1 hr	Tetraisopropil de ortotitanato		[52]
Spray Pyrolysis	Cuarzo Si	TiO ₂ anatasa	400°C	Di- isopropóxido de Titanio		[29]
AP-PE-CVD	Vidrio Plástico	TiO ₂	Baja		50-300	[53]
Asistido con luz CVD		TiO ₂ Anatasa rutilo	60-120	Tetraisopro- póxido de Titanio		[54]
Ultra Alto Vacío CVD	Si(111) SiOx	TiO ₂ anatasa	300-500	Tetraisopro- póxido de Titanio		[55]
CVD 3 a 8 Torr	SiO ₂	Anatasa amorfo rutilo	170- 600	Tetraisopro- póxido de Titanio	100	[31]

Algunas de las patentes más recientes e importantes que tienen registrado este tipo de depósitos por CVD se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Patentes de películas TiO₂ por CVD.

Patente	Año	Proceso/ Substrato	Precursor	Película	Temperatura	Asignada
5,389,401	1995	CVD Vidrio	Metal alcoxido ciclohexenona	TiO ₂ Aislante 200 nm	400°C	Gordon Roy G.
6,238,738	2001	CVD Vidro, SiO ₂	Tetracloruros Metal organicos	SnO ₂ TiO ₂ 130 A/seg	600-700	Libbey – Owens – Ford Co.

1.2 Películas TiO₂ sobre vidrio flotado

Cuando se habla de vidrio flotado, se relaciona fácilmente con aquel que se observa en casas habitación, edificios, automóviles, etc. Puede decirse que el objetivo de este producto es brindar protección contra el medio ambiente y en algunos otros casos se busca también características estéticas o de privacidad.

En la industria del vidrio flotado se han desarrollado muchos productos que cumplen con las características anteriores. Sin embargo, en los últimos años se han incorporado al vidrio elementos de forma integral que le confieren nuevas coloraciones o propiedades específicas, así como la aplicación de películas en la superficie del vidrio para enriquecer estas propiedades.

Las ventajas tecnológicas del TiO₂ han abierto nuevas aplicaciones para un amplio número de mercados [45]. Por ejemplo, protección a la corrosión [57] (APENDICE A), fenómenos de purificación del medio ambiente [58,59], como matriz para piezas luminiscentes [60] y como convertidor fotoquímico de la energía solar [44], debido a sus propiedades fotoeléctricas y fotocatalíticas. Por otra parte, el TiO₂ también está siendo considerado para reemplazar al SiO₂ en los óxidos semiconductores de la industria microelectrónica [61], considerando su alta constante dieléctrica. En la mayoría de estas aplicaciones se requieren películas con buena cristalinidad y superficies planas y suaves. Por esto, son

exploradas nuevas formas de depositar el TiO_2 , tales como RF sputtering [22-27], sol-gel [28], CVD [30-32], atomic layer deposition [62], y Spray Pyrolysis [29].

1.5 Ventajas del proceso CVD para el depósito de películas sobre vidrio flotado.

En el proceso de fabricación de vidrio flotado, un listón continuo de vidrio sale del horno de fusión flotando sobre un baño de estaño fundido y se amolda a la superficie perfecta del metal líquido. Sobre el estaño, la temperatura se reduce hasta que el vidrio está suficientemente duro para entrar en los rodillos del túnel de recocido sin que la cara inferior se raye. Una atmósfera inerte evita la oxidación del estaño fundido. El vidrio recocido no requiere ningún tratamiento más y pasa a la fase de corte automáticamente [63].

La tendencia en la arquitectura residencial y comercial moderna en reducir el consumo de energía, ha puesto mayor énfasis en mejorar el rendimiento energético de las ventanas. La aplicación de películas delgadas en la superficie del vidrio confiere a éste propiedades de baja emisividad o control de la radiación solar. La comercialización de estos productos con películas exige una tecnología económica de depósito en grandes superficies. Por ello hay cada vez más líneas de fabricación de vidrio flotado equipadas con métodos avanzados de aplicación de películas.

Mediante del proceso CVD actualmente se fabrican un gran número de productos, entre los cuales se incluye: vidrios tipo Low-E, vidrios de reflexión de calor, vidrios de control solar, espejos, vidrios con película antiestática, con película resistentes a la abrasión, barreras de difusión de sodio, celdas solares, entre otros [1-18].

En el proceso común de depósito químico en fase vapor (CVD) [64], una mezcla compleja de gases se pone en contacto con el sustrato caliente, donde reacciona pirolíticamente para formar una película en la superficie del vidrio. En

general, el equipo CVD para esta aplicación consiste en estructuras controladas térmicamente que están suspendidas transversalmente sobre la banda de vidrio. El equipo se monta ya sea en el tanque de estaño, en el horno de recocido o en una abertura de éste. Su función es repartir uniformemente los gases precursores a lo ancho del listón continuo de vidrio a temperatura controlada y extraer de forma segura los subproductos de los gases de escape procedentes de la zona de depósito. Para formar películas de capas múltiples se usan varios equipos montados en serie a lo largo de la banda de vidrio. Para el tratamiento de los gases de escape generados en el proceso de depósito suele bastar con las técnicas de depuración en húmedo.

La Figura 1.1 muestra una representación esquemática de la forma en que se coloca el equipo CVD sobre el listón caliente de vidrio produciendo una película en la superficie del vidrio. También es posible observar la salida del listón de vidrio en un proceso de vidrio flotado.

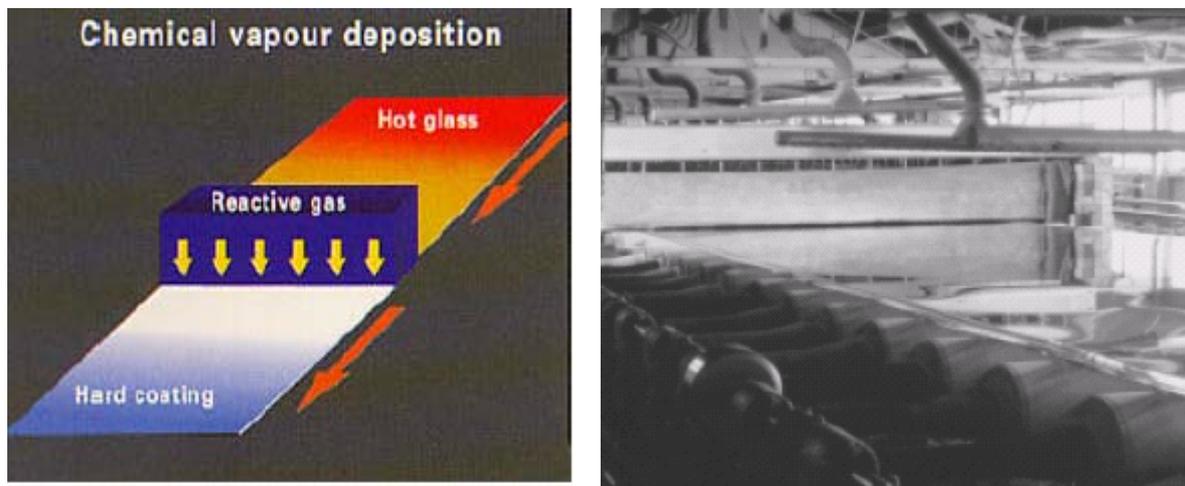


Figura 1.1 Proceso CVD en línea de producción de vidrio flotado y listón de vidrio flotado saliendo de cámara de recocido [63]

II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Diagrama de bloques

Para cumplir con los objetivos planteados en el presente estudio, se propuso la metodología que se muestra en la Figura 2.1. Con base en el diseño factorial 2^3 (Apéndice B) inicialmente se programó un total de 8 condiciones de depósito con 6 réplicas cada una. Posteriormente se caracterizó la transmisión de luz visible como variable de salida, así como, la estructura, morfología y espesor de las películas mediante DRX, MEB y MFA, respectivamente. Enseguida se sometieron las películas resultantes del diseño experimental a una solución de azul de metileno y radiación ultravioleta para determinar las condiciones del proceso CVD que producen la película con mejor desempeño fotocatalítico. Posteriormente se validó el cumplimiento de objetivos y se determinó realizar un ajuste con ayuda de los efectos calculados en el diseño experimental para cumplir con la transmisión de luz en la región del visible mayor al 70 %.



Figura 2.1 Diagrama de Bloques.

2.2 Diseño experimental

Para determinar las condiciones experimentales CVD apropiadas para generar películas con las características deseadas (fase anatasa, transmisión de luz mayor a 70 %, buena adherencia y suave morfología superficial) se utilizó un diseño factorial 2^3 (dos niveles y tres variables). Las variables elegidas fueron presión total (P_{tot}), temperatura de depósito (T_{dep}), y porcentaje de oxígeno ($\%O_2$) en el gas de arrastre, dejando fijo el tiempo de depósito (10 min.). En base al diagrama presión-temperatura [Apéndice C, Figura C-3] donde se observa que la anatasa es estable a temperaturas menores a $600^\circ C$, se determinó que el nivel superior de temperatura de depósito (T_{dep}) será menor a $600^\circ C$ para favorecer la formación de la fase anatasa, y el nivel inferior de $300^\circ C$ que permita proporcionar activación térmica suficiente para la descomposición del precursor de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) [65,66] y además no perder adherencia con el sustrato. Por otro lado, los niveles de presión relativamente altos (200-400 torr) fueron establecidos con el propósito de explorar la formación de la fase anatasa a una condición más cercana a la presión atmosférica y evaluar la factibilidad de aplicación industrial de la técnica CVD para generar películas TiO_2 sobre vidrio flotado bajo las condiciones convencionales de fabricación. Finalmente los niveles de adición de oxígeno se establecieron tomando en cuenta que el isopropóxido de titanio contiene oxígeno en su estructura pero podría no ser suficiente para la formación de TiO_2 .

Tabla 2.1 Variables para diseño de experimentos

VARIABLES	NIVEL 1	NIVEL 2
PRESIÓN	400 torr	200 torr
TEMPERATURA DE DEPÓSITO	$500^\circ C$	$300^\circ C$
CONTENIDO DE OXIGENO	30%	0%

2.3 Condiciones de depósito

Para la preparación de las películas TiO_2 se utilizó un reactor CVD de pared caliente, un precursor de isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), substratos de vidrio sílico-sódico-cálcico de $2.0 \times 2.0 \times 0.3 \text{ cm}^3$ y nitrógeno como gas de arrastre mezclado con oxígeno cuando fue necesario.

De acuerdo al diseño experimental factorial 2^3 , se llevaron a cabo 8 condiciones de depósito iniciales con 6 réplicas cada una, buscando obtener fundamentalmente la fase anatasa del TiO_2 . La combinación de condiciones de depósito se resume en la Tabla 2.2. En esta tabla se puede observar que cada una de las variables seleccionadas cuenta con dos niveles de trabajo.

Tabla 2.2 Condiciones de depósito CVD en base al diseño experimental 2^3 .

Presión Total (torr)	Temperatura de deposito (°C)	% de Adición de Oxigeno
200	300	0
400	300	0
200	500	0
400	500	0
200	300	30
400	300	30
200	500	30
400	500	30

Las condiciones de depósito CVD se pueden ilustrar con los vértices de un cubo como el que se muestra en la Fig. 2.2, identificándose por ejemplo: el vértice y_4 como la condición con $P_{\text{tot}} = 400$ torr, $T_{\text{dep}} = 500^\circ\text{C}$ y 0.0 % de O_2 en el gas de transporte.

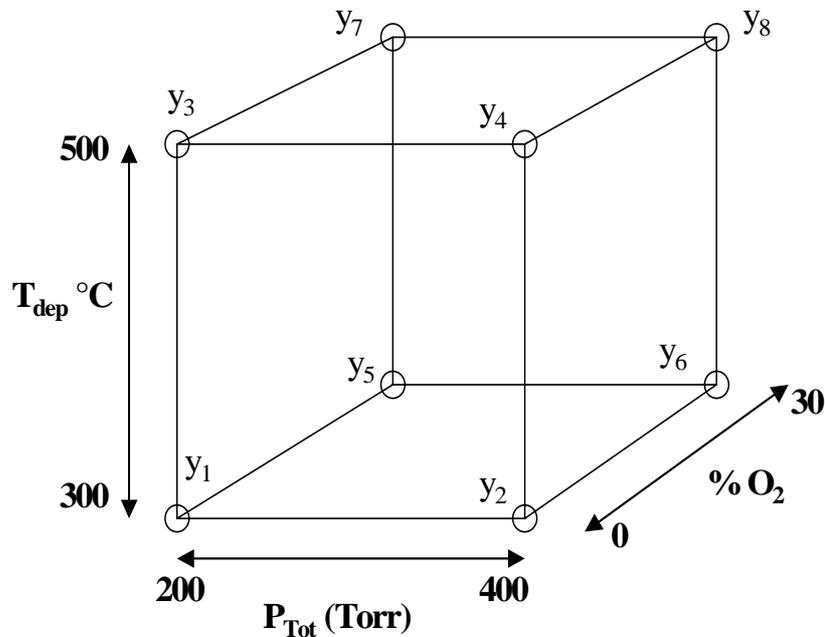


Figura 2.2 Representación esquemática del diseño de experimentos 2^3

2.4 Precursor de titanio

El precursor más frecuentemente usado en CVD para obtener TiO_2 es isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$). En condiciones normales de presión y temperatura este compuesto es un líquido de los más volátiles de los alcoxidos de titanio. Se descompone a temperaturas de 450°C para formar TiO_2 policristalino utilizando el oxígeno contenido en el precursor [65,66]. Si se adicionan algunas moléculas de gas de oxígeno en la atmósfera de depósito la reacción podría tener lugar a temperaturas más bajas. Por ello se eligieron temperaturas de depósito desde 300°C .

2.5 Secuencia de depósito

Para la obtención de las películas se procedió de acuerdo al diagrama de bloques de la Figura 2.3. En el diagrama es posible establecer la secuencia de pasos a seguir para obtener las películas TiO_2 sobre los sustratos de vidrio, destacando la importancia de controlar la temperatura del sustrato y la del precursor para asegurar que las 6 réplicas de las 8 condiciones del diseño de experimentos presenten desviaciones mínimas.

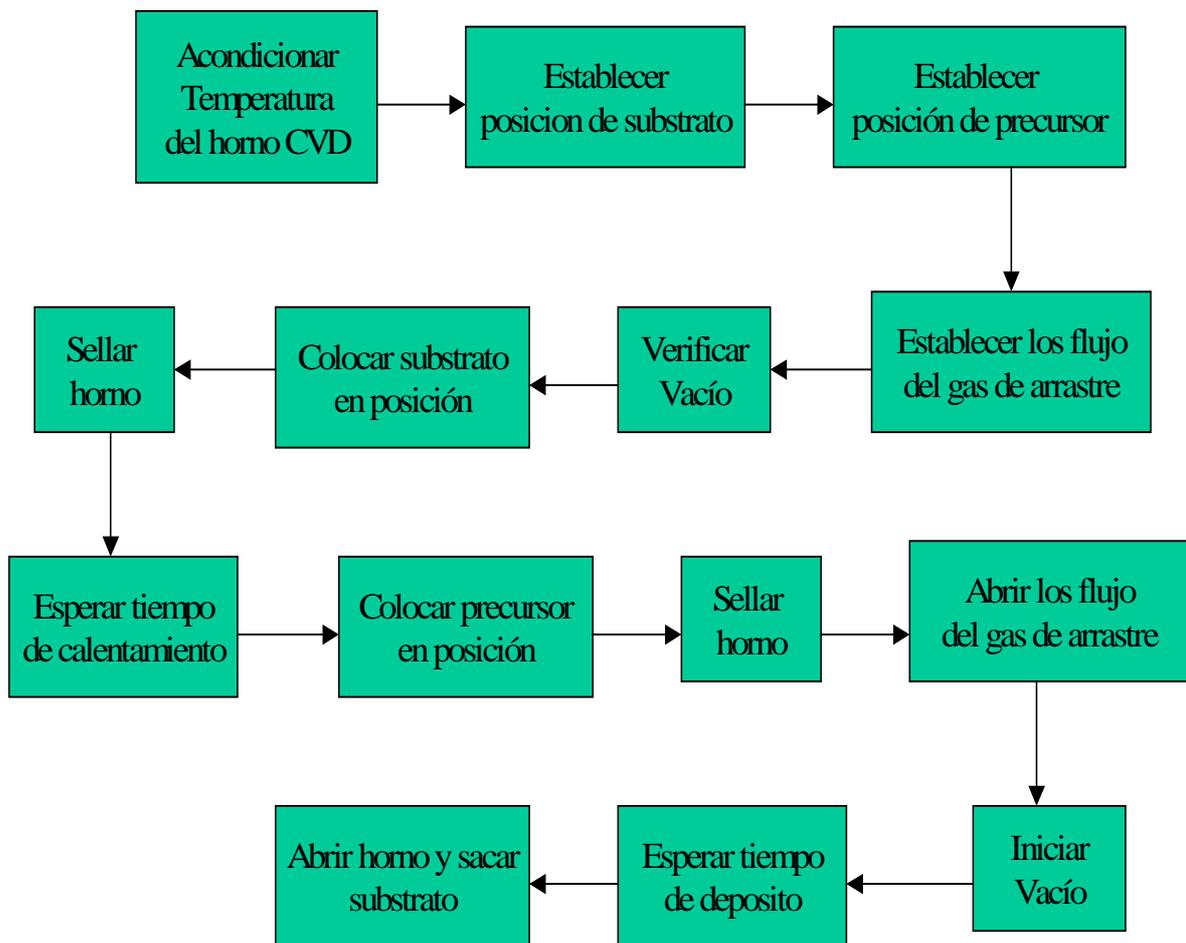


Figura 2.3 Diagrama de Bloques para preparar películas

2.6 Caracterización estructural y morfológica

La estructura cristalina de las películas obtenidas se determinó por Difracción de Rayos-X (DRX). Se utilizó un equipo SIEMENS D5000 con la radiación Cu $K\alpha$. Las mediciones se realizaron desde $2\theta = 20^\circ$ hasta 120° , con velocidad de barrido $2^\circ/\text{min}$, a 35 kV y 25 mA.

Las muestra no necesitaron preparación previa para su análisis, únicamente se tuvo cuidado de que la muestra quedara adecuadamente colocada en el portamuestras.

La morfología superficial de las películas TiO_2 , así como su sección transversal se observaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con un equipo JEOL modelo 6300. El voltaje de aceleración fue de 15 kV y la distancia de trabajo de 15 mm.

Debido a que la película TiO_2 y el substrato no son conductores, fue necesario depositar sobre las muestras una película conductora de Au-Pd. Posteriormente se fijaron con cinta grafito al porta muestras de Cu del MEB. Se colocó adicionalmente cinta grafito en la cara expuesta al haz de electrones para permitir una mejor resolución.

El espesor de las películas TiO_2 se determinó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), con el equipo MFA marca Nanosurf easyScan 2. Fue necesario emplear un cemento cerámico (ALUMINA CEMENT de Zircar Ceramics, Inc.) que pudiera soportar las temperaturas de depósito, posteriormente retirarlo y formar un escalón en la superficie de la película para la medición de espesor.

2.7 Evaluación de propiedades fotocatalíticas

La actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 se investigó en la degradación de azul de metileno y en la reducción del Cr^{6+} mediante la activación de las películas con luz ultravioleta. Las películas se sumergieron en las soluciones de azul de metileno o conteniendo Cr^{6+} y fueron irradiadas por luz UV (365 nm o 2.4 mW/cm^2) a varios periodos de tiempo. La variación de la concentración en las soluciones se siguió por espectrofotometría UV- visible (Cintra 20).

2.7.1 Degradación de azul de metileno

Se preparó una solución de azul de metileno (40 ppm) de la cual se tomaron alícuotas iguales (50 ml) en recipientes de vidrio claro. Uno de los recipientes sirvió de referencia para evaluar la degradación de la solución sin la presencia de película TiO_2 . En los otros recipientes se colocaron películas TiO_2 /vidrio preparadas bajo las condiciones indicadas en el diseño de experimentos factorial 2^3 .

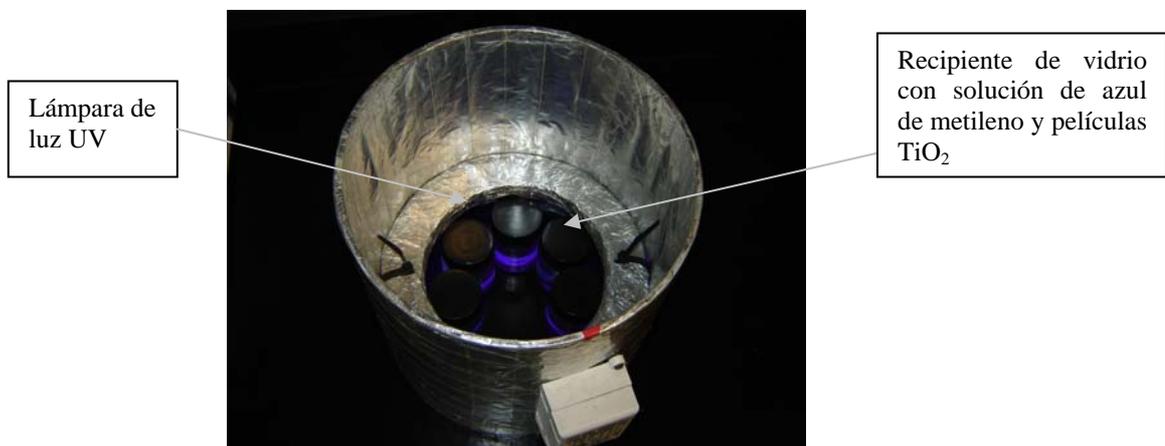


Figura 2.4 Muestras de azul de metileno con películas TiO_2 expuestas a radiación ultravioleta.

Los recipientes fueron expuestos simultáneamente en una cámara de radiación ultravioleta (365 nm o 2.4 mW/cm^2) durante 18 h, como se ilustra en la fotografía de la figura 2.4. Posteriormente se evaluaron las soluciones de cada recipiente en un Espectrofotómetro Uv-Visible marca Cintra 20 para valorar la degradación sufrida por el azul de metileno bajo la acción de las películas TiO_2 preparadas en diferentes condiciones CVD.

2.7.2 Reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+}

En un segundo método para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 , se adicionó en un recipiente transparente a la radiación ultravioleta 250 ml de solución de cromato de potasio (25 ppm en agua-etanol 50:50 acidificada a $\text{pH} = 2.4$) y se sumergieron 6 muestras TiO_2 /vidrio correspondientes a la condición CVD que produjo la película TiO_2 con el mejor desempeño en la degradación de azul de metileno. Las muestras fueron expuestas a radiación ultravioleta (365 nm o 2.4 mW/cm^2) por 21 h como se ilustra en la fotografía de la Figura 2.5. Posteriormente se tomaron alícuotas de la solución a 0, 1, 2, 4 y 21 h. La variación de la concentración de los iones Cr^{6+} en la solución se siguió por espectrofotometría UV-visible.

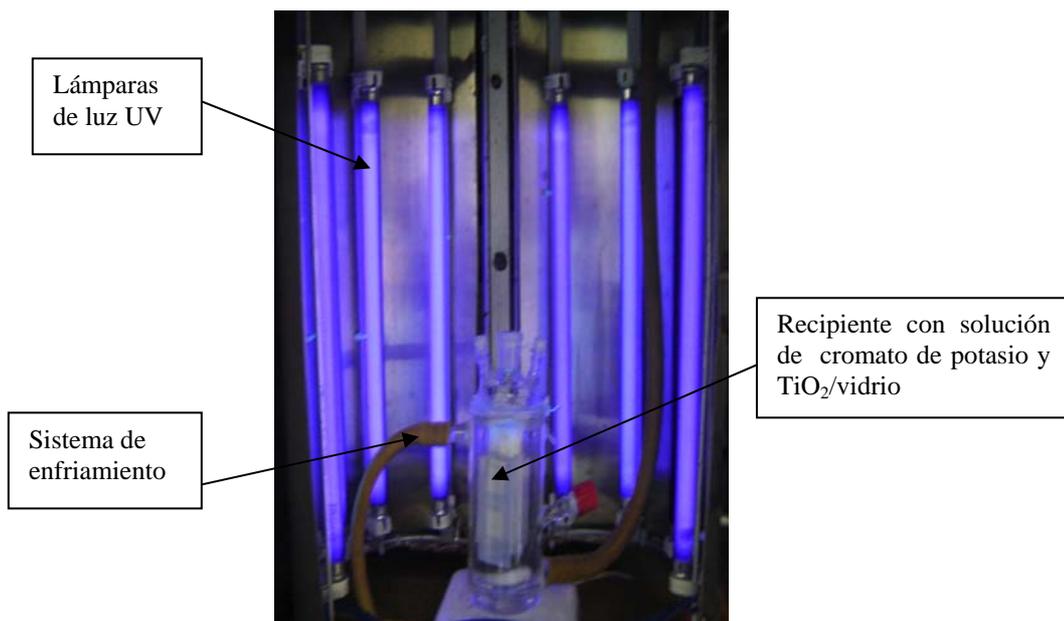


Figura 2.5 Equipo para evaluación de la Reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+}

2.8 Evaluación de propiedades hidrofílicas

La caracterización de las propiedades hidrofílicas de la película TiO₂ se realizó con base en la norma ASTM C813-90, donde se describe la técnica para medir el ángulo de contacto de una fase acuosa sobre vidrio. En éste estudio las propiedades hidrofílicas se evaluaron midiendo el ángulo de contacto de agua sobre la superficie de la película TiO₂ en función del tiempo de exposición a la radiación ultravioleta (365 nm o 2.4 mW/cm²).

2.8.1 Descripción del método

Para medir el ángulo de contacto, se depositan gotas de una solución de permanganato de potasio (3g/l) o de agua destilada sobre la superficie a evaluar, mediante el empleo de una jeringa hipodérmica, teniendo cuidado de poder medir el ángulo de contacto de avance de las gotas evitando movimientos en la jeringa. La medición se puede realizar por dos métodos:

- a) Observando la forma de la gota a través de un microscopio óptico que tenga una escala para una medición directa del ángulo.
- b) Fotografiar la forma de la gota y posteriormente medir el ángulo con un transportador (método utilizado en este estudio).

La interpretación de las mediciones puede indicar, la existencia de una superficie hidrofílica o hidrofóbica.

2.8.2 Procedimiento de medición del ángulo de contacto

1. Calibrar y estandarizar. Medir el ángulo de contacto de una gota de agua en una superficie de politetrafluoroetileno limpio, para familiarizarse con el método y verificar el equipo y la técnica. El ángulo de avance del agua en el politetrafluoroetileno varía de 108 a 125°.
2. Seleccionar al menos dos puntos de la superficie a evaluar donde se realizará la medición.

3. Colocar la superficie a evaluar en posición horizontal.
4. Con la jeringa hipodérmica formar gotas de 0.02 a 0.05 ml en la superficie sin retirar la aguja, manteniéndola en el centro de la gota.
5. Retirar la jeringa teniendo cuidado de no mover la gota para no causar ninguna retracción.
6. Realizar dos mediciones por cada gota, una en el lado izquierdo y otra en el derecho.

La figura 2.6 muestra un ejemplo de la forma de las gotas para las superficies hidrofílicas o hidrofóbicas.

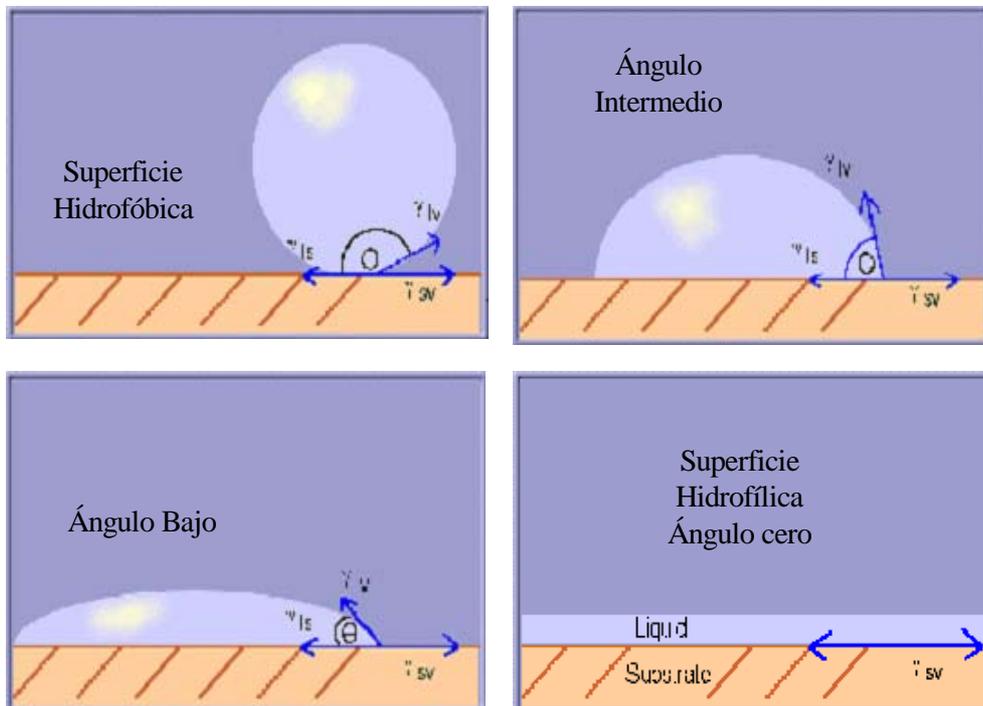


Figura 2.6 Formación de gotas en superficies hidrofílicas e hidrofóbicas

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de las variables del proceso CVD en la transmisión de luz visible de las películas TiO₂

El diseño experimental factorial 2³ (apéndice B) permitió evaluar cómo influyen las variables del proceso CVD (P_{tot} , T_{dep} y %O₂) en la obtención de películas TiO₂ analizando una variable de salida. Inicialmente se eligió a la fase cristalina anatasa como variable de salida; esto es, la combinación apropiada de las variables CVD que llevaran a la formación de dicha fase. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron que bajo todas las condiciones CVD exploradas se obtuvo la fase anatasa (como se mostrará más adelante). En consecuencia, se eligió a la transmisión de luz visible del sistema película/substrato como variable de salida. La figura 3.1 muestra los espectros de transmisión de luz resultante de las ocho condiciones del diseño de experimentos.

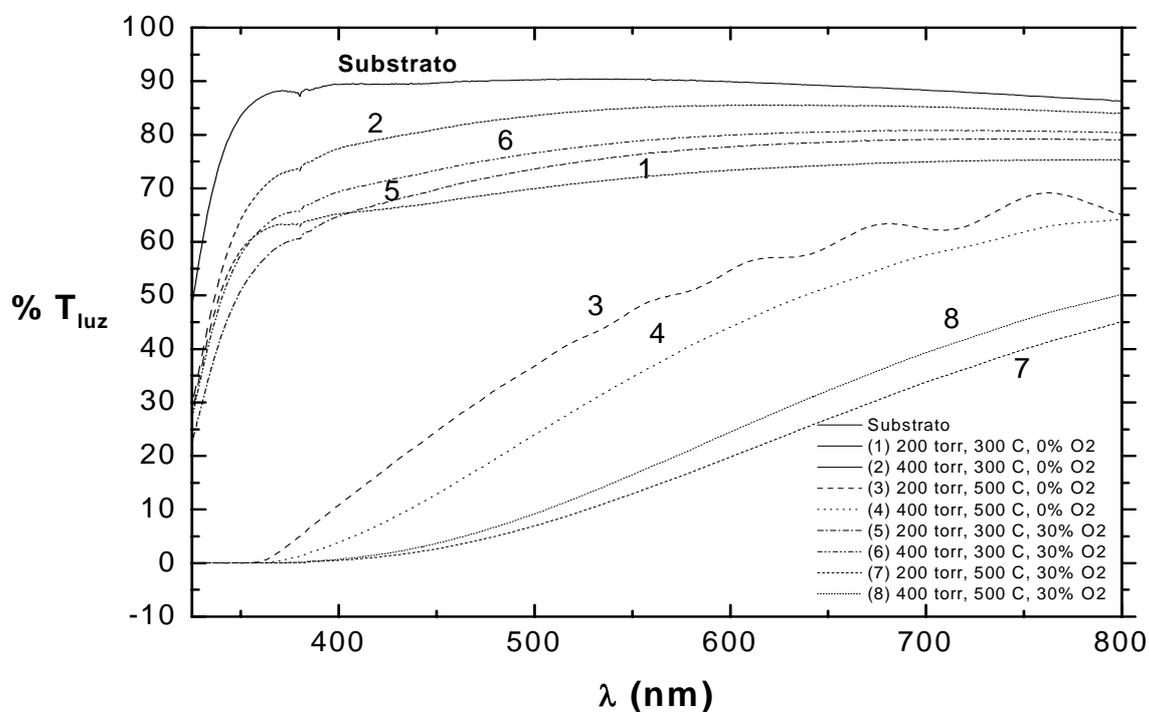


Figura 3.1 Espectros de transmisión de luz de las muestras bajo las diferentes condiciones del diseño experimental

Los espectros sugieren que las películas obtenidas a $T_{\text{dep}} = 300^{\circ}\text{C}$ (condiciones 1, 2, 5 y 6) son muy delgadas al presentar valores altos de transmisión (74.86, 85.85, 78.47 y 80.64 % T_{luz} , respectivamente) cercanos a los valores del sustrato sin película (90.40 %). Los valores de transmisión de luz representan el área bajo la curva en el intervalo de longitud de onda del espectro visible (400-700 nm). Estas curvas presentan un desplazamiento a la derecha por debajo de 350 nm característico del TiO_2 que absorbe en la región ultravioleta [67], esto es, mientras que el sustrato de vidrio sin película presenta un espectro sin absorción en la región ultravioleta, las condiciones 1, 2, 5 y 6 están manifestando una ligera absorción debida a la presencia de TiO_2 como película superficial. Por otra parte, las películas obtenidas a $T_{\text{dep}} = 500^{\circ}\text{C}$ (3, 4, 7 y 8) muestran una transmisión muy baja (55.18, 47.52, 28.48 y 32.5 % T_{luz}), indicando que se trata de películas con un mayor espesor. La elevada absorción en la región ultravioleta (menor a 400 nm) que presentan las películas obtenidas a $T_{\text{dep}} = 500^{\circ}\text{C}$ indica la presencia de una mayor cantidad de TiO_2 , el cual tiene la característica de absorber esta radiación [67].

De acuerdo con ley de Lambert-Beer la absorción óptica es función del espesor (d) de la muestra, de la concentración (c) de la sustancia absorbente y del coeficiente de extinción molar (ϵ). Llamando I_0 a la intensidad de la radiación incidente e I a la radiación transmitida por el medio absorbente se cumple:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd}$$

Que es la expresión de Lambert-Beer [67].

La relación de intensidades:

$$T = I/I_0$$

Se denomina transmitancia y el logaritmo neperiano de su valor inverso recibe el nombre de absorbancia:

$$A = \ln I_0/I = \epsilon cd$$

De la ley de Lambert-Beer se entiende que el espesor de las películas TiO_2 marcará una clara influencia en la transmitancia del sistema película/sustrato.

Para determinar la relación existente entre la transmitancia y el espesor de las películas TiO_2 , se evaluó el espesor mediante microscopía de fuerza atómica. La figura 3.2 muestra una imagen del escalón formado en las películas TiO_2 para la determinación del espesor, así como el perfil topográfico correspondiente a esta región.

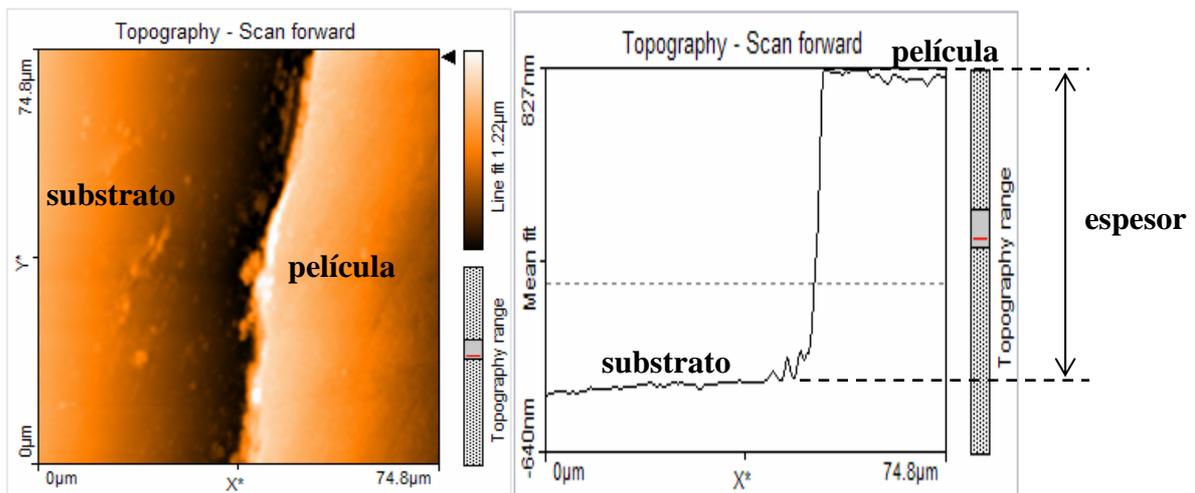


Figura 3.2 Escalón formado en las películas TiO_2 y perfil topográfico

La variación del perfil topográfico indica un espesor aproximado de 1200 nm (condición 7 del diseño experimental). De manera semejante se determinaron los espesores de cada una de las películas obtenidas.

3.2 Efecto de la temperatura y la presión en la calidad cristalina de las películas TiO_2

En la figura 3.3 se muestran los patrones DRX de películas TiO_2 depositadas variando presión y temperatura utilizando solamente nitrógeno como gas de transporte ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$).

En las películas preparadas a $T_{\text{dep}} = 300^\circ\text{C}$ no se observan reflexiones, en lugar de ello, se aprecia únicamente la naturaleza amorfa del substrato. Esto permite estimar que se trata de una película muy delgada o una película amorfa. Por otro lado, la películas preparadas a $T_{\text{dep}} = 500^\circ\text{C}$ presentan reflexiones en las posiciones angulares $2\theta = 25.4^\circ, 37.9^\circ, 48.2^\circ, 55.1^\circ, 70.5^\circ$ y

76.2° las cuales indican la presencia de la fase anatasa de TiO_2 con estructura cristalina tetragonal (JCPDS-211272). Estas reflexiones corresponden a los planos (101), (004), (200), (211), (220) y (301), respectivamente. En ninguno de los patrones DRX se observan reflexiones asociadas a la fase rutilo del TiO_2 .

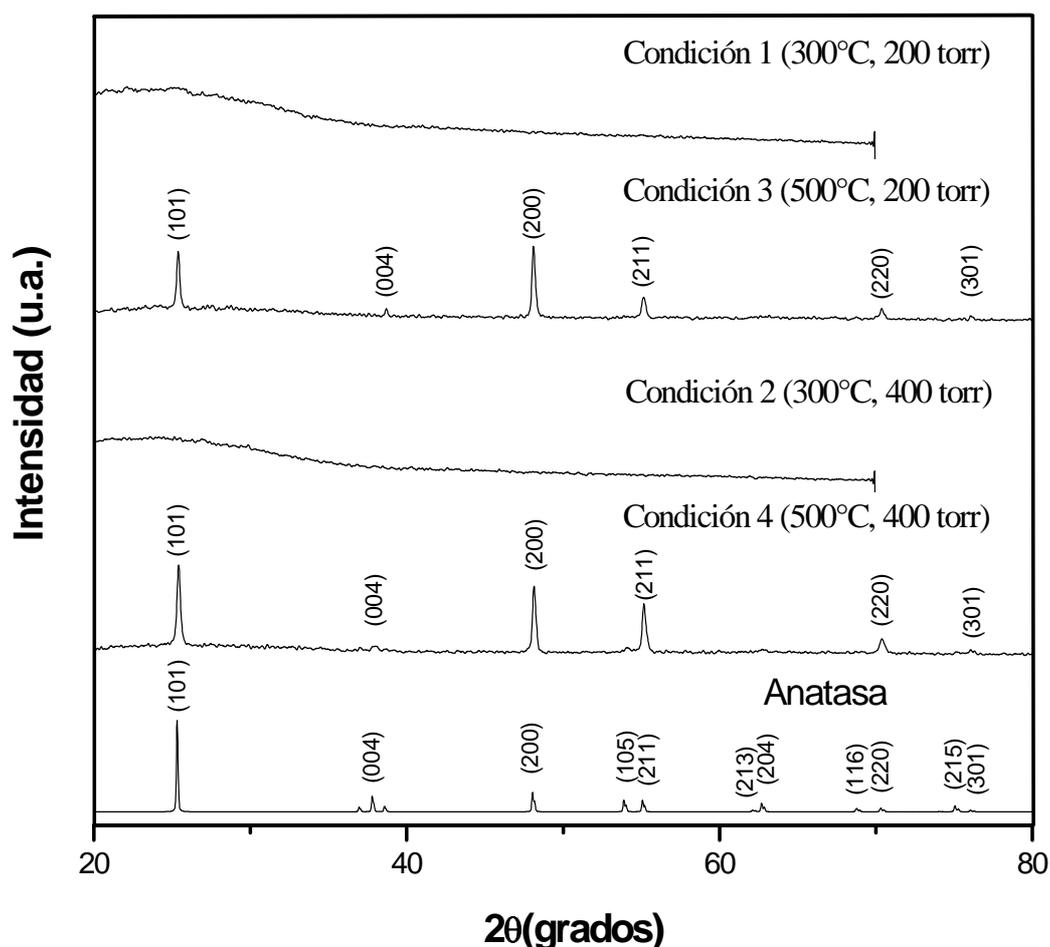


Figura 3.3 Patrones DRX de películas de TiO_2 depositadas a 300 y 500 °C

Esto sugiere que es posible obtener películas TiO_2 en su fase anatasa a $T_{\text{dep}} = 500^\circ\text{C}$, independientemente de los niveles de presión utilizados en este trabajo ($P_{\text{tot}} = 200$ o 400 torr). La ausencia de reflexiones características en las películas preparadas a $T_{\text{dep}} = 300^\circ\text{C}$ puede deberse a una insuficiente activación térmica que permita el incremento de la velocidad de depósito para obtener mayores espesores y/o a una posible naturaleza amorfa de la película, ya que los patrones DRX reportados corresponden a la técnica de ángulo pequeño. Por

otro lado en los patrones DRX se observa un efecto de la presión en la orientación preferencial de las películas TiO_2 . A $T_{\text{dep}} = 500^\circ\text{C}$ y $P_{\text{tot}} = 200$ torr se aprecia un crecimiento con orientación preferencial en el plano (200) respecto al patrón DRX de referencia con orientación aleatoria. Con el incremento de presión a $P_{\text{tot}} = 400$ torr se tiene una orientación preferencial similar pero menos intensa.

Lo anterior es consistente con lo reportado en la literatura, donde se predice un crecimiento aleatorio de cristales cuando los niveles de presión son altos y un crecimiento epitaxial a muy bajos niveles de presión [68]. Por otro lado, Kang reportó que cuando la temperatura de depósito se incrementa de 300 a 500°C se presenta una orientación preferencial en el plano (200) de las películas TiO_2 [69]. Debido a que las películas depositadas a 300°C en la presente investigación no presentan reflexiones, no es posible confirmar de manera categórica lo reportado por Kang, aunque sí se observa la orientación preferencial del plano (200) a $T_{\text{dep}} = 500^\circ\text{C}$.

3.3 Efecto de la adición de oxígeno en la calidad cristalina de las películas TiO_2

En la figura 3.4 se muestran los patrones DRX de películas de TiO_2 depositadas sobre vidrio sílico-sódico-cálcico a 500°C a dos diferentes niveles de presión ($P_{\text{tot}} = 200$ y 400 torr) y dos niveles de oxígeno en el gas de transporte (0 y 30 %), utilizando un flujo total de 100 cm^3/min .

Independientemente de la adición de oxígeno, todas las películas presentan reflexiones características de la fase anatasa. En las películas preparadas a $P_{\text{tot}} = 200$ torr y 0% de oxígeno se observa una orientación preferencial en el plano (200) la cual cambia a una orientación en el plano (211) al incrementarse el contenido de oxígeno a 30%. En las películas preparadas a $P_{\text{tot}} = 400$ torr se manifiesta en menor grado el mismo cambio en orientación preferencial al incrementar el contenido de oxígeno. Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura, donde se señala que la presencia de un gas

adicional en la atmósfera de depósito tiende a modificar la orientación preferencial a planos con índices mayores [68].

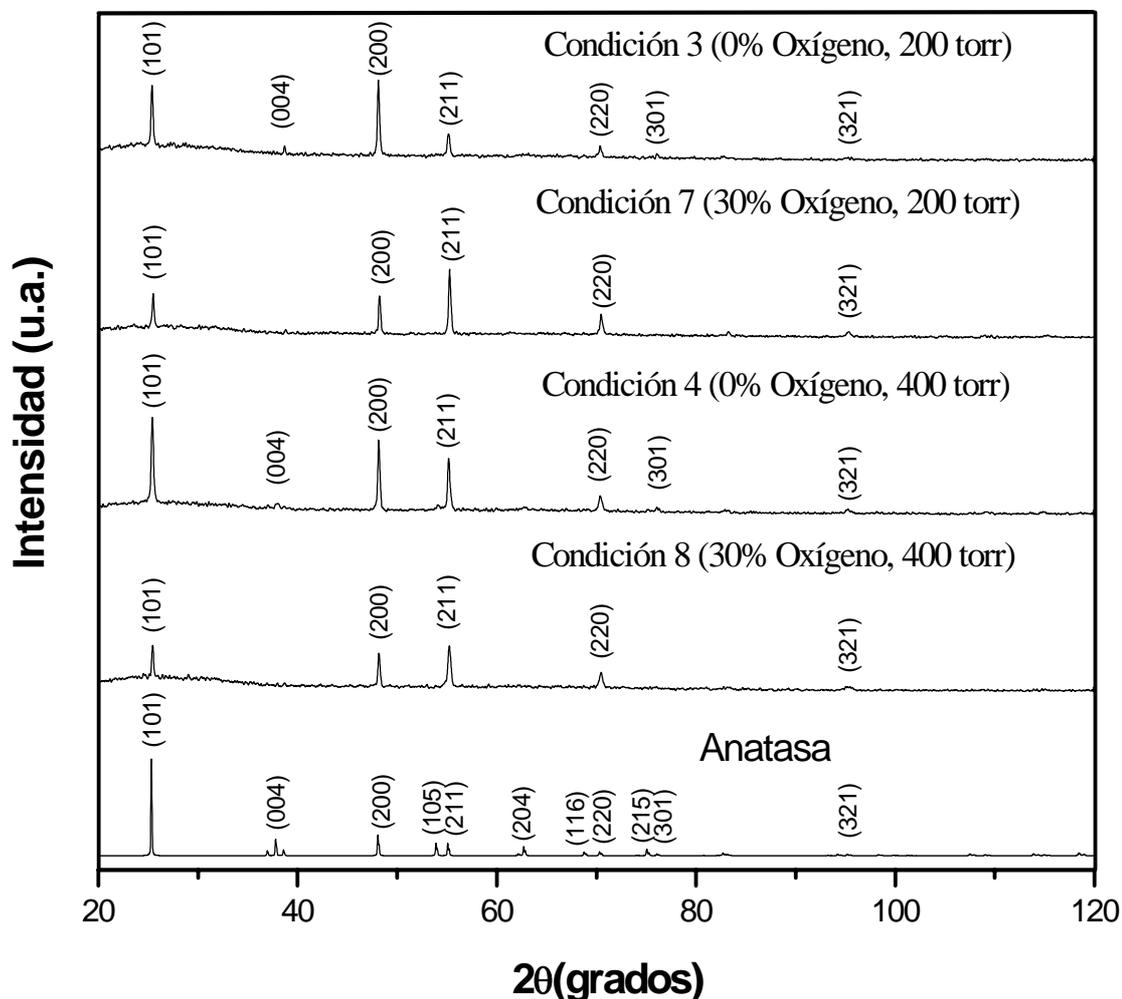


Figura 3.4 Patrones DRX de películas de TiO₂ depositadas con diferente nivel de oxígeno

En la figura 3.5 se resume los diferentes factores de orientación Lotgering (f) para las películas obtenidas a $T_{\text{dep}} = 500^{\circ}\text{C}$, dos niveles de presión (200 y 400 torr) y diferentes niveles de oxígeno (0 y 30 %). Los factores de orientación Lotgering representan la relación de intensidades de las reflexiones en función de un patrón de referencia con orientación aleatoria [70].

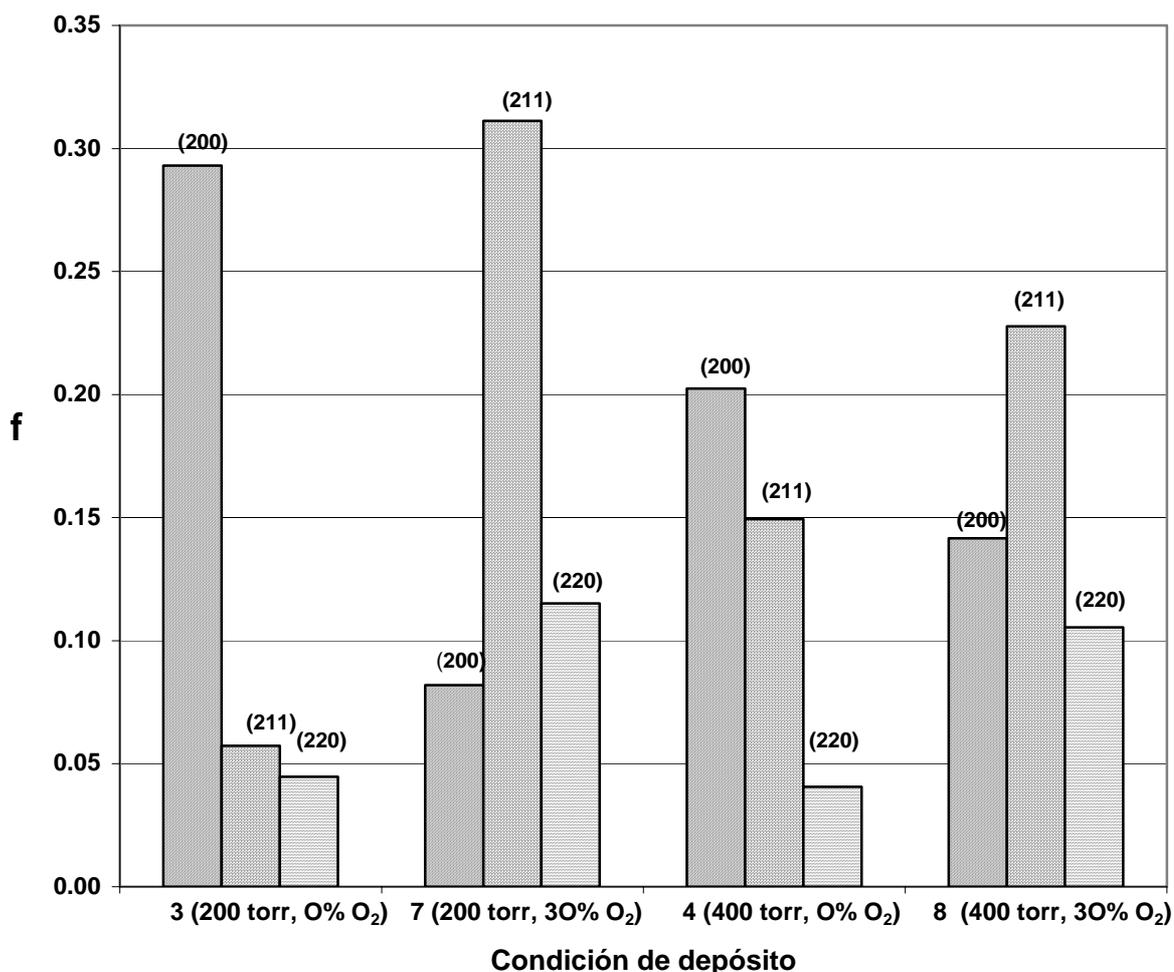


Figura 3.5 Factor de orientación bajo diferentes contenidos de oxígeno en las películas TiO₂

El cambio en la orientación preferencial del plano (200) al plano (211) al incrementarse el porcentaje de oxígeno es evidente en ambos niveles de presión; dichos cambios son más drásticos a $P_{\text{tot}} = 200$ torr (condición 3 y 7). El efecto de la adición de oxígeno en la orientación preferencial puede estar asociado al incremento en la densidad de átomos de oxígeno. La densidad de átomos de oxígeno en el plano (211) puede ser mayor que la densidad de estos átomos en el plano (200); en consecuencia el plano (211) crecerá de forma preferencial en condiciones de mayor disponibilidad de oxígeno.

3.4 Morfología superficial de las películas TiO₂

La figura 3.6 muestra las imágenes de MEB de la morfología superficial de las películas TiO₂, obtenidas a $T_{\text{dep}} = 300^{\circ}\text{C}$ y los dos niveles de presión (200 y 400 torr) y oxígeno (0 y 30 %) analizados.

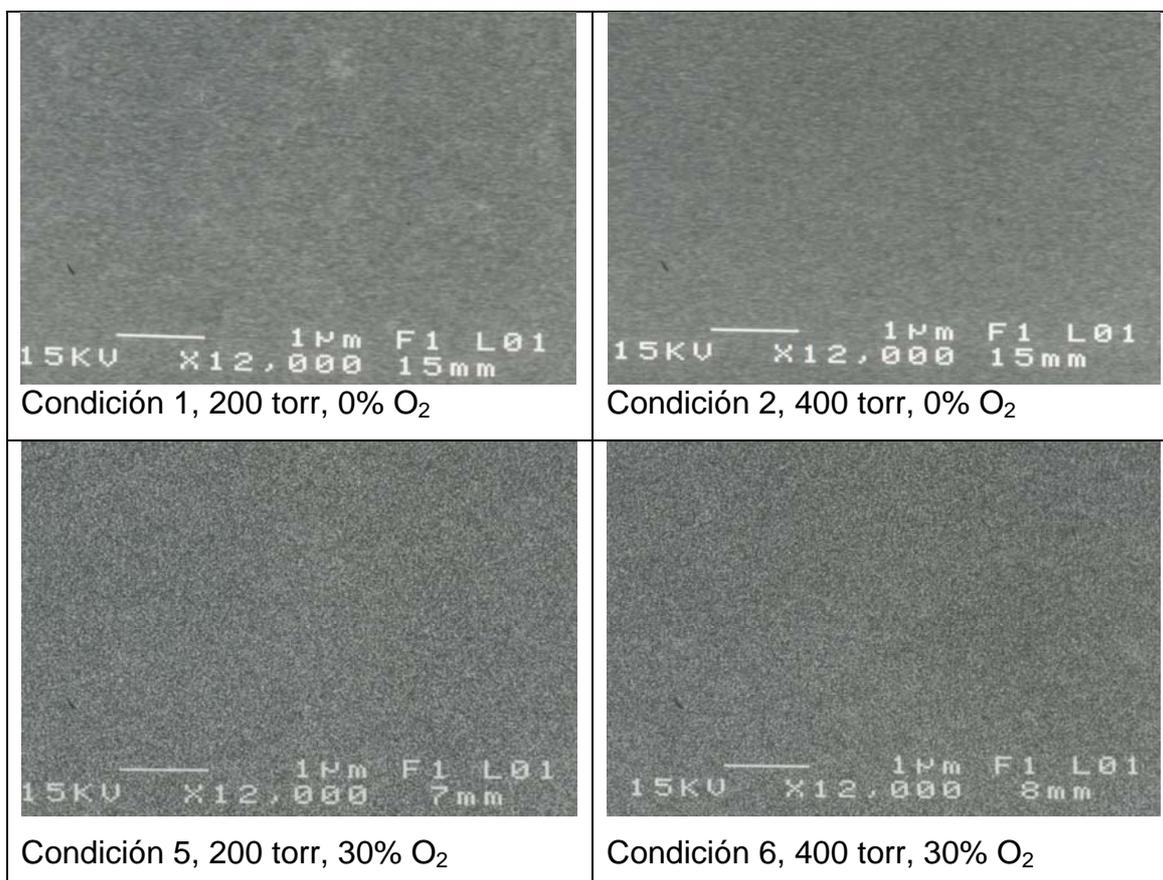


Figura 3.6 Morfología superficial de las películas TiO₂ depositadas a 300°C

En estas imágenes es posible observar que las películas TiO₂ presentan una morfología superficial suave. Estas películas presentan una alta transmisión de luz (74.86, 85.85, 78.47 y 80.64 % T_{luz}), son muy uniformes y con buena adherencia al sustrato.

La figura 3.7 muestra las imágenes de MEB de la morfología superficial de las películas TiO₂, obtenidas a $T_{\text{dep}} = 500^{\circ}\text{C}$. Contrario al caso anterior, las cuatro películas presentan una microestructura granular, posiblemente como resultado de la aglomeración de partículas primarias más pequeñas. La estimación del

tamaño promedio del cristal a partir de las reflexiones DRX de cada una de las películas varia entre 40 y 50 nm, independientemente de las condiciones de depósito.

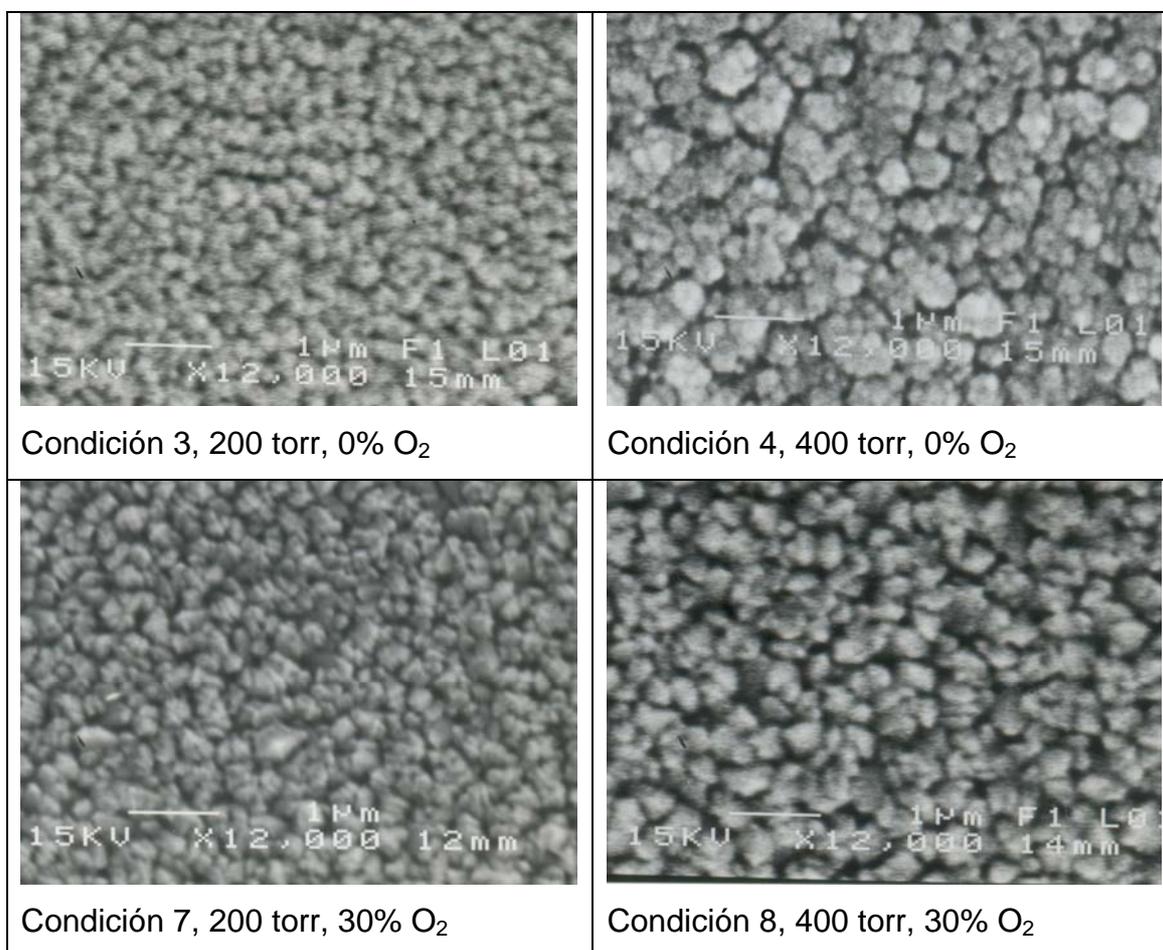


Figura 3.7 Morfología superficial de las películas TiO₂ depositadas a 500°C

Sin embargo, las películas obtenidas a $P_{\text{tot}} = 400$ torr con y sin oxígeno (0 y 30%) presentan partículas secundarias aglomeradas más grandes, manifestando que el crecimiento de partículas aglomeradas secundarias puede estar influenciado por las condiciones de depósito. Por otra parte, las películas preparadas sin adición de oxígeno y dos niveles de presión (200 y 400 torr) exhiben partículas aglomeradas más irregulares, en contraste con las que se prepararon con adición de oxígeno, que las cuales presentan una morfología más definida con apariencia de facetas cristalinas, que pueden estar asociadas a la orientación preferencial en el plano (211) (ver figura 3.5).

3.5 Degradación de azul de metileno sobre las películas TiO₂

La figura 3.8 muestra la variación de la absorbancia sufrida por el azul de metileno contenido en cada uno de los diferentes frascos después de ser expuestos a radiación ultravioleta.

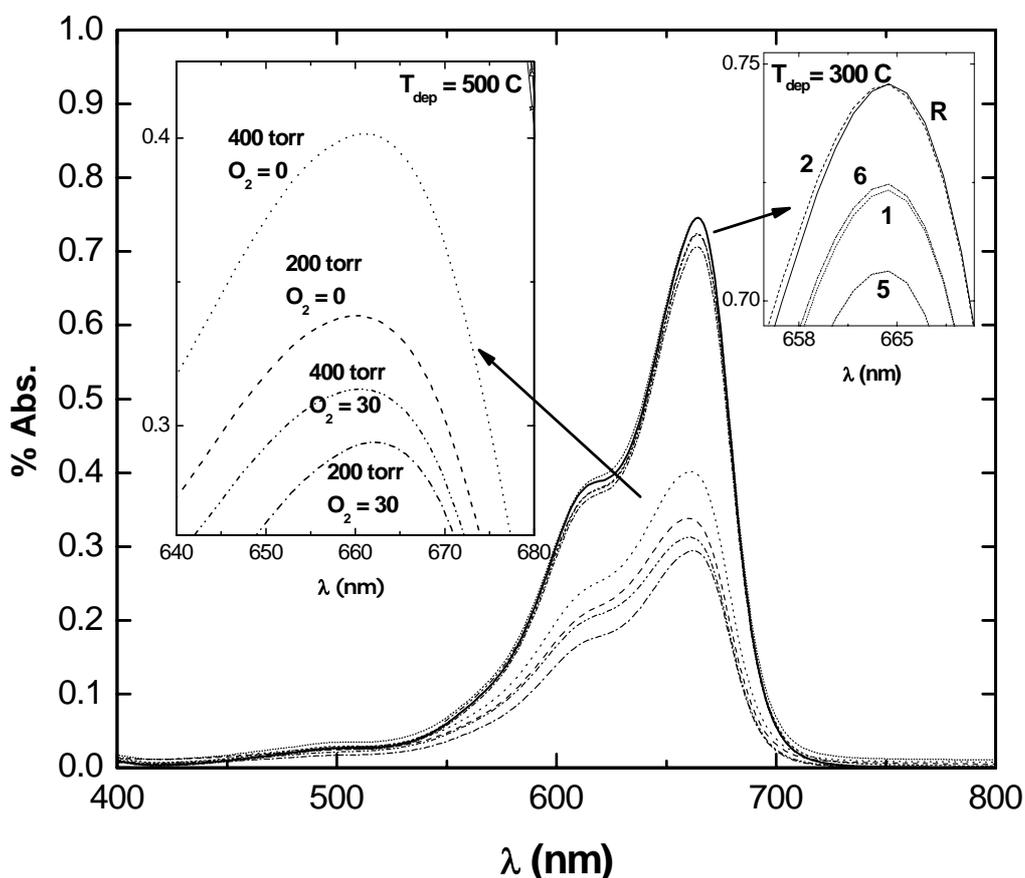


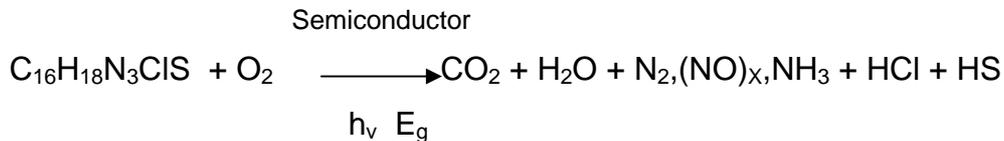
Figura 3.8 Variación de la absorbancia sufrida por el Azul de Metileno en las ocho condiciones del diseño de experimentos

En la figura se presenta la absorbancia de una solución de azul de metileno que sirve de referencia (sin película TiO₂) con una degradación por luz ultravioleta ligera. Por otra parte, es evidente que existe una diferencia en la degradación del azul de metileno producida por las películas TiO₂ preparadas entre $T_{dep} = 300$ y $T_{dep} = 500\text{ C}$. Particularmente en la películas preparadas a $T_{dep} = 500\text{ C}$ el azul de metileno sufre una mayor degradación, disminuyendo drásticamente el % de absorbancia. Las películas obtenidas a 500 C se caracterizan por un mayor espesor, una morfología superficial más rugosa y una cristalinidad bien definida. Por lo que la mayor actividad fotocatalítica

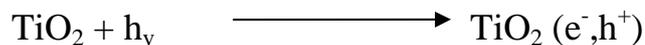
puede estar asociada a una combinación de estos factores: mayor área superficial y mayor disponibilidad de TiO_2 para la reacción de degradación.

Adicionalmente también se aprecia un efecto de la presión y la adición de oxígeno en la actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 . Las películas obtenidas a menor presión ($P_{\text{tot}} = 200$ torr, partículas secundarias aglomeradas más pequeñas) y con adición de oxígeno (30 % de O_2 , orientación preferencial (211)) son las que presentan una mejor actividad fotocatalítica. El mejor desempeño fotocatalítico de estas películas podría estar asociado con la mayor densidad atómica del plano (211) así como con una mayor área superficial. De lo anterior se desprende, que la condición del diseño experimental número 7 ($P_{\text{tot}} = 200$ torr, $T_{\text{dep}} = 500^\circ\text{C}$ y 30% de O_2 en el gas de transporte) es la que presenta un mejor desempeño fotocatalítico.

La degradación del azul de metileno sobre la superficie de un semiconductor (TiO_2) se puede expresar de acuerdo a la siguiente reacción global [19]



Donde la etapa inicial consiste en generar los pares electrón-hueco en la película TiO_2 . Esto es, cuando un fotón con una energía h_ν que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor (E_g), incide sobre éste, se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la banda de valencia:



Los huecos fotogenerados podrían oxidar primero al agua o a los grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie de la película TiO_2 , para formar el radical Ti(IV)OH^\cdot ; mismos que oxidarían a los compuestos orgánicos presentes generando intermedios hidroxilados, que evolucionarían hacia los productos finales de la degradación del azul de metileno o mineralización [19].

3.6 Reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} sobre películas TiO_2

Dado que la fotocatalisis es en esencia una forma de acelerar una reacción redox, es posible reducir metales en soluciones acuosas, lo cual resulta útil para remover iones metálicos tóxicos. La factibilidad de remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par M^{n+}/M^0 . De esta forma, se pueden remover Ag^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} y Pt^{2+} [70]. Para evaluar el comportamiento de las películas TiO_2 obtenidas por CVD en la remoción fotocatalítica de metales se seleccionó la reducción del ión metálico tóxico Cr^{6+} a Cr^{3+} . Para ello, se eligió la película TiO_2 del diseño experimental que presentó un mejor desempeño en la degradación del azul de metileno ($P_{tot} = 200$ torr, $T_{dep} = 500^\circ C$ y 30% de O_2 en el gas de transporte). En la figura 3.9 se observa la banda de absorción característica del Cr^{6+} alrededor de los 350 nm de longitud de onda, la cual esta asociada a la concentración del mismo en la solución de cromato de potasio.

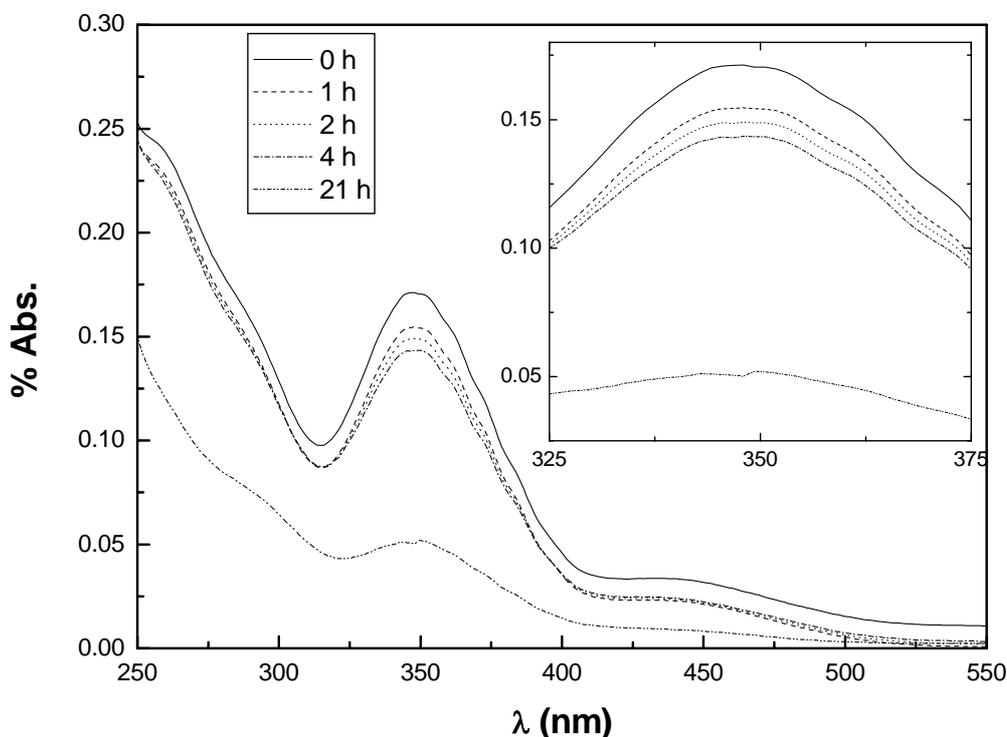


Figura 3.9 Variación de la absorbancia sufrida por la solución conteniendo Cr^{6+} en función del tiempo de exposición en radiación ultravioleta

Es evidente que la absorbancia de la solución va disminuyendo a medida que se incrementa el tiempo de exposición a la radiación ultravioleta, lo que indica que la película TiO₂ está facilitando la reducción del Cr⁶⁺. De acuerdo a la concentración inicial de Cr⁶⁺ (50 ppm) después de una exposición UV de 2 h se logra una transformación del 12.95% y de 70.5% después de 21 h.

Para la reducción del Cr⁶⁺ a Cr³⁺ fue necesario controlar el pH de la solución, debido a que el proceso es más eficiente por debajo de pH = 2, permitiendo que los productos de reducción Cr³⁺ sean solubles. En un pH = 5 se formaría el precipitado Cr₂O₃·H₂O [70].

Para el desarrollo de esta reacción, el oxígeno adsorbido en la superficie de la película actúa como aceptor primario de los electrones fotogenerados en la banda de conducción [73]. Una reacción que representa lo sucedido sería:



3.7 Resumen del efecto de las variables del proceso de CVD

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones de depósito exploradas en el diseño experimental y los resultados de caracterización estructural y actividad fotocatalítica de las películas TiO₂.

Tabla 3.1 Resumen del efecto de las variables del proceso de CVD.

Cond.	T dep. (°C)	P total (torr)	Gas de arrastre N ₂ -O ₂ (cm ³ /min)	Fase cristalina	Transmisión de luz (%)	esp. (nm)	F (200)/(211)	Fotoat. en azul de metileno (%)
1	300	200	100-0		74.86	27		3.0
2	300	400	100-0		85.85	20		0.0
3	500	200	100-0	Anatasa	55.18	1150	(0.29/0.06)	54.6
4	500	400	100-0	Anatasa	47.52	1200	(0.20/0.15)	46.2
5	300	200	70-30		78.47	40		5.3
6	300	400	70-30		80.64	30		2.8
7	500	200	70-30	Anatasa	28.48	1200	(0.08/0.31)	60.5
8	500	400	70-30	Anatasa	32.50	1350	(0.14/0.23)	58.5

Se observa que una baja temperatura de depósito ($T_{\text{dep}} = 300^{\circ}\text{C}$) produce películas TiO_2 con espesores muy delgados (27, 20, 40 y 30 nm), mismos que no permiten identificar una fase cristalina. En consecuencia, las películas obtenidas a $T_{\text{dep}} = 300^{\circ}\text{C}$ presentan una actividad fotocatalítica muy baja (3.0, 0.0, 5.3 y 2.8 %). Por otro lado, las películas realizadas a $T_{\text{dep}} = 500^{\circ}\text{C}$ presentan la fase anatasa del TiO_2 , con, espesores alrededor de 1000 nm. Adicionalmente, las películas TiO_2 obtenidas a menor presión ($P_{\text{tot}} = 200$ torr) y mayor nivel de oxígeno presentan la mayor actividad fotocatalítica (60.5 %); es importante destacar que estas películas presentan orientación preferencial del plano (211). De esta forma, el diseño experimental muestra su utilidad para definir la mejor combinación de las variables del proceso CVD para alcanzar el objetivo deseado.

3.8 Resultados del diseño experimental

Con los valores de transmisión de luz ($\%T_{\text{luz}}$) resultante de las diferentes condiciones del diseño de experimentos, se calculó la magnitud del efecto de cada una de las variables del proceso CVD. La Tabla 3.2 resume los valores de la magnitud del efecto según el diseño factorial 2^3 (apéndice B). El valor $b_0 = 60.44$ indica alrededor de cual valor ha variado la transmisión de luz en el diseño experimental. Se observa que la temperatura es la variable que presenta un efecto mayor ($b_T = -39.04$); el signo negativo indica que la transmisión de luz disminuye al incrementarse la temperatura. La variación de presión de 200 a 400 torr presenta un efecto menor ($b_P = 2.38$), indicando un incremento ligero en la transmisión de luz. Igualmente, la variación del contenido de oxígeno presenta un efecto pequeño, aunque de signo negativo ($b_{\text{O}_2} = -4.20$), mostrando una disminución en la transmisión de luz al utilizar el nivel alto de oxígeno. Finalmente, los efectos combinados muestran que la temperatura modifica los efectos de la presión y el oxígeno ($b_{P,T} = -10.83$, $b_{T,\text{O}_2} = -10.03$ y $b_{P,T,\text{O}_2} = 5.12$), haciéndolos más significativos, mientras que la combinación de las variables presión-oxígeno presenta un efecto muy bajo ($b_{P,\text{O}_2} = 0.72$). En resumen, los resultados indica que la temperatura es la variable que más influye en las características de las películas obtenidas.

Tabla 3.2 Efecto de las variables del proceso CVD en el espesor y la transmisión de luz

Transmisión de luz (%)	Efecto	Coefficiente del diseño	Valor del efecto
74.86	Promedio	b_0	60.44
85.85	P	b_P	2.38
55.18	T	b_T	-39.04
47.52	O ₂	b_{O_2}	-4.20
78.47	P.T	$b_{P.T}$	-10.83
80.64	P.O ₂	$b_{P.O_2}$	0.72
28.48	T.O ₂	$b_{T.O_2}$	-10.03
32.50	P.T.O ₂	$b_{P.T.O_2}$	5.12

La figura 3.10 muestra la variación de la transmisión de luz en función de las variables del diseño de experimentos. Se observa que al incrementarse la temperatura de 300 a 500 °C la transmisión disminuye notablemente, mientras que existe un ligero incremento cuando se aumenta la presión de 200 a 400 torr. Finalmente, la adición de oxígeno (30% de O₂) disminuye ligeramente la transmisión.

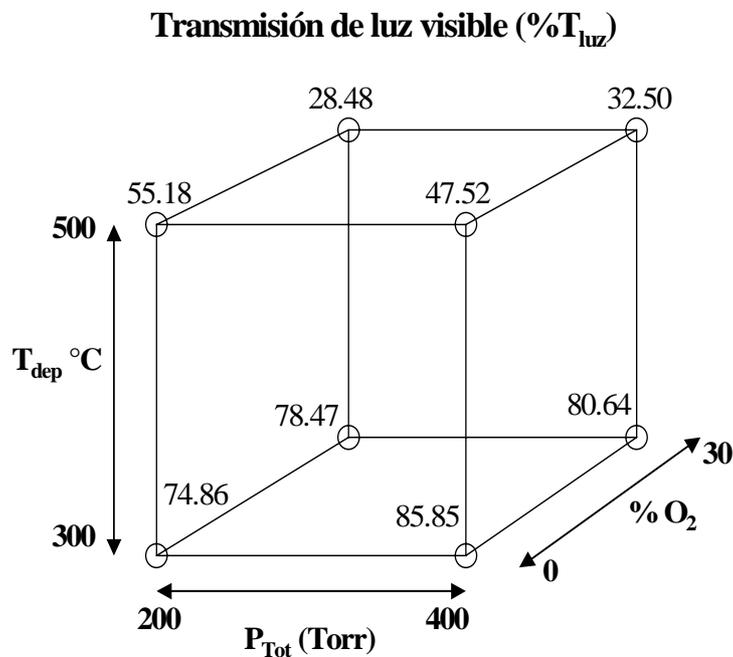


Figura 3.10 Variación de transmisión en la películas TiO₂ en función de las variables del diseño de experimentos

3.9 Ajuste de las variables CVD en base al diseño de experimentos.

Después de analizar los resultados del diseño experimental, se observa que las películas preparadas en los niveles bajos de presión (200 torr) y máximo de oxígeno (30 %) son las que presentan mejor actividad fotocatalítica, y una orientación preferencial (211). Por otra parte las películas realizadas a $T_{\text{dep}} = 300$ °C cumplen con los objetivos de una buena adherencia, morfología superficial suave y una buena transmisión de luz (mínimo 70%). Aunque no fue posible definir si se trata de películas TiO_2 en su fase anatasa.

A pesar de que las películas obtenidas a $T_{\text{dep}} = 500$ °C muestran con claridad la presencia de la fase anatasa, exhiben muy baja transmisión de luz (28.48 %) y una morfología superficial rugosa. Para su aplicación en ventanas autolimpiables, las películas TiO_2 deben tener una morfología superficial suave y una transmisión de luz tan alta que permita una visibilidad aceptable a través de las ventanas. Por lo anterior, se consideró conveniente realizar un ejercicio con el modelo matemático que resulta del diseño factorial 2^3 , para tratar de obtener películas TiO_2 que combinen una buena transmisión de luz y un aceptable desempeño fotocatalítico. Para esto se partió del modelo matemático, ecuación (2), que resulta del diseño de experimentos factorial 2^3 (apéndice B).

$$y = b_0 + b_P X_P + b_T X_T + b_{O_2} X_{O_2} + b_{PXT} X_P X_T + b_{PXO_2} X_P X_{O_2} + b_{TXO_2} X_T X_{O_2} + b_{PXTXO_2} X_P X_T X_{O_2} \quad (2)$$

donde los coeficientes (b_0 , b_P , etc) representan la magnitud de los efectos que se reportan en la tabla 3.1, los valores de las variables CVD (X_P , X_T y X_{O_2}) se calculan a partir del valor deseado de la variable de salida, que en este caso es el $\%T_{\text{luz}}$, y de los niveles de cada una de las variables. Este modelo predice que a una temperatura de depósito de 330 °C deben obtenerse películas con una transmisión del espectro visible del 70 %.

La figura 3.11 muestra las imágenes de MEB de la morfología superficial de las películas TiO_2 , que se obtuvieron bajo las condiciones CVD ajustadas ($P_{\text{tot}} = 200$ torr, $T_{\text{dep}} = 330^\circ\text{C}$ y 30% de O_2).

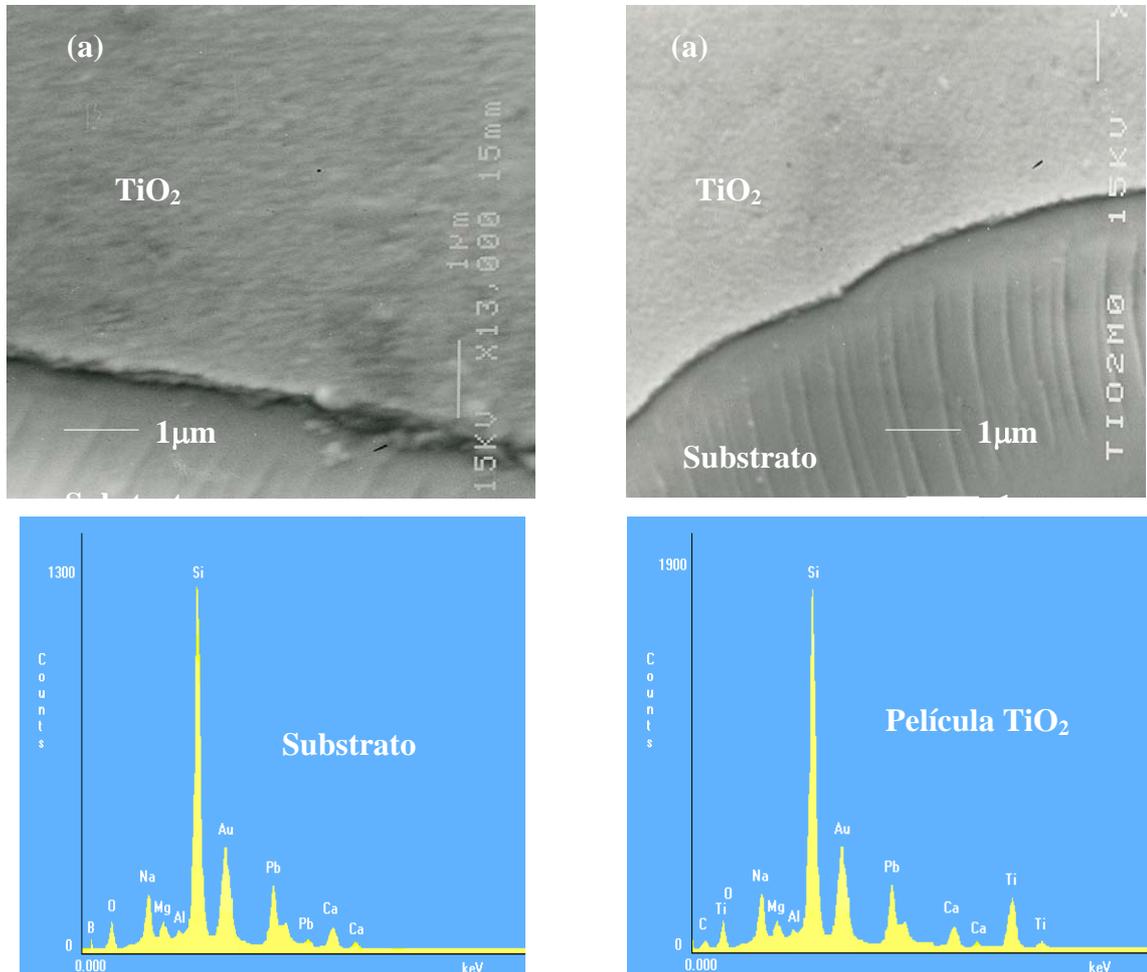


Figura 3.11 Morfología superficial y sección transversal de las películas TiO_2 depositadas a $P_{\text{tot}} = 200$ torr, $T_{\text{dep}} = 330^\circ\text{C}$ y 30% de oxígeno en el gas de transporte

En estas imágenes de MEB se observa que las películas TiO_2 -CVD presentan uniformidad y una morfología superficial suave. El microanálisis EDS confirma la presencia de oxígeno y titanio en las películas.

La adhesión de la película se evaluó en base a la Norma ASTM D3359-02 que permite determinar si la adhesión de una película al sustrato es adecuada. Para ello, inicialmente se realizó una serie de cortes en forma de cuadrícula sobre la superficie de la película a evaluar; posteriormente se aplicó presión

con una cinta adhesiva sobre la superficie de la película previamente cortada y se retiró la cinta adhesiva de forma enérgica. Finalmente, se evaluó la cantidad de película removida. La figura 3.12 muestra las imágenes de la película evaluada antes y después de la prueba de adhesión. Se observa que las muestras evaluadas no presentan desprendimiento de película.

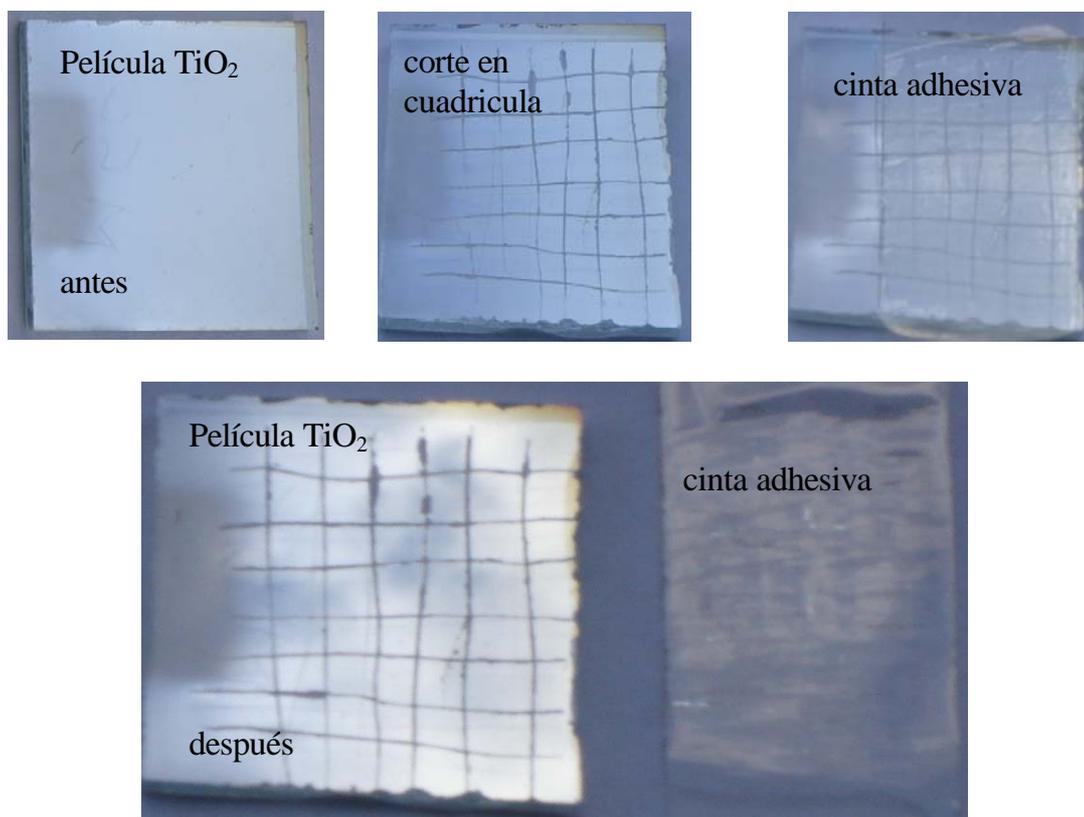


Figura 3.12 Imágenes de la evaluación de la adhesión de películas TiO_2

El perfil topográfico de las películas TiO_2 que se obtuvieron bajo las condiciones CVD ajustadas indicó un espesor ligeramente mayor a 200 nm. Este espesor está relacionado con una transmitancia de 65.85 % el cual es cercano al predicho por el modelo del diseño experimental (70 %). De esta forma las nuevas condiciones de depósito ($P_{\text{tot}} = 200$ torr, $T_{\text{dep}} = 330^\circ\text{C}$ y 30% de oxígeno) permiten obtener películas con aceptable transmisión de luz y una suave morfología superficial, como se propone en uno de los objetivos de esta investigación.

3.9.1 Comparación de la actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 -CVD con productos comerciales

La actividad fotocatalítica de las películas TiO_2 -CVD obtenidas bajo las nuevas condiciones ajustadas de depósito ($P_{\text{tot}} = 200$ torr, $T_{\text{dep}} = 330^\circ\text{C}$ y 30% de oxígeno) se comparó con productos que ya se manejan en el mercado (Activ Pilkington) y productos normalmente usados de referencia (Degussa P25). La evaluación se realizó en función de la degradación de azul de metileno expuesto a radiación ultravioleta.

La figura 3.13 muestra los espectros de transmisión de luz resultante las tres películas (Activ (Pilkington), Degussa P25 y TiO_2 -CVD) utilizadas para evaluar el desempeño fotocatalítico.

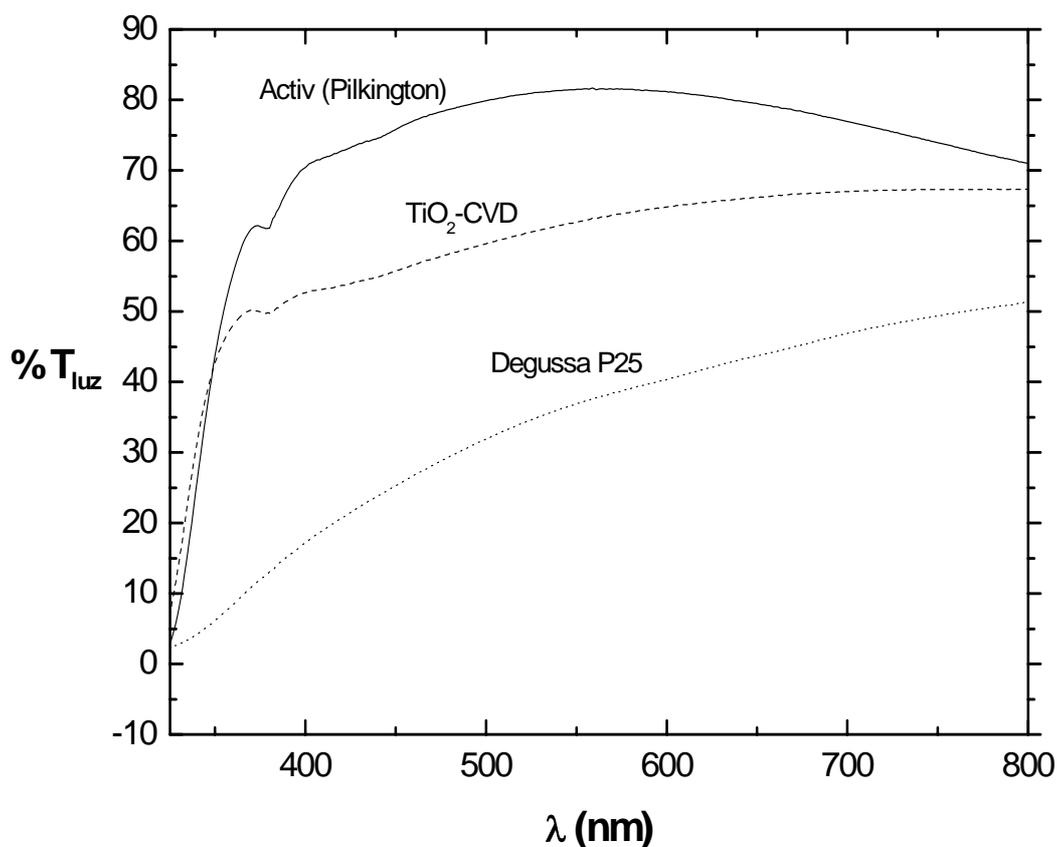


Figura 3.13 Espectros de transmisión de luz de las tres películas (Activ (Pilkington), Degussa P25 y TiO_2 -CVD) utilizadas para evaluar el desempeño fotocatalítico

En la figura 3.13 se observa que la película Pilkington presenta la mayor transmisión de luz (78.95 %), lo que indica que se trata de una película muy delgada y aceptablemente transparente. Por otro lado la película de Degussa P25 muestra una menor transmisión de luz (42.35 %) y una mayor absorción en la región del ultravioleta (menor a 400 nm) manifestando con esto que se trata de una película más gruesa con mayor cantidad de TiO_2 . Finalmente, las películas TiO_2 -CVD muestran una transmisión de luz de 65.85 %, cercana al objetivo del 70%.

La figura 3.14 muestra los patrones DRX de las tres películas (Activ (Pilkington), Degussa P25 y TiO_2 -CVD) utilizadas para evaluar el desempeño fotocatalítico.

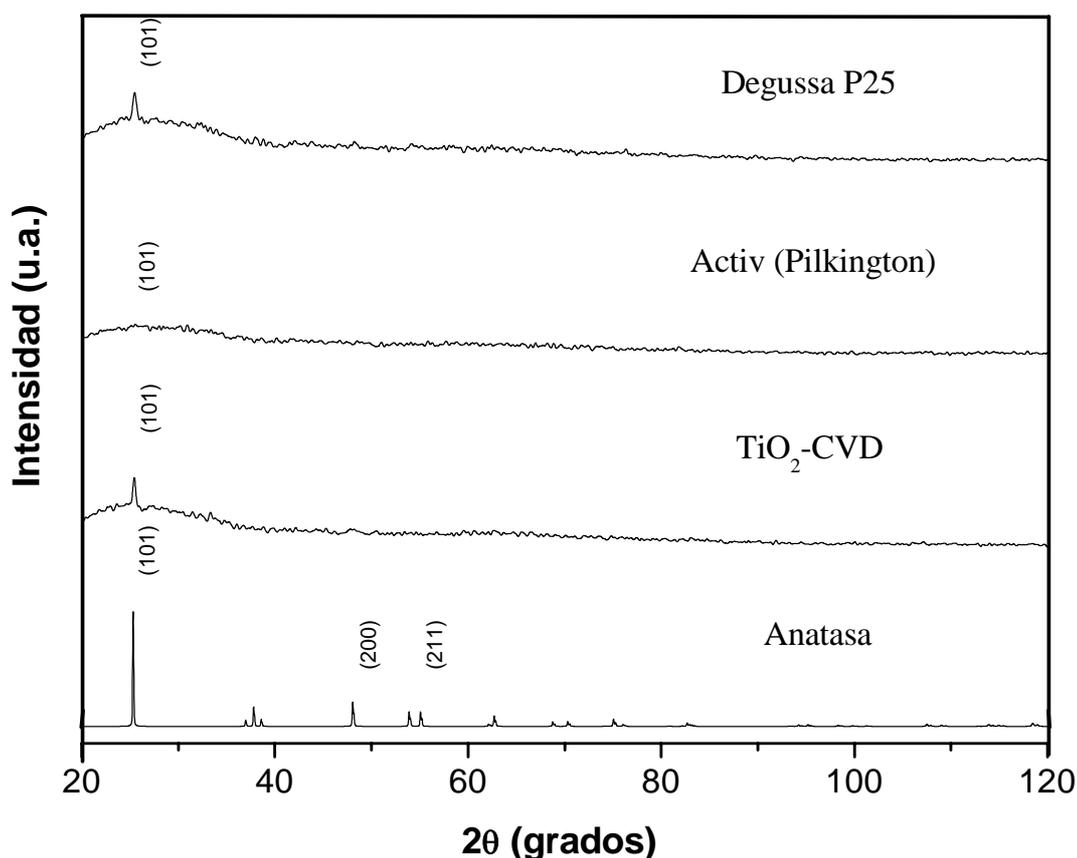


Figura 3.14 Patrones DRX de muestras evaluadas en fotoactividad

Los patrones DRX de las películas Degussa P25 y TiO_2 -CVD muestran una reflexión en $2\theta = 25.5^\circ$ que corresponde al plano (101) de la estructura

tetragonal de la anatasa. A pesar de una sola reflexión, esto sugiere la presencia de la fase anatasa del TiO_2 . Tomando como referencia el patrón DRX de las películas TiO_2 -CVD depositadas a $330\text{ }^\circ\text{C}$ donde apenas se observa la reflexión (101) de la anatasa, es posible que las películas depositadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ sean amorfas.

La figura 3.15 muestra la variación de la absorbancia sufrida por el azul de metileno en contacto con cada una de las películas TiO_2 después de ser expuestas a radiación ultravioleta por un tiempo similar (24 h).

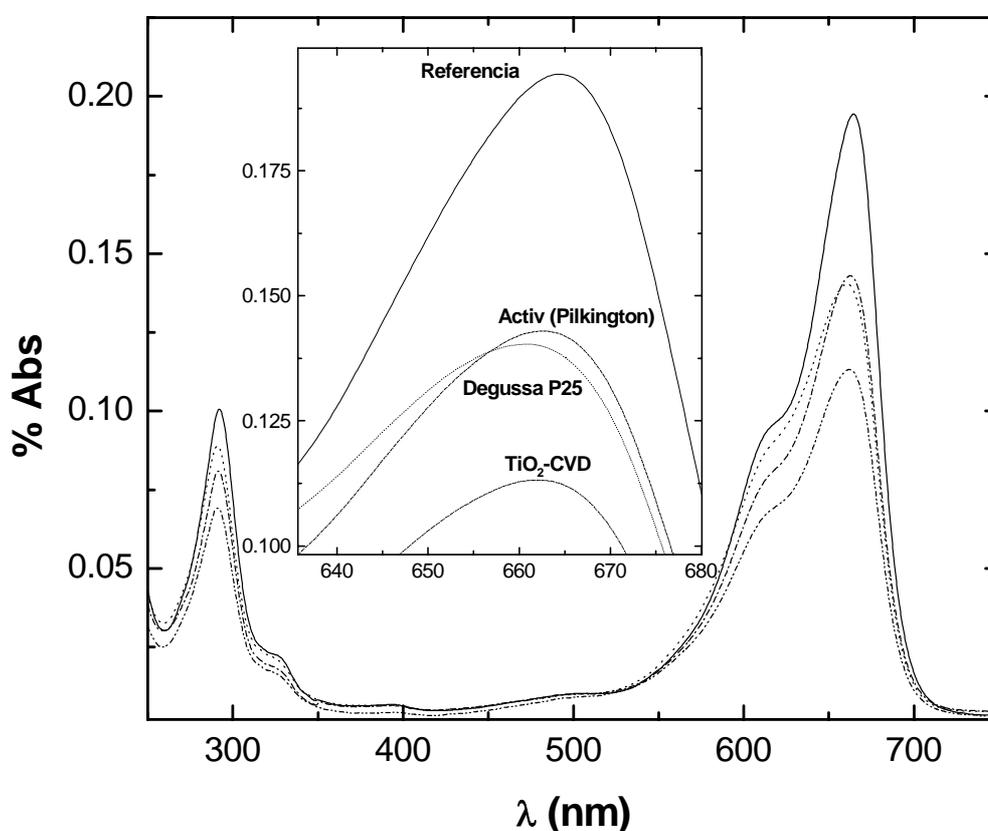


Figura 3.15 Degradación de azul de metileno de las películas Activ (Pilkington), Degussa P25 y TiO_2 -CVD

En la figura se presenta la absorbancia de una solución de azul de metileno con una ligera degradación a la radiación UV como referencia manteniendo el más alto nivel. Por otra parte, es evidente que existe una diferencia en la degradación del azul de metileno producida por las diferentes películas TiO_2 Activ (Pilkington), Degusta P25 y CVD. Particularmente en las películas TiO_2 -

CVD se presenta una mayor degradación del azul de metileno, manifestándose en una menor absorbancia (0.12%). Mientras que las películas Activ (Pilkington) y Degusta P25 muestran valores similares de absorbancia (0.15%). De lo anterior se desprende que las películas TiO_2 -CVD presentan una mejor actividad fotocatalítica que productos similares (Degussa P25 y Activ Pilkington) bajo las mismas condiciones de evaluación.

La figura 3.16 muestra un gráfico de la eficiencia de degradación de la solución de azul de metileno al ser expuesto a radiación ultravioleta en presencia de áreas iguales (5.7 cm^2) de las películas TiO_2 Activ (Pilkington), Degusta P25 y CVD. La película TiO_2 -CVD tiene el mejor desempeño en la degradación de azul de metileno.

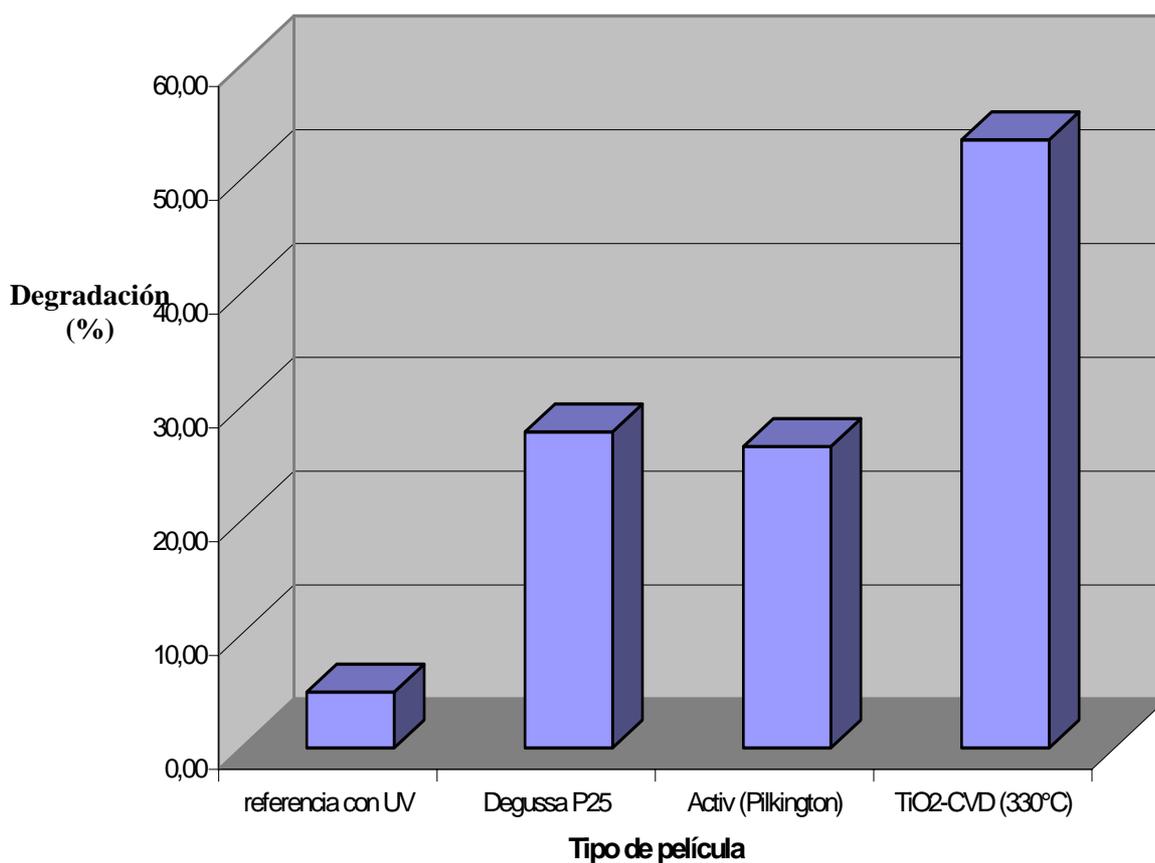


Figura 3.16 Porcentaje de degradación del azul de metileno

3.9.2 Reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+} sobre películas TiO_2 -CVD

En la figura 3.17 muestra la variación de la absorbancia sufrida por la solución conteniendo Cr^{6+} en función del tiempo de exposición en radiación ultravioleta de las películas TiO_2 -CVD con 200 nm de espesor y buena transmisión de luz visible (65.85 %)

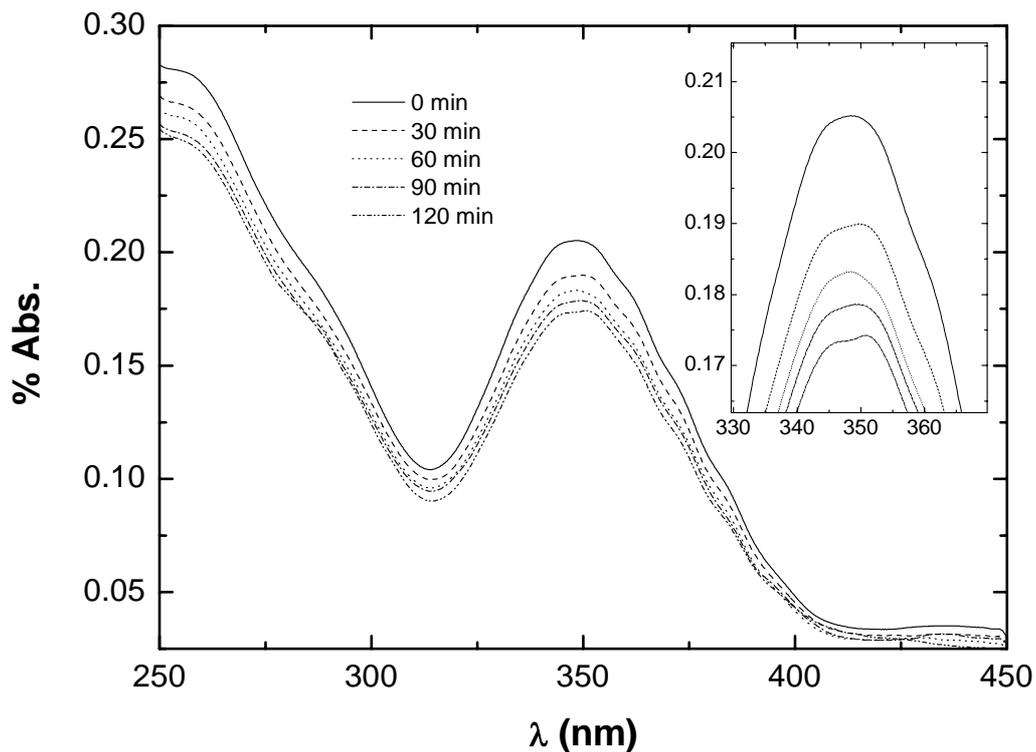


Figura 3.17 Variación de la absorbancia sufrida por la solución conteniendo Cr^{6+} en función del tiempo de exposición en radiación ultravioleta de las películas TiO_2 -CVD

Se observa la banda de absorción característica del Cr^{6+} alrededor de 350 nm de longitud de onda. Es evidente que la absorbancia del Cr^{6+} va disminuyendo a medida que se incrementa el tiempo de exposición a la radiación ultravioleta. Esto permite señalar que la película TiO_2 están facilitando la reducción del Cr^{6+} . Se logra una transformación de Cr^{6+} a Cr^{3+} del 18 % en 2 h de exposición a la radiación ultravioleta.

3.10 Evaluación de las propiedades Hidrofílicas de las películas TiO₂

La evaluación de las propiedades hidrofílicas de las películas TiO₂ se realizó bajo la Norma C 813 – 90 (Standard test method for Hydrophobic Contamination on Glass by Contact Angle Measurement) midiendo el ángulo de contacto de una fase acuosa en la superficie de películas TiO₂-CVD que fueron activadas a diferentes tiempos de exposición a la radiación ultravioleta (365 nm o 2.4 mW/cm²).

La figura 3.18 muestra fotografías de las gotas formadas sobre la superficie de las películas que se utilizaron para evaluar las propiedades hidrofílicas del TiO₂.

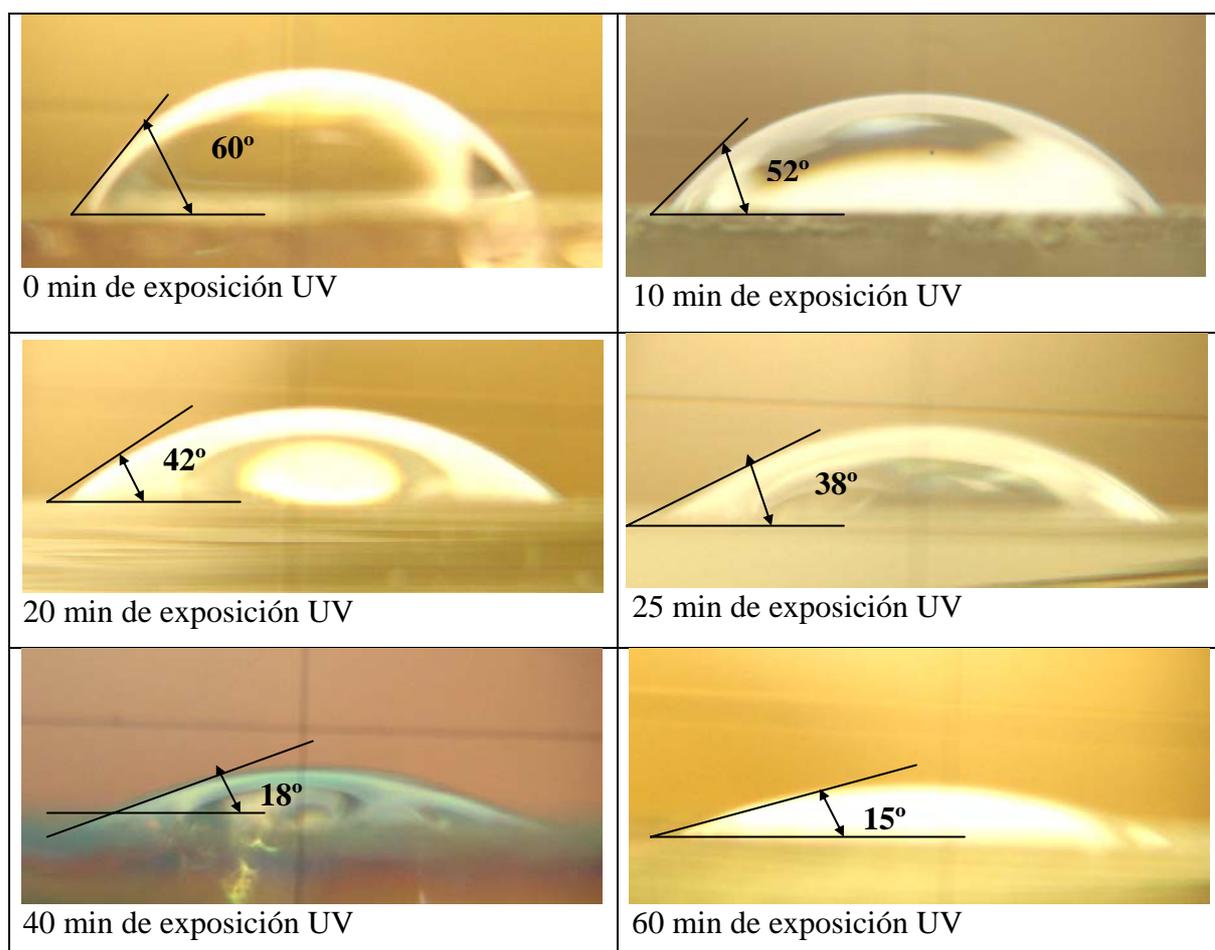


Figura 3.18 Fotos de ángulo de contacto de vidrios con películas de TiO₂-CVD a diferentes tiempos de radiación Ultravioleta

La figura 3.19 muestra la variación del ángulo de contacto en función del tiempo de exposición UV.

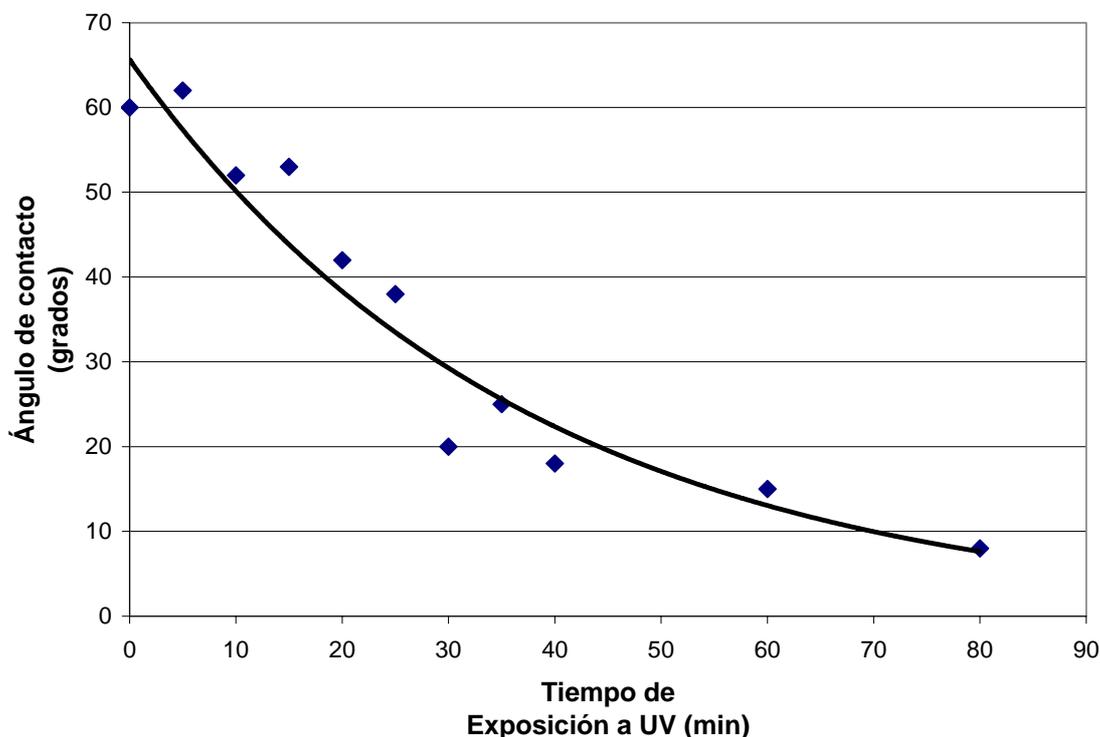


Figura 3.19 Grafica de evaluación del desempeño hidrofílico de las películas TiO_2

Se observa que el ángulo formado por la gota disminuye (62° , 50° , 42° , 38° , 18° y 15°) mientras mayor es el tiempo de exposición. Después de 40 min. la gota moja al vidrio con mayor facilidad (superficie hidrofílica). La variación del ángulo formado por la gota puede explicarse basado en la naturaleza semiconductora del TiO_2 . La variación en el tiempo de exposición a la radiación UV puede generar diferentes cantidades de cargas electrón-hueco en el TiO_2 . La diferentes cantidades de cargas producen diferentes niveles de disociación del agua que a su vez generan diferente cantidad de iones hidroxilos en la superficie de la película. Una superficie rica en hidroxilos produce una superficie más hidrofílica como la que se observa después de 60 min. de exposición en la figura 3.19 [33, 72-74].

Los resultados de este estudio sugieren que las películas TiO_2 -CVD son atractivos candidatos para ser usadas como películas hidrofílicas sobre vidrio flotado (vidrios autolimpiables y antiempañantes).

3.11 Efecto de la temperatura en la velocidad de depósito

El análisis de los efectos en el diseño experimental, mostró que la temperatura es la variable que más influye en el proceso CVD para la obtención de películas TiO₂. Por lo que se determinó la necesidad de realizar un grupo de pruebas adicionales para evaluar la energía de activación de películas TiO₂ y confirmar la importancia de la temperatura en este tipo de películas.

En un reactor CVD, como el usado en esta investigación, la reacción de descomposición del precursor es activada térmicamente, y en consecuencia la temperatura de depósito es una de las variables más importantes. En general, la velocidad de depósito aumenta al incrementarse la temperatura del proceso en una función tipo Arrhenius [68].

$$r = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (2)$$

Donde r es la velocidad de depósito (nm/s), A es el factor de frecuencia, T es la temperatura de depósito (K), R es la constante universal de los gases (8.31 J/(mol K)) y E_a la energía de activación (kJ/mol).

Manteniendo constantes las variables del proceso (presión, alimentación de precursor, gases reactivos), es posible determinar la energía de activación de las películas, en función únicamente de la temperatura de depósito [68].

Para evaluar la energía de activación de películas TiO₂, utilizando el precursor isopropóxido de titanio, se realizó una serie de experimentos en función de la temperatura de depósito (300, 400, 500, 600, 650 y 700°C), manteniendo constante la presión total del sistema en 200 torr.

La figura 3.20 muestra la velocidad de depósito de las películas TiO₂ en función de la temperatura. En la misma figura se presentan también los resultados por Byung-Chang en 2000 [69] y los de Boyd [71] en 2002 utilizando el mismo precursor.

En los resultados de este trabajo, se puede observar que existe una zona (300 – 600°C) donde el valor estimado de la energía de activación ($E_a = 68$ kJ/mol) sugiere un régimen controlado por reacción química [68]. Es decir, la cinética del proceso de formación de las películas TiO_2 es controlada por la reacción química de descomposición del precursor en la superficie del sustrato. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Byung-Chang en 2000 en un intervalo de temperatura similar y por Boyd en 2002 en un intervalo más bajo de temperatura. El menor valor de energía de activación reportado por Boyd puede deberse al empleo de luz ultravioleta para asistir la descomposición del precursor.

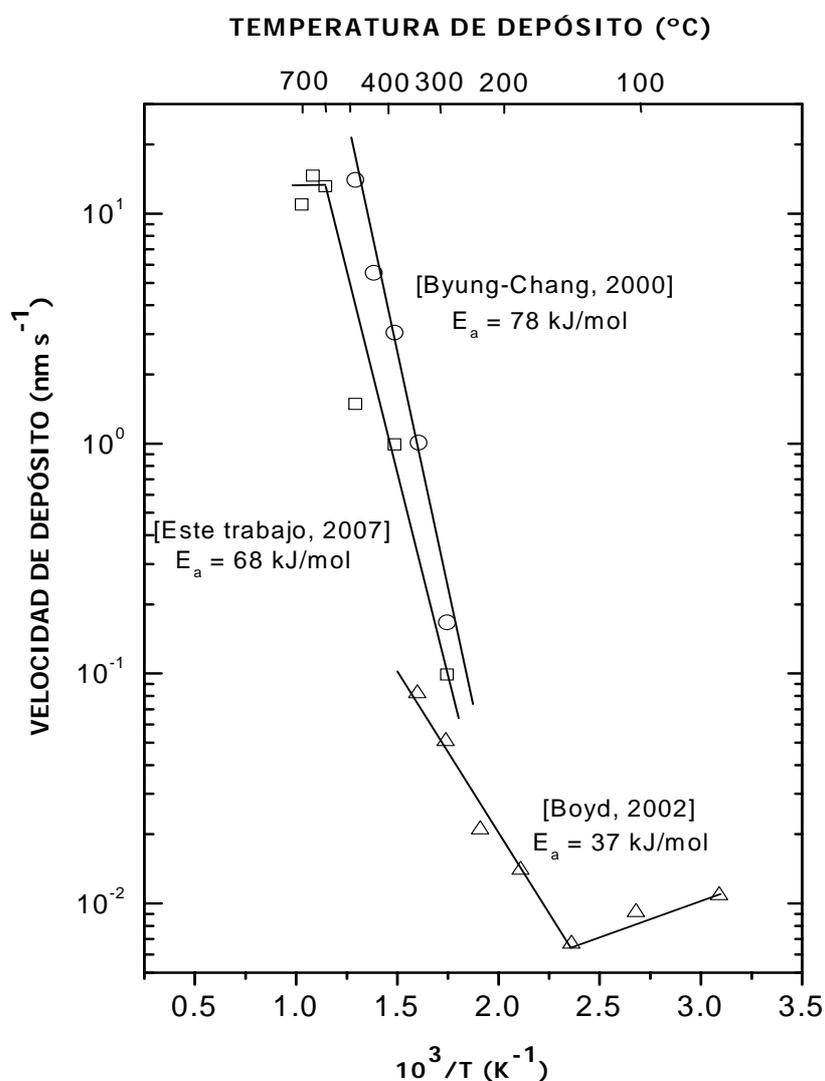


Figura 3.21 Grafica tipo Arrhenius para la velocidad de depósito de las películas TiO_2

CONCLUSIONES

1. Se observó la utilidad de trabajar con un diseño experimental factorial 2^3 , permitiendo ajustar las variables del proceso CVD de acuerdo a las características deseadas en las películas TiO_2 .
2. El proceso CVD permite obtener películas TiO_2 100 % en su fase anatasa bajo las siguientes condiciones de depósito: $T_{\text{dep}} = 330\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{tot}} = 200\text{-}400\text{ torr}$; gas de arrastre (O_2): $0\text{-}30\text{ cm}^3/\text{min}$.
3. Las películas TiO_2 obtenidas por CVD tienen buena adherencia al sustrato, una morfología superficial suave y una aceptable transmisión de luz visible (66 %).
4. Las películas $\text{TiO}_2\text{-CVD}$ presentan mejor desempeño fotocatalítico al compararlas con productos comerciales. Por lo que, su atractiva actividad fotocatalítica e hidrofílica las hace excelentes candidatos para la fabricación de ventanas autolimpiables y anti-empañantes.

Bibliografía:

1. J.D. Chapple-Sokol, C.J. Giunta, R.G. Gordon, Kinetics of silicon oxide thin film deposition from silane and disilane with nitrous oxide, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 105 (1988), 127-32.
2. F.B. Ellis, R.G. Gordon, W. Paul, B.G. Yacobi, Properties of hydrogenated amorphous silicon prepared by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984), 4309-17.
3. S.R. Kurtz, R.G. Gordon, Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperatures, *Thin Solid Films*, 140 (1986), 277-90.
4. R.G. Gordon, Protective overcoat of titanium nitride films, (1987), US 4690871.
5. J.D. Chapple-Sokol, R.G. Gordon, Substrate-dependent growth of atmospheric pressure chemically vapor deposited silicon dioxide from ichlorosilane and oxygen, *Thin Solid Films*, 171 (1989), 291-305.
6. F.B. Ellis, R.G. Gordon, Simple method for preparing hydrogenated amorphous silicon films by chemical vapor deposition at atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983), 5381-4.
7. R.G. Gordon, Chemical deposition of coatings, Belg. (1983), BE 895069.
8. R.G. Gordon, Non-iridescent glass structures. PCT Int. Appl. (1983), WO 8301018.
9. K.M. Gustin, R.G. Gordon, A study of aluminum oxide thin films prepared by atmospheric-pressure chemical vapor deposition from trimethylaluminum + oxygen and/or nitrous oxide, *J. Electron. Mater.*, 17 (1988), 509-17.
10. C.G. Borman, R.G. Gordon, Reactive pathways in the chemical vapor deposition of tin oxide films by tetramethyltin oxidation, *J. Elect. Soc.*, 136 (1989), 3820-8.
11. R.G. Gordon, J. Proscia, F.B. Ellis, A.E. Delahoy, Textured tin oxide films produced by atmospheric pressure chemical vapor deposition from tetramethyltin and their usefulness in producing light trapping in thin film amorphous silicon solar cells, *Sol. Energy Mater.*, 18 (1989), 263-81.
12. H.E. Donley, W.P. Cathers, Apparatus for coating an advancing substrate, (1978) US 4,111,150.
13. C.B. Greenberg, Aqueous chemical suspension for pyrolytic deposition of metal-containing film, (1988) US 4,719,127.
14. J.F. Sopko, K. Sirnhan, Chemical vapor deposition of coatings, (1974) US 3,850,679.
15. R.G. Gordon, Electrically conductive, infrared reflective, transparent coatings of stannic oxide, (1981), US 4265974.
16. R.G. Gordon, Noniridescent glass structures, (1980), US 4187336.
17. R.G. Gordon, Depositing electrically-conductive, infra-red reflective, transparent coatings of stannic oxide, (1979), US 4146657.
18. T. Jenkinson, Method for coating a hot glass ribbon, (1996), US 5,505,989.
19. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995), 69-96.
20. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Wiston, New York, (1976).
21. R. Berendsohn, www.activglass.com

22. I. Shunjiro, T. Yasunori, K. Kimitaka, H. Tamio, Application of photocatalytic anti-fog effect of TiO₂ to curve mirror deposited by EBEP gun, Proc. Int. Symp. Dry Process, (2006), 163-164.
23. P.J. Martin, J. Mater, Ion-based methods for optical thin film deposition, J. Mett. Sci., (1986) 21, 1.
24. S. Ohno, D. Satoa, M. Kona, P. K. Songa, M. Yoshikawab, K. Suzukic, P. Frachd, Y. Shigesato, Plasma emission control of reactive sputtering process in mid-frequency mode with dual cathodes to deposit photocatalytic TiO₂ films, Thin Solid Films, 445 (2003), 207-212.
25. M. Yamagishia, S. Kurikib, P.K. Songa, Y. Shigesato, Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films, 443 (2003), 227-231.
26. S. Ohnoa, N. Takasawaa, Y. Satoa, M. Yoshikawab, K. Suzukic, P. Frachd Y. Shigesato, Photocatalytic TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission control systems, Thin Solid Films, 496 (2006), 126-130.
27. W. Bräuer, J.S. Dicken, G. Teschner, A. Zmelty, New developments in high rate sputtering of dielectric material, Tokyo, 63, (1995)
28. Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, M.R.S., 10 (1995), 2842-2848
29. A. Conde-Gallardo, M. Guerrero, N. Castillo, A.B. Soto, R. Fragoso and J.G. Cabañas-Moreno, TiO₂ anatase thin films deposited by spray pyrolysis of an aerosol of titanium diisopropoxide, Thin Solid Films, 473 (2005), 68-73
30. E. Halary, E. Haro-Poniatowski, G. Benvenuti and P. Hoffmann, Crystallinity of titania thin films deposited by light induced chemical vapor deposition, Applied Surface Science, 168 (2000), 61-65.
31. A. Tuan, M. Yoon, V. Medvedev, Y. Ono, Y. Ma, J. W. Rogers, Interface control in the chemical vapor deposition of titanium dioxide on silicon(100) Thin Solid Films, 377-378 (2000), 766-771.
32. E. Halary, G. Benvenuti, F. Wagner and P. Hoffmann, Light induced chemical vapour deposition of titanium oxide thin films at room temperature, Applied Surface Science, 154-155 (2000), 146-151
33. R.J. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa, Argentina (2001).
34. U.N. Industrial development Org. (ICS-UNIDO). Workshop on Cat. Processes for Clean Chem. Water and Air Depollution. Hammamet, Tunisia, (2000).
35. The 2nd European Workshop on Water, Air and Soil Treatment by Advanced Oxidation Technologies. Université de Poitiers, France. (2001).
36. P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, Surface reactivity of reduced titanium dioxide, Discuss. Faraday Soc., 52 (1971), 140.
37. N. Djeghri y S.J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis: the photo-oxidation of 2-methylbutanone, J. Catal., 62 (1980) , 99.
38. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet y S.J. Teichner, Photointeraction on the surface of titanium dioxide between oxygen and alkanes, Faraday Discuss. Chem. Soc., 58 (1974), 185.
39. J. Hermann, J. Disdier y P. Pichat, Platinum/titanium dioxide catalysts. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support

- to the metal and of the influence of hydrogen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 77 (1981), 2815.
40. H. Courbon, M. Formenti y P. Pichat, Study of oxygen isotopic exchange over ultraviolet irradiated anatase samples and comparison with the photooxidation of Isobutane into acetone, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977), 550.
 41. A. González-Elipe, G. Munuera y J. Soria, Photogeneration of singlet oxygen from TiO₂ surfaces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 75 (1979), 748.
 42. R.I. Bickley y F.S. Stone, Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. Photocatalytic oxidation of isopropanol, *J. Catal.*, 31 (1973), 398.
 43. L.A. Dibble L.A. y G.B. Raupp, Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide, *Catal Letters*, 4 (1990) , 345.
 44. R.M. Alberici y W.F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14 (1997), 55-68.
 45. A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. BKC, Tohyo, 1999.
 46. P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, C. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis ,*Today*, 63 (2000), 363-369.
 47. Destrucción fotocatalítica de especies precursoras y generadoras de malos olores en instalaciones de saneamiento de aguas residuales”. Proyecto: PROFIT: FIT-140100-2001-158).
 48. “Desarrollo y evaluación de un sistema de tratamiento fotocatalítico para la desodorización del aire interior de edificios”. Proyecto: CAM(08.7/0006.1 /2001)
 49. I. Hemme, H. Mangold, S.U. Geissen, A. Moiseev, Doped titanium dioxide, (2003), US 6,627,173
 50. P. Boire, X. Talpaert, Substrate with a photocatalytic coating, (2000) US 6,103,363
 51. Y. Takahashi, Y. Matsuoka, Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti (Oi-Pr) 4-diethanolamine-H 2 Oi-PrOH system, *J. Matt. Sci.*, (1988), 2259-2266.
 52. M. Gartner, C. Parlog, Osiceanu, A.C. Roccaro, C. Pickering, J. Rivory, Spectroellipsometric characterization of lanthanide-doped TiO₂ films obtained via the sol-gel technique, *Thin solid films*, 234 (1993), 561-565.
 53. J Gluszek, J Masalski, P Furman, K Nitsch, Structural and electrochemical examinations of PACVD TiO₂ films in Ringer solution. *Biomaterials*. 18 (1997), 789-94.
 54. N. Kaliwoh, J. Zhang, I. Boyd, Characterisation of TiO₂ deposited by photo-induced chemical vapour deposition, *Appl. Surf. Sci.*, (2002)
 55. C.K. Jung, B.C. Kang, H.Y. Chae, Y.S. Kim, M.K. Seo, S.K. Kim, Growth of TiO₂ thin films on Si (100) and Si (111) substrates using single molecular precursor by high-vacuum MOCVD and comparison of growth behavior and structural properties, *Journal of Crystal Growth*, 235 (2002), 450–456
 56. R.G. Gordon, H. Liang, Surface reactions in the chemical vapor deposition of highly transparent and conductive fluorine-doped zinc oxide, *Book of Abstracts*, 216th ACS National Meeting, Boston, August 23-27 (1998), PHYS-201.
 57. J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry, A.M. Ektessabi, Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering, *J. Biom. Mat. Res.*, 35 (1997), 309-318.

58. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972), 37.
59. E. Pelizzetti, H. Hidaka, Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 2634-2640.
60. Z. Hua, J. Shi,* L. Zhang, M. Ruan, X. Zhao, Acid-prepared mesostructures modified with TiO₂ by a template-titanium tetrabutoxide displacement process, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001), 3130 - 3134.
61. M.L. Hitchman, S.E. Alexandrov, *New Approaches to Titania and Silica CVD Interface(USA)*, 2001
62. J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, M. Leskela, Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000), 385–395.
63. www.britglass.com
64. T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, Weinheim, Germany, (1994)
65. M. Yokozawa, H. Iwasa, I. Teramoto, Vapor deposition of TiO₂, *J. Appl. Phys.*, 7 (1968), 96.
66. Y. Takahashi, K. Tsuda, K. Sugiyama, H. Minoura, D. Makino, M. Tsuiki, Chemical vapour deposition of TiO₂ film using an organometallic process and its photoelectrochemical behaviour, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 77 (1981), 1051.
67. J.M. Fernández, *El Vidrio*, C.S.I.C., Madrid, (1991)
68. R.F. Bunshah, *Handbook of deposition Technologies for films and coatings*, Noyes publications, New Jersey, U.S.A. (1994)
69. B.C. Kang, S.B. Lee, J.H. Boo, Growth of TiO₂ on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organic chemical vapor deposition, *Surf. and Coat. Tech.* 131 (2000), 88-92.
70. M.I. Litter, *Remoción de metales por fotocatalisis heterogénea*. Comisión Nacional de Energía Atómica-UNSAM Buenos Aires, Argentina
71. N. Kaliwoh, J.Y. Zhang, I.W. Boyd, Characterisation of TiO₂ deposited by photo-induced chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 186 (2002), 241-245.
72. A. Fujishima, D. A. Tryk, T. Watanabe, K. Hashimoto, Titanium oxide-coating glass: self-cleaning and antifogging properties and applications *Int. Glass Review*, (1998) 2.
73. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi. T. Watanabe; Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces, *Adv. Mater.*, 10 (1998), 135-138.
74. X.P. Wang, Y. Yu, X.F. Hu, L. Gao, Hydrophilicity of TiO₂ films prepared by liquid phase deposition, *Thin Solid Films* 317 (2000) 148.
75. M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 83 (1995), 341-357.

APÉNDICE A

Evaluación potenciodinámica de películas TiO₂ depositadas sobre acero inoxidable

En este apéndice se presentan los resultados del estudio potenciodinámico de películas TiO₂ depositadas sobre acero inoxidable en un medio de H₂SO₄ 1N. El análisis se realizó de forma adicional a los objetivos de esta tesis, buscando la posibilidad de explorar futuras investigaciones.

La resistencia a la corrosión del titanio y de sus aleaciones es debida a una película pasiva constituida principalmente por dióxido de titanio. Utilizando la técnica de MOCVD se han depositado películas delgadas de TiO₂ sobre superficies de acero inoxidable. En este estudio, se evalúa el comportamiento de las películas de TiO₂ en solución de H₂SO₄ al 1 N a través de curvas de polarización potenciodinámicas a 40°C. Por medio de difracción de Rayos-X se observó que las películas están constituidas principalmente por dióxido de titanio en su fase anatasa. A través de microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó la morfología de las películas. Se encontró una disminución de la velocidad de corrosión en las muestras de acero que tienen una película de TiO₂ en comparación con las muestras de acero puras.

Preparación de películas.

Las películas de TiO₂ fueron preparadas sobre muestras planas de acero inoxidable 314L por MOCVD en un reactor horizontal de paredes calientes. Se empleó como precursor el acetilacetonato de titanio. La temperatura del precursor fue mantenida constante a 280 °C. Las temperaturas de depósito variaron entre 300 y 500 °C. Se utilizó como gas de arrastre Nitrógeno (80%) y Oxígeno (20%) con un flujo total de 100 cm³/min. La presión de vacío fue de 2 Torr. Las muestras de acero inoxidable (24 x 24 x 2.5 mm) fueron lijadas en SiC número 1200 y pulidas a espejo, posteriormente limpiadas con acetona, etanol y agua.

Resistencia a la Corrosión.

El comportamiento a la corrosión de las muestras de acero inoxidable recubiertas con películas de TiO_2 se estudio en una solución de H_2SO_4 al 1 Normal por curvas de polarización potenciodinámicas.

Todos los datos presentados en este estudio fueron obtenidos en un medio de-aereado a 25 °C. Todos los potenciales son expresados con respecto a un electrodo estándar calomel.

Las curvas de polarización se midieron entre -500 a 1500 mV.

El área expuesta de el electrodo de trabajo fue de 1 cm^2

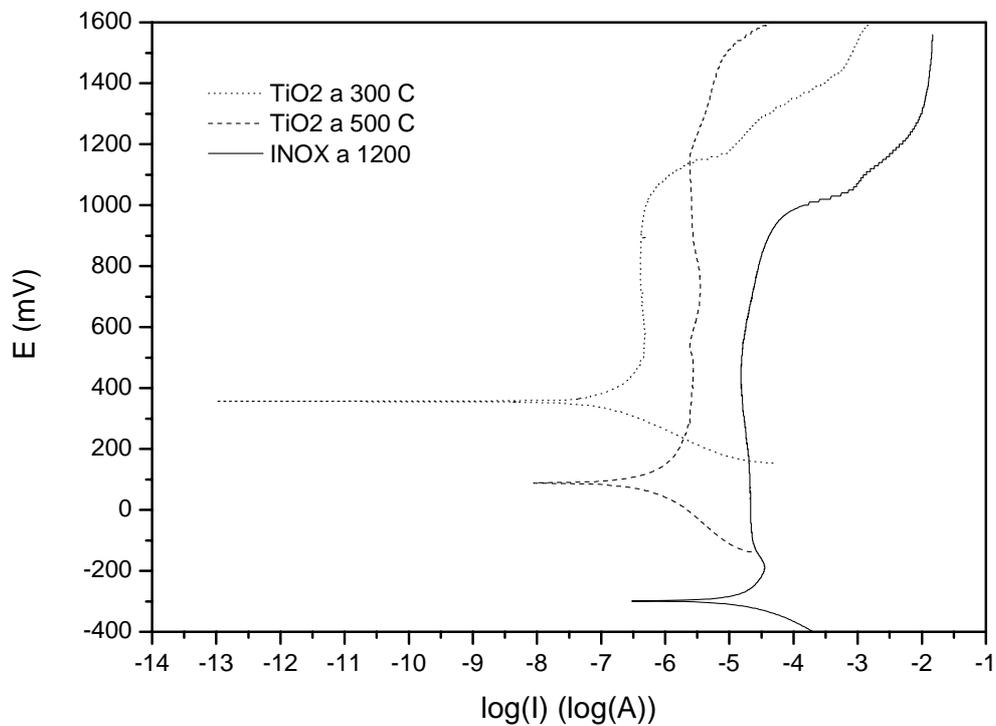


Figura A.1 Curva potenciodinámicas de las películas TiO_2 depositadas en superficies a 1200

Las muestras con películas TiO_2 presentan menos potencial de corrosión lo que significa que tienen menos susceptibilidad a la corrosión, La muestra a 500°C presenta también una mayor resistencia a la corrosión por picadura

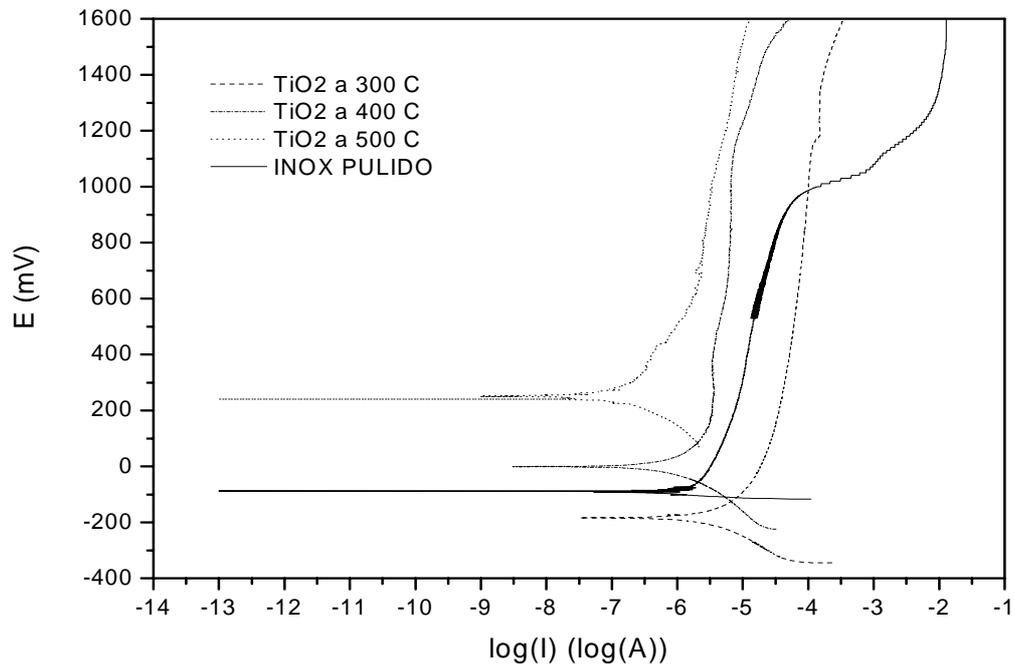


Figura A-2 Curvas potenciodinámicas de películas TiO₂ depositadas en superficies pulidas

La película a 500 presenta una ligera disolución pero con buena resistencia a la corrosión por picadura.

Difracción de Rayos-X

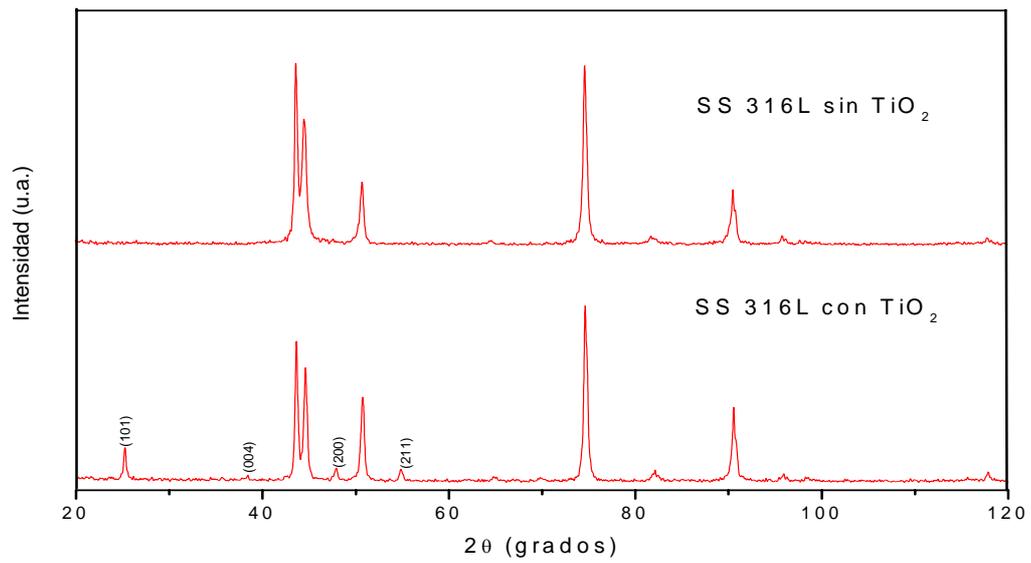


Figura A-3 Patrones DRX de las películas TiO₂ depositadas sobre SS 316L

El difracto de la muestra de acero inoxidable con película de TiO₂ presenta los picos característicos de la anatasa.

APÉNDICE B

EL DISEÑO FACTORIAL COMPLETO 2^k

Cuando el objetivo es medir cómo influyen k factores en un proceso y descubrir si interaccionan entre ellos, el diseño factorial completo 2^k es la estrategia experimental óptima. Este diseño permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior.

Construcción de un diseño factorial completo 2^k

Por su sencillez, una matriz de experimentos factorial completa 2^k no requiere un software especializado para construirla ni para analizar sus resultados. En estos diseños, cada factor se estudia a sólo dos niveles y sus experimentos contemplan todas las combinaciones de cada nivel de un factor con todos los niveles de los otros factores. La Tabla B-1 muestra las matrices 2^2 , 2^3 y 2^4 , para el estudio de 2, 3 y 4 factores respectivamente. La matriz comprende 2^k filas ($2 \times 2 \dots \times 2 = 2^k$ experimentos) y k columnas, que corresponden a los k factores en estudio. Si se construye en el orden estándar, cada columna empieza por el signo $-$, y se alternan los signos $-$ y $+$ con frecuencia 2^0 para x_1 , 2^1 para x_2 , 2^2 para x_3 , y así sucesivamente hasta x_k , donde los signos se alternan con una frecuencia 2^{k-1} .

Tabla B-1. Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos 2^2 , 2^3 y 2^4 .

	x_1	x_2
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

	x_1	x_2	x_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

	x_1	x_2	x_3	x_4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

ESTUDIO DEL EFECTO DE TRES FACTORES EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

1. Planteamiento del problema

Para ilustrar el uso de un diseño factorial 2^3 , consideremos una reacción de síntesis catalizada. Se quiere comprobar qué efecto tienen dos catalizadores A y B sobre el rendimiento de la reacción. Se cree que el tiempo de reacción y la temperatura también pueden influir, y quizás de modo distinto según qué catalizador se utilice. Por tanto, se decide estudiar estos tres factores.

2. Factores y dominio experimental

Los factores escogidos por el experimentador y su dominio experimental se muestran en la Tabla B-2. El dominio experimental de un factor continuo se expresa con los valores mínimo y máximo que puede tomar, y se asigna la notación codificada -1 al nivel inferior y $+1$ al superior ($-$ y $+$ para simplificar). El dominio experimental de un factor discreto (el catalizador) se expresa con la lista de valores que tomará. Y en este caso es irrelevante qué nivel es el -1 y cuál es el $+1$. La notación codificada es especialmente útil para el factor discreto, ya que permitirá obtener una estimación numérica de su efecto a pesar de que el factor no toma valores numéricos.

Tabla B-2. Factores y dominio experimental.

Factores	Dominio Experimental	
	Nivel (-)	Nivel (+)
x_1 : Tiempo de reacción (horas)	6	8
x_2 : Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40	80
x_3 : Catalizador	A	B

3. Matriz de experimentos: el diseño factorial completo 2^3

La Figura B-1 representa el dominio experimental combinado para los tres factores. Cada círculo indica un posible experimento con unos valores concretos de cada factor. ¿Qué experimentos son los más apropiados para conocer como afecta cada factor al rendimiento de la reacción?.

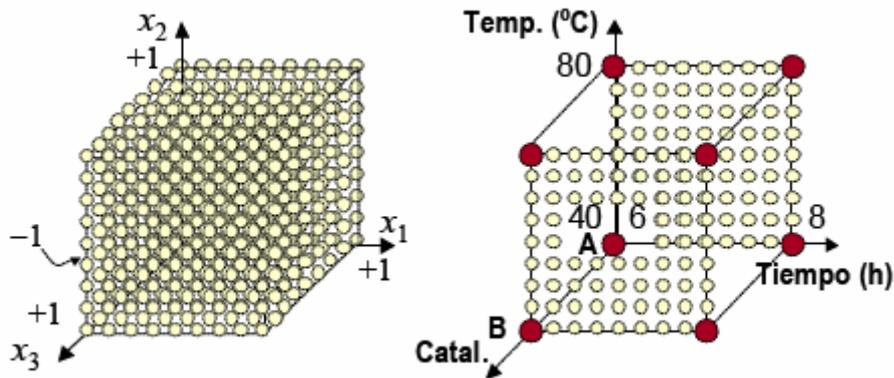


Figura B-1. Dominio experimental para tres factores continuos en variables codificadas (izquierda) y dos factores continuos y uno discontinuo en variables reales (derecha). Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial completo 2^3 .

Tabla B-3. Matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2^3 , plan de experimentación y respuestas medidas.

	Matriz de experimentos			Plan de experimentación			Respuesta
	x_1	x_2	x_3	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Catal.	
1	-	-	-	6	40	A	49 (y_1)
2	+	-	-	8	40	A	54 (y_2)
3	-	+	-	6	80	A	73 (y_3)
4	+	+	-	8	80	A	80 (y_4)
5	-	-	+	6	40	B	31 (y_5)
6	+	-	+	8	40	B	40 (y_6)
7	-	+	+	6	80	B	76 (y_7)
8	+	+	+	8	80	B	89 (y_8)

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores. Los más adecuados son los extremos de su dominio experimental: entre el nivel -1 y el $+1$. Y además esta variación se debe realizar para cada posible combinación de los valores de los demás factores. Esto permitirá

descubrir si el efecto depende de qué valor tomen los otros factores. Todas estas combinaciones están contempladas en el diseño factorial completo 2^3 de la Tabla B-3. En total ocho experimentos correspondientes a 2 niveles del tiempo de reacción por 2 niveles de la temperatura por 2 niveles del catalizador. La Figura B-1 muestra que estos experimentos se realizan en los extremos del dominio experimental. Notar que ningún par de factores varía siempre en la misma dirección. Las columnas no están correlacionadas sino que son ortogonales, con tantos signos + como signos -. Esto permitirá, como veremos, estimar un efecto independientemente de los otros, utilizando las fórmulas de la Tabla B-4.

4. Plan de experimentación y realización de los experimentos

La Tabla B-3 muestra el plan de experimentación que se obtiene al reemplazar los valores - y + por los valores de las variables reales. También muestra los rendimientos obtenidos al realizar los experimentos en orden aleatorio. En la Figura B-2 se han representado estos valores en el dominio experimental.

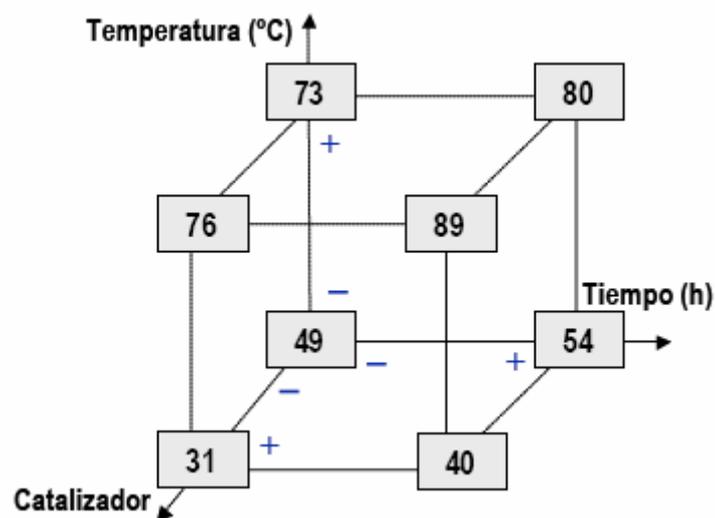


Figura B-2 Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2^3

Las ocho respuestas se pueden combinar para obtener ocho informaciones (tantas como experimentos): el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de dos factores y un efecto de interacción de tres factores. La Tabla B-4 muestra estas ocho combinaciones. El orden en el que

se suman y restan las respuestas viene dado por la matriz de los efectos (también llamada matriz del modelo) de la Tabla B-5. Esta matriz codificada tiene tantas filas como experimentos, y tantas columnas como efectos se estimarán. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna.

Tabla B-4. Cálculo de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado.

Efecto			Valor
promedio	b_0	$(+ y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 8$	61.5
t	b_t	$(- y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 4$	8.5
T	b_T	$(- y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 4$	36.0
C	b_C	$(- y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 4$	-5.0
t x T	$b_{t \times T}$	$(+ y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 4$	1.5
t x C	$b_{t \times C}$	$(+ y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 4$	2.5
T x C	$b_{T \times C}$	$(+ y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 4$	11.0
t x T x C	$b_{t \times T \times C}$	$(- y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 4$	0.5

Tabla B-5. Matriz de los efectos. Tiempo de reacción (t), temperatura (T), catalizador (C). Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar b_0 se añade una columna de +. Para los efectos de interacción $t \times T$, $t \times C$ y $T \times C$, se añaden columnas que son el producto (elemento a elemento) de las columnas t y T, t y C, T y C respectivamente. La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las columnas t, T y C. Las nuevas columnas sólo indican como combinar las respuestas para calcular los efectos. No codifican ninguna variable experimental ni implican nueva experimentación.

	promedio	t	T	C	t x T	t x C	T x C	t x T x C
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

5. Interpretación de los resultados

Valor medio

El valor $b_0 = 61.5$ indica alrededor de qué valor han variado las respuestas. Generalmente también corresponde al valor predicho en el centro del dominio. Esta segunda interpretación carece de sentido para este ejemplo, porque es imposible experimentar en estas condiciones (no existe un catalizador intermedio entre A y B).

Efectos principales

Los efectos b_T , b_t y b_C miden cómo afecta cada factor a la respuesta. El tratamiento que provoca un mayor cambio de rendimiento es variar la temperatura de 40°C a 80°C. El valor $b_T = 36$ indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad. Variar el tiempo de reacción de 6h a 8h también aumenta el rendimiento ($b_t = 8.5$), aunque su efecto es menor que el del cambio de temperatura. Finalmente, el catalizador es el que tiene menor influencia. El signo negativo de su efecto ($b_C = -5.0$) indica que el rendimiento disminuye al cambiar del catalizador A al B.

Es interesante interpretar estos efectos a partir de la Figura B-2. Para el efecto de la temperatura, se debe considerar la cara superior del cubo frente a la cara inferior. Se calcula la respuesta media de los cuatro experimentos a 80°C (nivel +1), y_{T+} , y la respuesta media de los cuatro experimentos a 40°C (nivel -1), y_{T-} . El efecto es:

$$b_T = y_{T+} - y_{T-} = 36 \quad (1)$$

De modo parecido, el efecto del tiempo de reacción es la media de los rendimientos de los cuatro experimentos realizados durante 8 h. (cara derecha del cubo) menos la media de los rendimientos obtenidos durante 6 h (cara izquierda). Y para el catalizador, es la diferencia entre las caras delantera y trasera del cubo. El valor negativo $b_C = -5.0$ se debe a que la media de los cuatro rendimientos obtenidos con el catalizador A es mayor que la media de los rendimientos obtenidos con el B.

Observando sólo los efectos principales, las mejores condiciones parecen ser valores altos de tiempo de reacción y temperatura, y el catalizador A. Sin embargo, esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones.

Efectos de interacción de dos factores

Los efectos b_{TxC} , b_{TxT} y b_{TxC} miden la influencia que tiene una combinación de factores en la respuesta. Existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otro(s) factor(es). Comparando cada par de experimentos con el mismo tiempo de reacción y catalizador: cada experimento de la cara inferior del cubo frente al de la cara superior. Variar de 40°C a 80°C siempre aumenta el rendimiento. Sin embargo, con el catalizador B aumenta aproximadamente un 47% mientras que con el catalizador A sólo aumenta un 25%. Por tanto, cambiar de temperatura tiene un efecto distinto según qué catalizador se utilice. Esto se traduce en que el efecto de interacción entre temperatura y catalizador es elevado $b_{TxC} = 11.0$. Este valor alerta de que $b_T = 36$ es un promedio entre valores muy distintos (47% y 25%).

Si el efecto de la temperatura depende del catalizador, el efecto del catalizador depende de la temperatura. Así que también debemos reinterpretar el efecto principal del catalizador. El efecto principal $b_C = -5.0$ indica que, en promedio, es preferible utilizar el catalizador A. Sin embargo, el elevado valor de b_{TxC} indica que puntualmente el efecto puede ser distinto. En la Figura B-2 vemos que, para cualquier tiempo de reacción, el catalizador A proporciona mejores rendimientos que el B a 40°C. Pero a 80°C los mayores rendimientos los produce el B. Incluso el máximo rendimiento se ha obtenido con el catalizador B.

En conclusión, antes de interpretar los efectos principales, hay que considerar si existen efectos de interacción significativos. Si es así, no se puede interpretar individualmente el valor de cada efecto principal. Respecto a las dos interacciones restantes que involucran al tiempo de reacción, vemos que para cada par de experimentos con la misma temperatura y catalizador, el rendimiento en 8 h. siempre es mayor rendimiento que en 6h. Y todos los incrementos son parecidos, lo cual se refleja en que la interacción del tiempo

de reacción con los otros dos factores es menor ($b_{t \times T} = 1.5$ y $b_{t \times C} = 2.5$). Para conocer si estas interacciones son significativas hay que compararlas con una estimación del error experimental.

Efecto de interacción de tres factores

El valor $b_{t \times T \times C} = 0.5$ indica en qué grado el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores. En nuestro ejemplo este efecto es muy pequeño comparado con el de los efectos principales y las interacciones de dos factores. Es habitual que los efectos de interacción sean cada vez menos importantes cuantos más factores se consideran en la interacción.

En conclusión, los experimentos del diseño factorial 2^3 han permitido descubrir que el rendimiento mejora al aumentar el tiempo de reacción y la temperatura, y que el catalizador B proporciona mayores rendimientos, pero sólo a temperatura alta.

Realizar los experimentos en orden aleatorio.

Los experimentos no se deben realizar en el orden indicado en la matriz de experimentos. El motivo es evitar que el efecto de un factor esté confundido con el de otro factor no intencionado y se introduzca sesgo en los valores de los efectos. Por ejemplo, si un experimentador realiza los experimentos 1-4 (que emplean el catalizador A) y otro los experimentos 5-8 (los del catalizador B), no es posible saber si la diferencia entre las respuestas medias de los dos grupos es debido al cambio de catalizador o a que los experimentadores trabajan diferente. Es decir, el efecto del catalizador estará confundido con el efecto del experimentador. Esta confusión se puede evitar realizando los experimentos en orden aleatorio. La aleatoriedad también se debe aplicar si se realizan repeticiones.

La forma general para calcular los efectos de una matriz de experimentos es ajustar un modelo de regresión multivariante por el método de mínimos cuadrados. Para un diseño 2^3 se ajusta el modelo:

$$y = b_0 + b_t x_t + b_T x_T + b_C x_C + b_{tT} x_t x_T + b_{tC} x_t x_C + b_{TC} x_T x_C + b_{tTC} x_t x_T x_C$$

donde x_t , x_T , x_C son los valores codificados que han tomado los factores en los experimentos 3. Si los factores han tomado exactamente los valores -1 y $+1$, los coeficientes del modelo son la mitad de los efectos calculados en la Tabla 4 (excepto para b_0 , que coincide en ambos casos). Es decir, los coeficientes del modelo indican el cambio de respuesta cuando el factor cambia en una unidad codificada (desde el centro del dominio experimental hasta uno de los extremos, de 0 a $+1$) mientras que los efectos de la Tabla 4 indican el cambio de respuesta cuando el factor cambia en dos unidades codificadas (entre los dos extremos de su dominio experimental, de -1 a $+1$). Como la información se obtiene comparando los efectos entre sí, ambos métodos de cálculo conducen a la misma información. Si algún factor se ha desviado de los valores indicados -1 o $+1$, las columnas de la matriz del modelo dejan de ser ortogonales y sólo el método de mínimos cuadrados proporciona los valores correctos de los efectos.

COMENTARIO Y CONCLUSIONES

Los diseños factoriales completos comprenden los experimentos óptimos para estudiar qué variables influyen en el sistema. En nuestro ejemplo, con sólo ocho experimentos hemos determinado los efectos principales de tres factores, y sus interacciones. Estos efectos al principio pueden no ser obvios para el experimentador y no se habrían descubierto variando un-factor-cada-vez. Por ejemplo, si desafortunadamente hubiéramos probado los catalizadores A y B sólo a 40°C y 6 horas, habríamos escogido el catalizador A. La experimentación posterior para estudiar el tiempo de reacción y la temperatura no habría explorado la región del catalizador B que, a temperaturas altas, proporciona los mayores rendimientos. Los mayores beneficios de los diseños factoriales completos se obtienen cuando se deben estudiar pocas variables. El

motivo es que el número de experimentos crece exponencialmente con el número de factores. Por ejemplo, para 8 factores, el diseño 2^8 comprende 256 experimentos. Éstos permiten estimar 256 efectos, muchos de los cuales son interacciones de orden elevado y no serán significativos. Para estudiar un número elevado de factores, es más eficaz utilizar sólo una fracción de un diseño factorial completo.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Ferré, F. X. Rius Técnicas de Laboratorio, 274, 2002, 648-652
2. J. Ferré Técnicas de Laboratorio, 2003, En prensa
3. Carlson R. Design and optimization in organic synthesis. Elsevier: The Netherlands 1992
4. D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong,. P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Elsevier, Amsterdam 1997.

APÉNDICE C

II MARCO TEÓRICO

2.1 FASES CRISTALINAS DEL TiO₂

El TiO₂ se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas, rutilo, anatasa y brokita. El rutilo es utilizado como pigmento y como opacificante. La fase anatasa encuentra aplicaciones en fotocatalisis y celdas solares nanoestructuradas. La figura C-1 muestra las dos fases principales del TiO₂. [58]

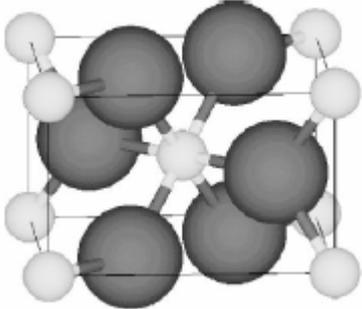
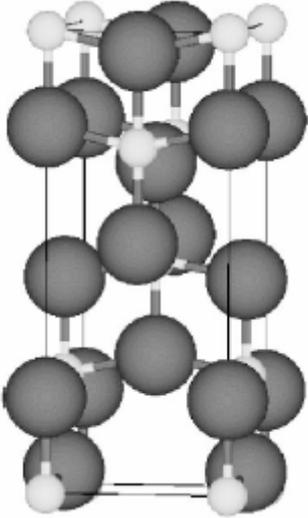
 <p style="text-align: right;">(a)</p>	 <p style="text-align: left;">(b)</p>
<p>Rutilo Grupo espacial: P4₂/mnm Z = 2 a = 4.587 Angstroms c = 2.954 Angstroms Coordinación: 8:3</p>	<p>Anatasa Grupo espacial: I4/amd Z = 2 a = 3.782 Angstroms c = 9.502 Angstroms Coordinación: 8:3</p>

Figura C-1 Estructuras de las fases de TiO₂ [58]

2.2 ESTABILIDAD DE LAS FASES DEL TiO₂

Estudios previos realizados sobre TiO₂, han reportado un promedio de la entalpía superficial del rutilo y anatasa de 1.93 y 1.43 J/m², respectivamente. Para el TiO₂ nanocrystalino, la secuencia de transformación se puede explicar por el cruce de entalpias de la figura C-2, en donde se puede observar que si inicialmente se forma brookita con un área superficial de 40 m²/g, será metaestable respecto a la anatasa y al rutilo y la transformación durante el crecimiento de grano será energéticamente debilitada. Por otra parte, la ausencia de granos grandes de anatasa es consistente con la mayor energía requerida para su transformación a rutilo. Así, los estudios concluyen que la fase anatasa es termodinámicamente estable en escala de unos cuantos nanómetros, esto es, cuando todas las partículas de las tres fases rutilo anatasa y brookita sean menores a 11 nm la fase anatasa será la más estable y en consecuencia la que reporta una mayor área superficial.

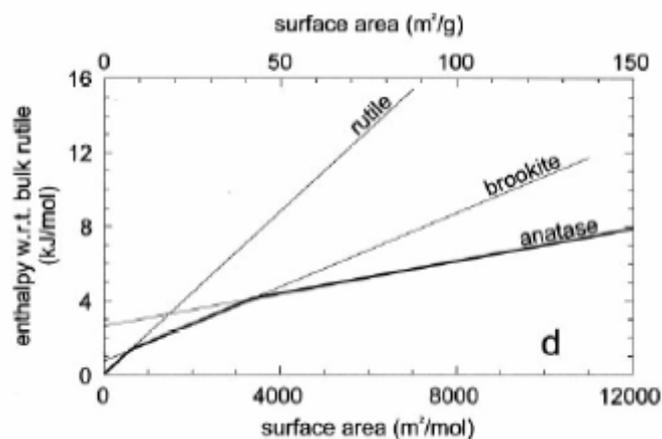


Figura C-2 Entalpía de las fases de TiO₂ en muestras monocristalinas [59]

Para establecer la estabilidad de las fases también se puede consultar un diagrama presión-temperatura como el de la Figura C-3, donde se observa que la anatasa es estable a temperaturas menores a 600 °C.

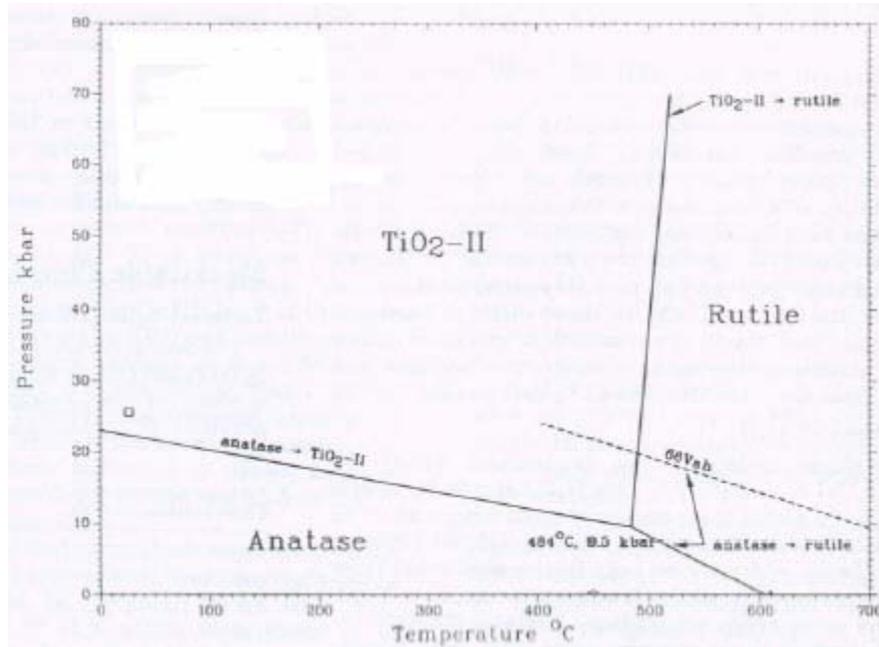


Figura C-3 Diagrama presión vs. Temperatura de las fases del TiO_2

2.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO_2 .

El dióxido de titanio es un semiconductor caracterizado por dos bandas de energía separadas: una banda llena de valencia de baja energía y una banda vacía de conducción de alta energía. Una región de energía prohibida llamada band gap existe entre las bandas de conducción y de valencia. La energía del band gap es de 3 eV correspondiente a una longitud de onda de 380 nm (figura C-4). Cuando la superficie del TiO_2 es expuesta a UV, ésta es excitada y produce electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Bajo condiciones apropiadas, los pares electrón-hueco generados migran a la superficie del TiO_2 para reaccionar con especies adsorbidas.

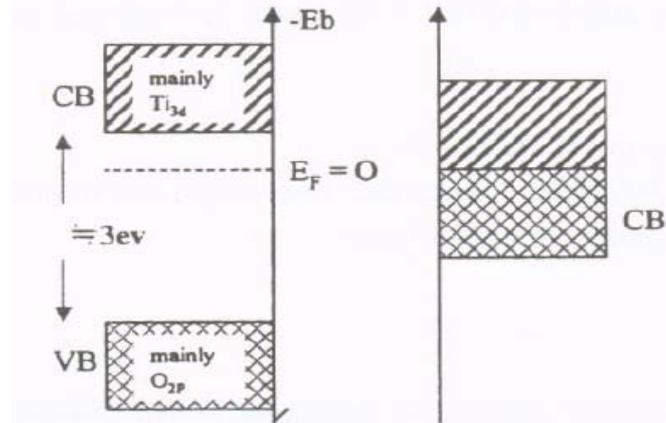


Figura C-4 Estructura electrónica del Ti y del TiO₂

La oxidación puede ocurrir en la superficie para cualquier especie que tenga un potencial de oxidación menos positivo que la banda de valencia del semiconductor. Condiciones similares deberían considerarse para foto-inducida reducción. Estas reacciones de oxido-reducción toman lugar en el TiO₂ y consecuentemente los radicales pueden ser generados. Bajo condiciones atmosféricas, electrones reaccionan con el oxígeno adsorbido para producir aniones súper oxido (O²⁻). Por otro lado, los huecos reaccionan con agua adsorbida para producir radicales hidroxilo (OH[·]). Estos oxígenos activados tienen entonces fuerte poder de oxidación. Especialmente, los radicales (OH[·]) pueden oxidarse para descomponer las sustancias orgánicas excepto el PTFE.

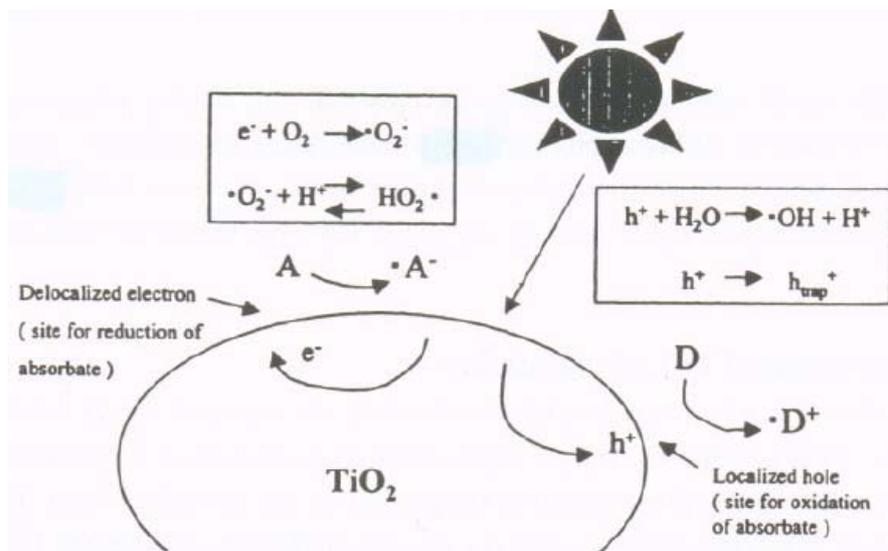


Figura C-5 Reacción de foto generación electrón hueco en la superficie de TiO₂

La favorable combinación de estructuras electrónicas, propiedades de adsorción de luz, transporte de carga, tiempo de vida en transporte y velocidad

de recombinación en transporte son cruciales para obtener aceptables recubrimientos fotocatalíticos. Varias clases de semiconductores incluyendo el ZnO, SrTiO₃, Fe₂O₃, SnO₂, CdS etc. han sido estudiados en las bases de este principio hasta ahora. El único material semiconductor que ha sido usado para aplicaciones industriales es el TiO₂, no solo por su fuerte poder de oxidación sino también por que es transparente, tiene buena estabilidad térmica bajo UV y es comercialmente disponible.

2.4 PROCESO CVD (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION).

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. (Figura C-6)

El gas de arrastre puede ser un gas inerte como Ar o N₂ 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: H₂, NH₃ y O₂, 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 [48].

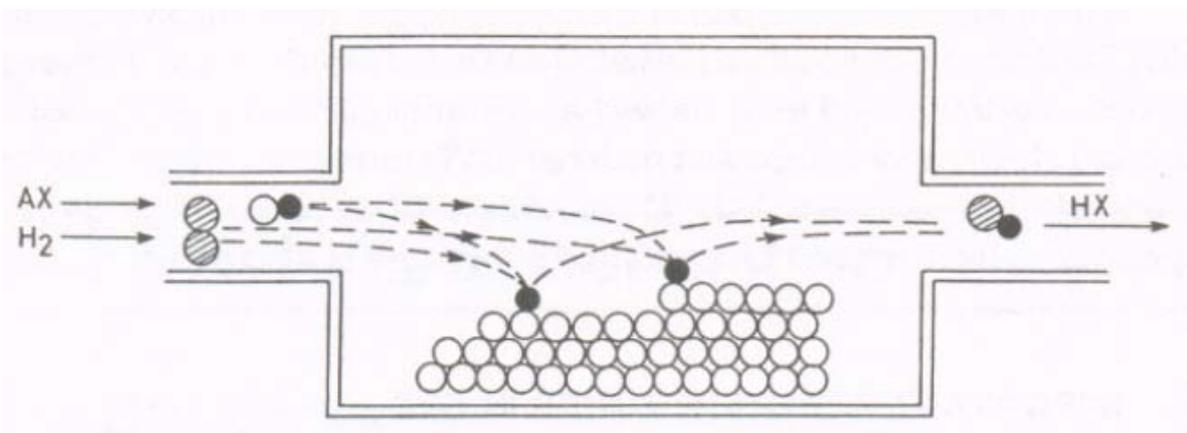


Figura C-6 Principios de CVD

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.

Existen varias etapas involucradas en el proceso CVD. Cuando el gas fluye a presiones suficientemente altas, se puede formar una capa límite a través de la cual, la temperatura, velocidad y concentración pueden variar considerablemente. Esta capa límite se forma principalmente a presión atmosférica. Las especies gaseosas se tienen que difundir a través de la capa límite desde el fluido global para alcanzar la superficie. 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.

La velocidad de transporte de la fase gaseosa y la velocidad de reacción en la superficie son importantes en 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.

El amplio uso de la técnica de CVD en la industria, se debe a sus múltiples ventajas:

1. Los reactantes gaseosos son más fáciles de manejar y se conservan más puros que los reactantes líquidos.

2. El sustrato se puede limpiar antes de efectuar el depósito.
3. El depósito se forma a temperaturas inferiores a su punto de fusión.
4. Los parámetros de red cambian poco en la interfase de dos materiales
5. Las concentraciones en el depósito se pueden controlar variando la composición de la fase gaseosa.

2.4.1 Reactores CVD.

Los reactores utilizados en los procesos CVD se clasifican de acuerdo al sistema de suministro de energía calorífica y a la presión de operación. En los reactores de paredes calientes, la temperatura del sustrato es comparable con la temperatura del reactor. (Figura C-7).

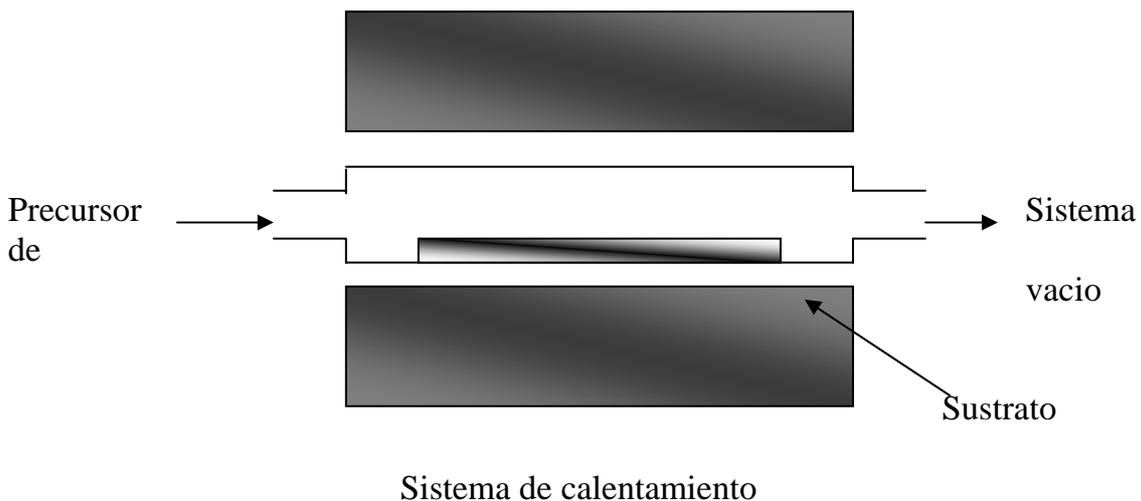


Figura C-7 Esquema del reactor CVD de paredes calientes

En los reactores de paredes frías, el sustrato se calienta a la temperatura del proceso y las paredes se mantienen a temperatura ambiente o a una temperatura para impedir la condensación de los reactantes gaseosos, (Figura C-8). Los reactores de paredes frías tienen la ventaja de que permiten adaptar el flujo de gas sobre la superficie del sustrato y el reactante no se desperdicia en las paredes del reactor. Sin embargo, el rendimiento de los reactores de paredes frías es menor que el de los reactores de paredes calientes. Los reactores de paredes frías solo permiten utilizar un sustrato. Las reacciones

homogéneas no se favorecen y se obtienen velocidades de depósito mayores que en los reactores de paredes calientes. Los reactores de paredes frías son más adecuados para estudios de depósito selectivo, también se utilizan para medir parámetros cinéticos ya que se pueden operar en régimen diferencial.

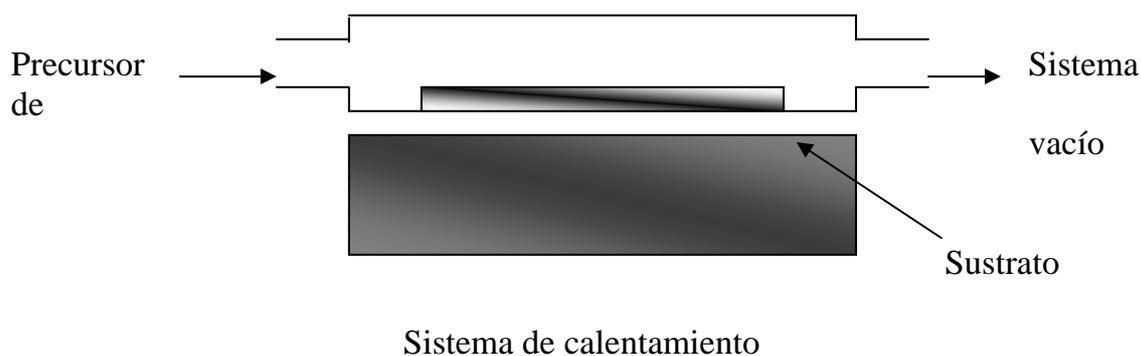


Figura C-8 Esquema del reactor CVD de paredes frías

2.4.2 Precursores.

Los precursores utilizados en CVD se pueden clasificar en tres categorías: precursores inorgánicos, los cuales no contienen carbono; precursores metal-orgánicos, los cuales contienen ligando orgánicos 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°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.