

06378

10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERIA DE
MATERIALES

"RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 OBTENIDOS POR SOL
GEL Y ROCIADO PIROLITICO, A PARTIR DE
ISOPROPOXIDO DE TITANIO"

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRA EN
CIENCIAS E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTADA POR:

LIC. AIDA FLOR TORRES REQUENA

DIRECTOR DE TESIS: DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

MEXICO, D. F., 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas •
UNAM a difundir en formato electrónico e impré.
contenido de mi trabajo recepcional

NOMBRE: AIDA FLORES TORRES REQUENA .

FECHA: 3/10/23

FIRMA: [Firma]

Agradezco,

A mis amados Padres:

Don Esmerencia Torres Saldaña y

Doña Gudelia Sofía Requena Magaña.

A mis Queridos Hnos.:

Jaime, Javier, Hugo y Florisa

*a todos y cada uno de ellos les agradezco su
gran amor y apoyo incondicional.*

B

El presente trabajo de Tesis se realizo gracias al apoyo económico de las Instituciones **DGAPA, DGEP y CONACYT.**

El Instituto de Investigaciones en Materiales, mediante el apoyo técnico del Quím. Miguel Canseco en las caracterizaciones Infrarrojo y A. Térmico.

El Instituto de Física, a través de la Fis. Jackelin Cañetas en las caracterizaciones MEB.

El apoyo del Dra. Rosalba Castañeda en la caracterización Fotoacústica.

En este trabajo de tesis también quiero agradecer el apoyo incondicional de una gran amiga y compañera de estudios Leticia Flores, a mis compañeras: Paola Castro, Paola Palacios, Rosa, Nieves y Norma, con las que compartí grandes momentos y quienes me acompañaron durante mi estancia en esta Ciudad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por su invaluable apoyo. De igual modo agradecer a mis Profesores de Aula: Dr. Lauro Bucio y Dr. Alfonso Huanosta, por su gran dedicación y apoyo académico.

A todos ellos mi especial agradecimiento.

Quiero de igual modo, hacer extensivo mi reconocimiento a todos aquellos que hicieron posible el desarrollo de este trabajo los cuales no menciono pero que llevaré siempre presente.

C

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es la producción de recubrimientos de TiO_2 por las técnicas de sol gel y rociado pirolítico; La optimización por medio de tratamientos térmicos, entre otros, de sus propiedades superficiales y estructurales (para usos potenciales en diversos dispositivos).

La caracterización de los materiales obtenidos fue realizada por diversas técnicas estructurales y analíticas. Se estudió la influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades del material. Para tal efecto, los recubrimientos de TiO_2 se obtuvieron a partir de la síntesis del sol de TiO_2 por el proceso sol gel usando isopropóxido de titanio en una mezcla de alcohol-agua en presencia de un polímero de hidroxipropil celulosa (HPC). El uso de este polímero permitió entre otras cosas obtener morfologías rugosas que mejoran la eficiencia de los recubrimientos para su uso en dispositivos tales como sensores de gas, celdas solares, fotocatalisis, etc. Eficiencia que esta asociada al número de moléculas que interactúan con la superficie y que incrementa con el aumento del área superficial del recubrimiento.

Los recubrimientos fueron obtenidos por la técnica de rociado pirolítico, a partir de 4 soles¹ de diferente composición agua-polímero, rociados sobre sustratos a tres diferentes temperaturas de 150, 200 y 250 °C y posteriormente sometidos a tratamiento térmico después del rociado. El tratamiento térmico consistió de un calentamiento realizado en un horno de temperatura programada con una rampa de 0.5 °C/min. a 160 °C por 1 hora, y 400 °C por 5 horas en aire, las muestras fueron retiradas una vez enfriado el horno.

A partir de los soles de TiO_2 obtenidos, se realizaron recubrimientos por la técnica de "Doctor Blade", para realizar con más facilidad estudios cristalográficos. Esta técnica consiste en adherir el sol obtenido por contacto mecánico usando para dicho efecto una bagueta, mediante el cual obtenemos una capa delgada y homogénea sobre el sustrato, que luego es secado a condición ambiente. El recubrimiento final se obtuvo por la repetición sucesiva de este proceso.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura sobre el material que conforma el recubrimiento, hemos realizado estudios de los recubrimientos previamente secados por evaporación de los soles de TiO_2 los cuales están dentro de la matriz polimérica de HPC, bajo condiciones de presión normal y a temperatura de 105 °C por 60 horas en aire, los que llamaremos de aquí en adelante xerogeles² de TiO_2 .

El estudio del comportamiento del material que conforma el recubrimiento en función de la temperatura fue realizado a partir del los cuatro diferentes xerogeles,

¹ Sol, es una suspensión coloidal de partículas sólidas de aproximadamente en un líquido[16].

² Xerogel, gel que ha sido secado bajo condiciones normales.

mediante las técnicas de Infrarrojo con Transformada de Fourier, Análisis térmico (Termogravimetría y Calorimetría de barrido diferencial), los resultados obtenidos fueron plenamente corroborados con la técnica de Fotoacústica.

La caracterización de los recubrimientos obtenidos por rociado pirolítico, se realizaron por MEB convencional, de las muestras con y sin tratamiento, para estudiar los efectos de los parámetros de síntesis y del tratamiento térmico mencionado en las características superficiales de las muestras. De acuerdo a los resultados obtenidos por MEB, evidenciamos la influencia de los parámetros de síntesis en la morfología de los recubrimientos. En efecto, usando el proceso sol-gel hemos preparado 4 diferentes soles de diferente composición cada uno. Una alta concentración de HPC en la composición del sol 1, determina recubrimientos porosos sensibles a la temperatura debido a la naturaleza orgánica del material polimérico. La alta concentración del HPC y de agua en el sol 2, determina conformaciones de grano o conglomerado de partículas como consecuencia de la hidrólisis no controlada debido al exceso de agua en el medio alcohólico, partículas que no se estabilizan debido a las altas concentraciones de HPC que probablemente colapsan los efectos estéricos que deseamos establezcan los tamaños de partículas. En el sol 3, observamos la conformación granular de estos recubrimientos debido al exceso de agua aun en presencia de bajas concentraciones de HPC manifiesta con tamaños muy grandes de grano asociados a los procesos de conglomeración de partículas. Las bajas concentraciones de agua en el medio alcohólico y relativa baja concentración de HPC en la composición del sol 4 producen recubrimientos de partículas de tamaños homogéneos (30 nm aprox.) con morfología porosa, características que probablemente conviertan a los recubrimientos del sol 4, en el mejor recubrimiento obtenido y del cual podamos esperar mejores eficiencias, dada la morfología porosa y su conformación de nanopartículas.

Los estudios cristalográficos por DRX de los recubrimientos obtenidos por la técnica de "Doctor Blade", evidenciaron la conformación amorfa de los recubrimientos a temperaturas inferiores a 400 °C, y la estabilidad térmica de la fase anata a temperaturas superiores de 400 °C con tamaños de cristal de 30 nm de acuerdo a la ecuación de Scherrer. La relativa inestabilidad térmica del sustrato no nos permitió hacer estudios a altas temperaturas.

El efecto de la temperatura sobre el material se observó mediante las diferentes técnicas mencionadas anteriormente, cada una de las cuales aportaron información acerca de los procesos que se asocian a cada señal encontrada, resultados que guardan correlación entre ellas. Mediante Infrarrojo observamos las señales atribuidas al polímero, las cuales indican la presencia de material orgánico dentro del xerogel hasta temperaturas entre 500 y 600 °C aproximadamente y la aparición de una banda a altas temperaturas por debajo de 900 cm^{-1} , el cual es asociado al modo vibracional Ti-O del TiO_2 . Los procesos que se desarrollan

durante el incremento de la temperatura son corroborados por la técnica de fotoacústica, cuyas señales muestran claramente la temperatura a la cuál la muestra analizada (xerogel) empieza a manifestar cambios por efecto de la temperatura, cambios que asocian las propiedades termoelásticas inherentes del xerogel. Las múltiples señales alrededor de los picos máximos, en las curvas de Estabilidad fotoacústica o correlación punto a punto, muestran la inestabilidad térmica de las muestras. El análisis termogravimétrico identifica los cambios asociados a la pérdida de masa en función de la temperatura, en cuyos resultados observamos tres importantes pérdidas de masa: la pérdida de agua del material, la pérdida de masa asociada a la descomposición y la pérdida asociada a la conversión del material orgánico a CO_2 hacia el ambiente y probablemente grupos hidroxilo remanentes, hasta un peso constante asociado al TiO_2 . De igual modo se observa que la inestabilidad térmica se manifiesta con pérdidas continuas de masa durante el calentamiento y que se corrobora con las señales de fotoacústica. Los procesos entálpicos asociados al material de análisis son identificados mediante DSC, tales como: eliminación de agua, oxidación, descomposición del material, éste último con señales inestables en DSC.

INDICE

RESUMEN	1
INDICE	4
ANTECEDENTES	6
MOTIVACION	8
OBJETIVOS	10
Capítulo I. Introducción.	11
1.1. Proceso Sol gel.	11
1.1.1. Mecanismos de hidrólisis y condensación.	11
1.1.2. Sistema coloidal	15
1.1.3. Estabilidad del Sol.	18
1.1.3.1. Barreras de repulsión electrostática.	18
1.1.3.2. Barreras Estéricas.	21
1.2. Polímeros derivados de la Celulosa.	23
1.2.1. Temperatura de Transición vítrea. (Tg)	24
1.3. Formación de películas delgadas por la técnica de rociado pirolítico.	26
1.4. Estructura cristalina del dióxido de titanio.	28
1.5. Técnicas de caracterización.	31
1.5.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
1.5.2. Difracción de Rayos X.	33
1.5.3. Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier	35
1.5.4. Introducción al análisis Térmico	37
1.5.4.1. Termogravimetría, TGA.	37
1.5.4.2. Calorimetría de barrido diferencial, DSC	38
1.5.5. Introducción al análisis Fotoacústico	39
1.5.5.1. Análisis de correlación en las señales fotoacústicas.	40
Capítulo II. Procedimiento Experimental:	42
II.1. Características fisicoquímicas de reactivos químicos y productos de la reacción.	42
II.2. Diagrama de flujo para la Preparación sol gel de TiO₂	43
II.1.1. Obtención de recubrimientos de TiO ₂	44
II.1.2. Procedimiento experimental de Caracterización	45
Capítulo III. Resultados.	47
III.1. Resultados Morfológicos:	47
Microscopía electrónica de barrido (MEB).	47

III.2. Resultados Estructurales: Difracción de rayos X.	60
III.3. Resultados Estructurales: Análisis Infrarrojo.	62
III.4. Resultados de Análisis Térmico	64
III.5. Resultados de Fotoacústica	70
Capítulo IV. Discusión	80
Conclusiones	83
Bibliografía	84
APENDICE 1.	86
Sugerencias para Trabajos Futuros	86
APENDICE 2.	87
Datos Cristalográficos	87
APENDICE 3	90
FICHAS ASTM	90

ANTECEDENTES

El dióxido de titanio es muy conocido por sus aplicaciones como pigmento de pinturas, como material filtro así como en esmaltes y cerámicos. En la actualidad, son reportadas importantes aplicaciones en la configuración de películas o recubrimientos de TiO_2 , tales como filtros ultravioleta para materiales ópticos y de empaque. El dióxido de titanio, se ha reportado, también responde eléctricamente en diferentes ambientes húmedos, en consecuencia ha encontrado aplicación como sensor de humedad [1], [2], y en general como sensor de gas.

Es reconocida también la propiedad electrocrómica³ [3] del TiO_2 [4],[5], la cual es bien aprovechada en forma de películas delgadas [6] en la producción de ventanas inteligentes, cuyas propiedades radiativas son convenientemente modificadas por recubrimientos delgados y tratamiento de superficies de vidrios, incluyendo los procesos de intercalación [7] de materiales transparentes o semitransparentes.

La versatilidad del dióxido de titanio ha encontrado también importante aplicación en los procesos catalíticos [8]. La degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos es una aplicación importante dentro del concepto de fotocatalisis, que en presencia de materiales semiconductores es de varias órdenes de magnitud superior a los procesos de degradación natural. Los recubrimientos de TiO_2 eliminan la difícil etapa de remoción del fotocatalizador en forma de partículas, asegurando reacciones con similar selectividad y eficiencia en recubrimientos que con partículas semiconductoras en suspensión. Esto es, los recubrimientos retienen las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las partículas semiconductoras individuales. De esta manera el TiO_2 se ha convertido en un material potencialmente aplicado a procesos alternativos de remoción de contaminantes, vinculándose a la protección del medio ambiente y la vida.

Un tópico de moda en el campo de energía alternativa lo constituyen las celdas solares sensibilizadas con colorantes debido a la alta eficiencia de conversión de luz en electricidad mediante los efectos fotovoltaicos que existen en la interfase del semiconductor, la estabilidad y la tecnología de bajo costo. Mediante el uso de superficies porosas del semiconductor y configuraciones de nanopartículas en sistema híbridos, de un semiconductor nanoporoso TiO_2 , de un colorante (basado en el complejo Ru-bipiridilo) y un electrolito (I_2/I^- en acetonitrilo), ha desarrollado un sistema eficiente de conversión de energía solar con sistemas fotoelectroquímicos [9], [10].

Estas aplicaciones requieren, TiO_2 altamente puro, de tamaño controlado de partícula, una composición de fase definida y propiedades de superficie que

³ *Electrocromismo* [3]. Propiedad de ciertos materiales, óxidos de transición y ciertas sustancias orgánicas, de mostrar cambios persistentes pero reversibles en las propiedades ópticas, que son producidos electroquímicamente

favorezcan un rendimiento altamente eficiente en los diferentes dispositivos; características que son dependientes del método de síntesis, en los cuales se involucran las condiciones tales como el pH, el reactivo precursor, el solvente, el catalizador, las concentraciones, la temperatura, etc. Así como de las condiciones de obtención de recubrimientos (temperatura, tiempo de sinterización, condiciones de ambiente, etc.).

MOTIVACION

Las características superficiales de los recubrimientos juegan un papel importante en las diferentes aplicaciones antes mencionadas, determinando el incremento o disminución de la eficiencia en los diferentes dispositivos, tales como:

En la reactividad y selectividad de las reacciones fotocatalíticas.

En la adsorción de colorantes de las celdas solares fotosensibilizadas.

En el área superficial, incrementando el número de interacciones entre las moléculas gaseosas y la superficie activa, en los dispositivos sensores de gas y las interacciones en los procesos fotocatalíticos.

La microestructura es importante en la cinética, durabilidad, eficiencia en la coloración, y capacidad de almacenamiento de las películas electrocrómicas, donde la estructura porosa provee una red abierta para una difusión rápida de iones.

Convencionalmente el dióxido de titanio es preparado a partir de precursores inorgánicos, principalmente por hidrólisis de compuestos de Ti(IV) en medio ácido o por oxidación del $TiCl_4$ en fase vapor en condiciones de alta temperatura. En los últimos años han sido obtenidas por diferentes métodos en fase vapor, incluyendo la deposición química en fase vapor (chemical vapor deposition, CVD) [11], evaporación reactiva (reactive evaporation), y espurreo (sputtering) [12], [13], con formación de películas cristalinas no porosas. La ventaja del proceso sol gel sobre estas técnicas es el uso de equipos de menor costo, así como la posibilidad de controlar la microestructura de las películas, el tamaño de poro, volumen de poro, área superficial, características importantes en los dispositivos que dependen de la interacción de la superficie del semiconductor y el medio, el cuál se incrementa por el aumento del área superficial [14]. Estas ventajas renuevan el interés del uso de este proceso en la obtención de recubrimientos de TiO_2 para aplicaciones electrocrómicas, fotovoltaicas y/o fotocatalíticas.

Recientemente el uso de la técnica sol gel, a partir de alcóxidos, convenientemente modificada por compuestos poliméricos, llamada también "Sol gel químicamente modificada", proporciona recubrimientos nanoestructurados⁴.

Existe una gran variedad de técnicas de recubrimientos, tales como los recubrimientos por inmersión (dip coating), por rotación (spin coating), por flujo (flow coating), por capilaridad (capillary coating) a partir de las cuales, y usando los productos de reacción sol gel podemos obtener recubrimientos en forma de películas delgadas. Por otro lado, la técnica de rociado pirolítico es también una de las más

⁴ Microestructura caracterizada por cristales y poros de dimensiones nanométricas.

prometedoras ya que el equipo es enteramente simple y de bajo costo, con ventajas [15] tales como:

- Requiere condiciones experimentales fácilmente alcanzables además de ser una técnica de diseño simple.
- A diferencia de los métodos cerrados de depósitos en fase vapor, la técnica de rociado pirolítico no requiere blancos (targets) y no requiere vacío, lo cual es una gran ventaja si la técnica es llevada para aplicaciones industriales a gran escala.
- La velocidad de depósito y el espesor de la película, pueden ser fácilmente controlados en un amplio intervalo de valores por los parámetros de obtención de películas.
- Trabaja a temperaturas moderadas (100-500 °C).
- A diferencia de los métodos de alta complejidad tales como espurreo con radio frecuencia con fuente de tipo magnetron (radio frequency magnetron sputtering, RFMS), no produce sobrecalentamiento local que puede ser dendrítico con el material a ser depositado, y no hay restricciones sobre las dimensiones de sustrato.
- Cambiando la solución durante el proceso pueden hacerse películas con gradientes de composición a través del espesor.
- Se puede obtener fácilmente recubrimientos porosos.

Estas ventajas serán combinadas conjuntamente con el proceso sol gel, para la obtención de recubrimientos porosos de TiO_2 , características que son importantes para su aplicación en los diferentes dispositivos antes mencionados.

OBJETIVOS

Conocedores de la importancia de la porosidad en ciertos dispositivos (celdas solares, sensores de gas, fotocatalisis, etc.) y la influencia de los precursores y agentes externos entre otros, de controlar las características del producto final.

El presente trabajo tiene como objetivos:

1.- Obtener recubrimientos porosos de TiO₂.

Mediante el uso de la técnica sol gel químicamente modificada por la presencia del polímero de hidroxipropil celulosa (HPC) y la técnica de recubrimiento de rociado pirolítico, usando el isopropóxido de titanio en una mezcla de agua y alcohol.

2.- El estudio de la influencia de la temperatura y las concentraciones de agua y HPC, en:

2.1.- La morfología y microestructura de los recubrimientos.

Se analizarán mediante la técnica de Microscopía electrónica de barrido (MEB), sobre recubrimientos:

2.1.1. Sin tratamiento térmico, que consisten en la caracterización de recubrimientos obtenidos por rociado pirolítico.

2.1.2. Con tratamiento térmico, en un horno de temperatura programada de los recubrimientos obtenidos por rociado.

2.2.- La cristalinidad, fases polimórficas, intervalos de estabilidad y tamaños de cristal del dióxido de titanio.

Se analizarán mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX).

2.3.- Los grupos funcionales que conforman la muestra analítica.

Se analizarán con la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. (FTIR)

2.4.- El comportamiento del material.

Se analizarán mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), de igual modo las muestras serán caracterizadas mediante la técnica de fotoacústica.

Capítulo I. Introducción.

Los depósitos o recubrimientos obtenidos en el presente trabajo de tesis, se desarrollaron mediante la técnica de rociado pirolítico con flujo descendente, a partir del sol de TiO_2 obtenido mediante el proceso sol gel (químicamente modificado por la presencia del polímero hidroxipropil celulosa HPC, en la reacción) a partir del isopropóxido de titanio.

Entre los procesos de obtención de nuevos materiales (vidrios y cerámicos), el proceso sol gel debe su aplicabilidad, a la diversidad de productos generados como consecuencia de las diferentes rutas de reacción química que este proceso involucra. El uso de los precursores alcóxidos en el proceso sol gel, se debe a su gran reactividad química como resultado de la baja electronegatividad del metal, y la capacidad de exhibir diferentes números de coordinación, de modo que la expansión coordinativa ocurre espontáneamente cuando reacciona con el agua u otros reactantes nucleofílicos⁵, reactividad que lo distingue de los silicatos.

I.1. Proceso Sol gel.

El método sol gel es un proceso en solución que implica la formación de un compuesto inorgánico amorfo o cristalino (tales como las redes inorgánicas a partir del silicio o precursores alcóxidos de monómeros) a través de la formación: de una suspensión coloidal (sol), la gelación de éste para formar una red sólida continua (gel de partículas o gel polimérico) que contiene una fase líquida y la remoción del solvente; mediante diferentes mecanismos de reacción que asocia la hidrólisis y condensación del alcóxido.

I.1.1. Mecanismos de hidrólisis y condensación.

Los diferentes mecanismos de reacción asociados a los grupos alcóxido en el proceso sol gel, dependen del grado de coordinación insaturada [16], éstos pueden ser de sustitución nucleofílica o adición nucleofílica (expansión en el número de coordinación), para metales coordinativamente saturados e insaturados respectivamente.

Los metales de coordinación saturada en ausencia de un catalizador siguen un mecanismo de reacción de hidrólisis y condensación, que se llevan a cabo mediante la sustitución nucleofílica (SN)⁶, involucrando reacciones de adición nucleofílica (AN) seguido de la transferencia protónica de la molécula entrante a un alcóxido o

⁵ Agentes Nucleofílicos, reactantes ricos en electrones que tienden a atacar centros deficientes en electrones, son llamados también nucleófilos.

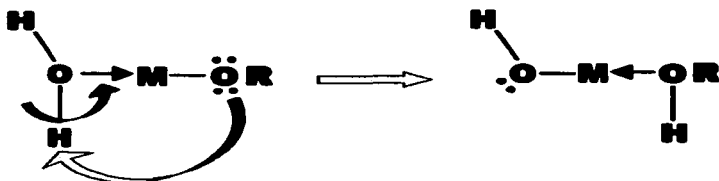
⁶ Cuando el ataque nucleofílico produce sustitución se llama sustitución nucleofílica, o adición nucleofílica si se produce la adición.

ligando hidroxilo dentro del estado de transición y finalmente la remoción de la especie protonada ya sea alcohol (alcoholación) o agua (oxolación), tal como se muestran a continuación:

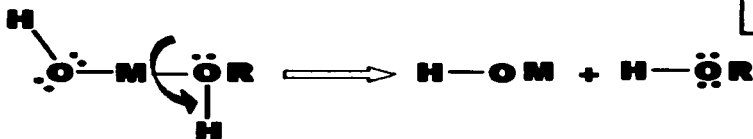
HIDROLISIS



Adición Nucleofílica



Transferencia Protónica

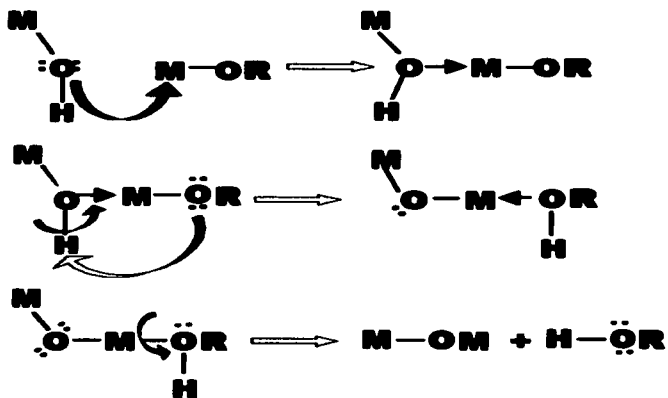


Remoción de la especie protonada

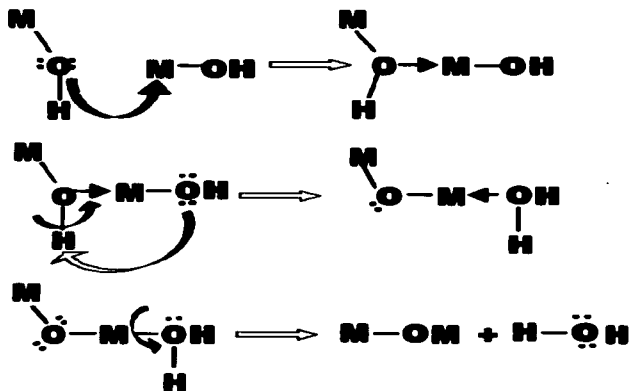
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1. Mecanismo de reacción de hidrólisis en el proceso sol gel a partir de reacciones de alcóxidos metálicos. Donde M: Metal de transición, R: radical alquílico; (:) pares electrónicos. [16]

ALCOXOLACION



OXOLACION



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2. Mecanismos de condensación sol gel de alcóxidos metálicos de transición. [16]

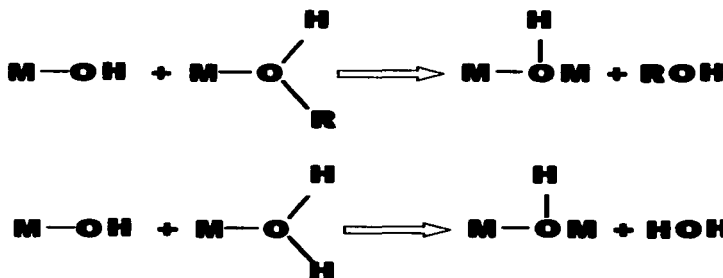
Frecuentemente [18] son los compuestos del titanio con enlaces Ti-O en coordinación octaédrica los que son obtenidos a partir de la hidrólisis de compuestos de titanio (IV), tal como se evidencian en los resultados mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. La estequiometría de los compuestos de titanio[18].

E.Oxidación	No. de Coordinación	Ejemplo.
Ti(IV),d ⁰	4 ^o Complejo π.	(π-C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂
	pirámide cuadrada distorsionada.	K ₂ Ti ₂ O ₅ , TiO(acac) ₂
	6 ^o Octaédrica.	TiF ₆ ⁻² , [Ti(OC ₂ H ₅) ₄], TiO ₂

a: estados más comunes.

Para los metales de coordinación insaturada las reacciones de condensación pueden ocurrir por un mecanismo de expansión en el número de la coordinación, olación. Cuando N>Z⁷, la expansión en la coordinación ocurre en forma espontánea con reactivos nucleofílicos, mediante cinéticas rápidas de hidrólisis y condensación. La cinética es gobernada por la expansión de la coordinación insaturada del metal N-Z y mayor acidez del protón reduce la barrera de activación. Así, cuando N-Z>0, la condensación puede ocurrir por olación:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3. Formación de puentes hidróxilo, un mecanismo asociativo por olación para los metales de transición.

El producto condensado dependerá de la contribución de cada uno de los cuatro mecanismos mostrados: hidrólisis, oxolación, alcoxlación, y olación, Dichas contribuciones serán definidas por los parámetros tales como: la naturaleza del átomo metálico, los grupos alquilo, así como también los parámetros externos

⁷ Donde N es el número de coordinación, y Z es la carga iónica del metal.

como r (razón agua/metal en el alcóxido) [16], [19], la elección de un catalizador, concentración, solvente [16], [20], [21] y temperatura [16], [22], tiempo de reacción, y secado. Factores que afectan la velocidad de hidrólisis y condensación que influyen en las características y propiedades del material producto de la reacción.

1.1.2. Sistema coloidal

En general un sistema coloidal es un sistema conformado por dos fases; una fase finamente dividida (fase dispersada) suspendida en una segunda fase o medio dispersante llamada también fase continua. Un sistema coloidal está constituido por partículas del orden de 10 a $10\,000\text{ \AA}$ ⁸, donde la fase en suspensión está gobernada por fuerzas de corto alcance, tales como las fuerzas de Van der Waals y cargas superficiales; donde la inercia de la fase dispersada es lo suficientemente pequeña para exhibir movimiento Browniano (movimientos al azar impartidos por colisiones del medio dispersado). Son ejemplos clásicos de sistemas coloidales; la leche (L-L), el humo (S-G), la niebla (L-G), las pinturas (S-L), el sol de óxidos hidratado (S-L), etc.

Los coloides pueden ser obtenidos mediante el fraccionamiento de una pieza grande conocido como pulverización, o a partir de una dispersión molecular o soluto en el medio que crece por agregación o condensación. En efecto, el proceso sol gel es una técnica usada para preparar materiales cerámicos con considerable control en el tamaño y morfología de las partículas, como se muestra esquemáticamente en la figura 4. Como bien se ha mencionado anteriormente la interacción entre las partículas puede ser controlada por recubrimiento de las mismas, sea con surfactantes (reduciendo la atracción) o con modificadores poliméricos superficiales (reducción de la repulsión).

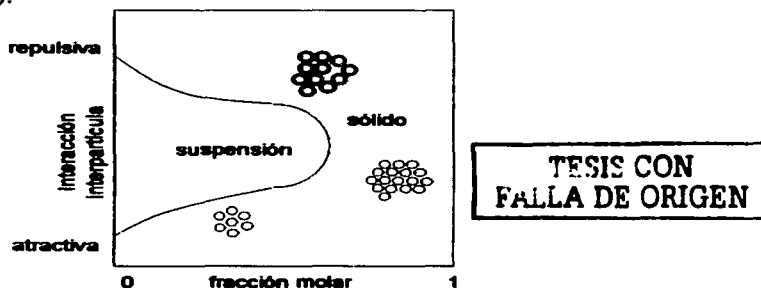


Figura 4. Balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas que determinan el empaquetamiento de partículas en el gel.

⁸ Algunos autores consideran el rango de tamaño de partícula entre 100 a 10000 \AA [16].

Siguiendo el mecanismo de la figura 5, propuesto por Iler [16], para la formación de coloides de un sol de óxidos hidratados que constituyen una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, éstas pueden generar polímeros⁹ o partículas siguiendo una variedad de caminos. Esto es, pueden condensarse en partículas que permanecen establemente suspendidas, o agregarse en un gel de partículas, o crecer tanto que pierdan la estabilidad de suspensión. Los factores que contribuyen a la desestabilización de las partículas en suspensión, son explicados en el capítulo I.1.3.

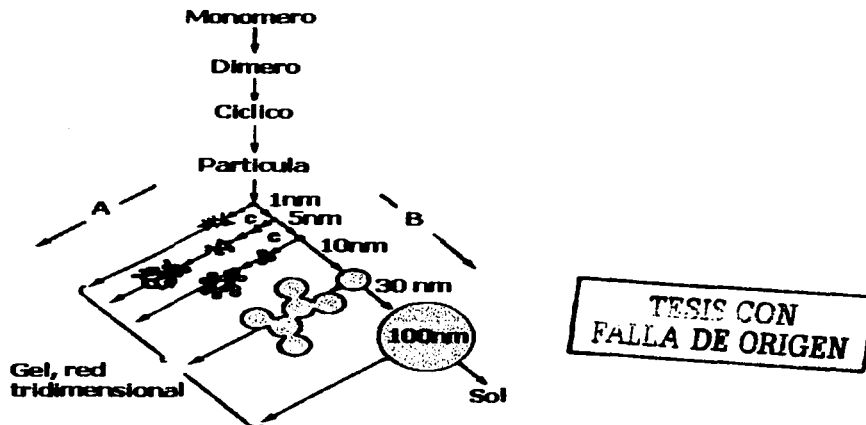


Figura 5. Proceso de polimerización y evolución de una partícula de óxido hidratado a través de varios caminos. (A) Agregados de partículas tridimensionales para la formación de gel. (B) Crecimiento de partícula en tamaño con disminución en el número de especies [16].

En soluciones diluidas, la disminución de las fuerzas repulsivas de la doble capa, favorece crecimientos de agregados fractales, crecimiento por procesos de agregación al azar con formación estructural de baja densidad y mayor área superficial. Crecimiento que probablemente siga la teoría general de crecimiento de partículas cristalinas de Lamer y Dinegar[16] mostrado en la figura 6, el cuál consiste básicamente en tres etapas:

⁹ Frecuentemente se define un sistema polimérico como aquel exento de partículas densas coloidales mayores a 1 nm [16].

i) *Supersaturación*, hasta la concentración crítica C_N , donde la nucleación es rápida.

ii) La precipitación de partículas reduce la supersaturación por debajo de C_0 , donde la nucleación es poco probable.

iii) El crecimiento de los núcleos existentes continúa hasta que la concentración es reducida a la solubilidad de equilibrio (C_s). La formación de núcleos simultáneos al proceso de crecimiento originará partículas de un intervalo de tamaños. Una vez nucleada, la velocidad de crecimiento dependerá de la velocidad de difusión entre partículas o velocidad de condensación entre partículas y soluto.

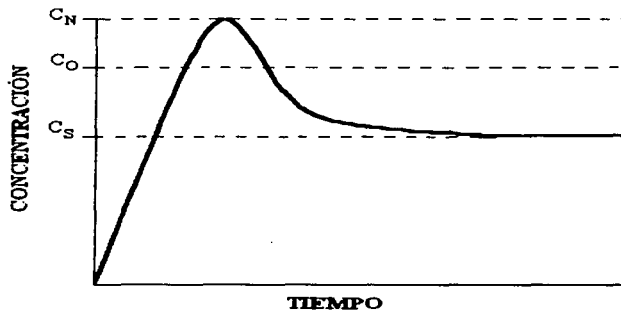


Figura 6 Ilustración esquemática de la concentración de los precipitados antes y después de la nucleación [11].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.1.3. Estabilidad del Sol.

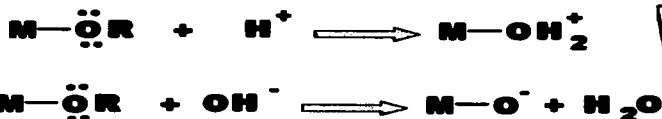
Dado que los electrones que rodean al núcleo no constituyen una nube electrónica uniforme, los átomos presentan una fluctuante polarización, este efecto crea una atracción entre átomos, conocida como fuerzas atractivas de van der Waals, las cuales son fuerzas intermoleculares aditivas que cobran vital importancia para partículas de dimensiones coloidales, causantes de la floculación de los coloides.

La estabilización de las partículas se lleva a cabo creando barreras que previenen la agregación de éstas, mediante:

- Repulsión electrostática llamada también barrera de repulsión electrostática, o
- Por adsorción de una capa orgánica sobre las partículas, llamada también barrera estérica, que previene la interacción entre ellas.

I.1.3.1. Barreras de repulsión electrostática.

La estabilización de los coloides por barreras de repulsión electrostática, determinadas por la suma de fuerzas atractivas y repulsivas creadas por las cargas adsorbidas sobre la superficie, es desarrollada por la teoría de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, y Overbeek) [16]. Las fuerzas repulsivas dependen de dos tipos de iones que hacen la doble capa: los iones que controlan la carga de la superficie y los iones que se encuentran en la vecindad de la partícula apantallándola. La desviación del pH y punto de carga cero (PZC)¹⁰, define partículas con carga sobre la superficie, tal como:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las cuales establecen la carga de la partícula por protonación o desprotonación de los enlaces M-OH en la superficie de la partícula, formando partículas hidrofílicas con adsorción de moléculas de agua mediante enlaces tipo van der Waals en la superficie. De acuerdo con la teoría de la doble capa, las fuerzas repulsivas son proporcionales a la concentración de iones de carga contraria presentes en el seno de la solución. Esta concentración determina la pendiente de la curva, según la ecuación:

¹⁰ PZC, define el pH en la cuál las partículas son cargadas neutralmente. PZC (TiO₂) = 6 [16].

$$F_R = \frac{dV_R}{dh} \propto ke^{-k(h-H)} \quad (I.1)$$

Donde:

H= distancia del plano de Helmholtz.

h= distancia de la partícula.

1/k= longitud de apantallamiento de Debye-Hückel.

Siendo:

$$k = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R_g T}} \quad (I.2)$$

F: constante de Faraday.

c: concentración del contraión.

z: valencia del contraión.

ϵ : constante dieléctrica del solvente.

ϵ_0 : permitividad del vacío del solvente.

La doble capa se ilustra esquemáticamente en la figura 7. De acuerdo a la teoría estándar, el potencial disminuye linealmente a través de una capa de agua y contraiones, llamada capa de Stern, más allá del plano de Helmholtz, en la capa de Gouy, los contraiones se difunden libremente, en cuya región el potencial electrostático repulsivo varía con la distancia h a partir de la partícula. Esto es, las bajas concentraciones de los contraiones originan pendientes pequeñas en la interfase sólido líquido, por lo tanto las fuerzas repulsivas serán pequeñas.

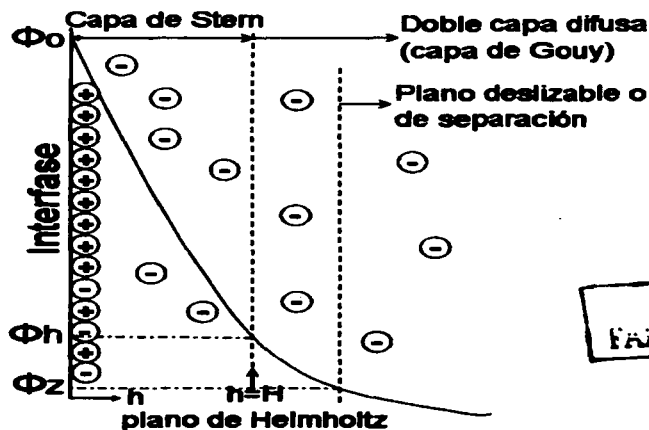


Figura 7. Esquema de la Capa de Gouy y Stern. La carga superficial sobre la partícula se asume positiva.

El efecto neto de las fuerzas atractivas de van der Waals y repulsivas de la doble capa según la teoría de DLVO se muestran en la figura 8, donde se observa que el acercamiento de partículas con cargas polarizadas opuestas, alcanzan un pozo mínimo secundario de potencial de estabilización, producido por las fuerzas atractivas de van der Waals; las fuerzas mínimas de repulsión producidas por la doble capa electrostática determinan la barrera de potencial (barrera repulsiva) a distancias inter-partículas bastantes cercanas. Si las barreras son mayores a $10kT$ donde k es la constante de Boltzmann, las colisiones producidas por el movimiento browniano no logran pasar la barrera. Esto es, no llegarán al pozo primario mínimo de energía estabilizándose con energías de potencial bastante bajas, donde se manifiesta la agregación partícula-partícula.

La coagulación resulta de la reducción de la doble capa por decremento del potencial superficial (cambio de pH) o por incremento de la concentración de los contraiones que hacen colapsar las fuerzas repulsivas.

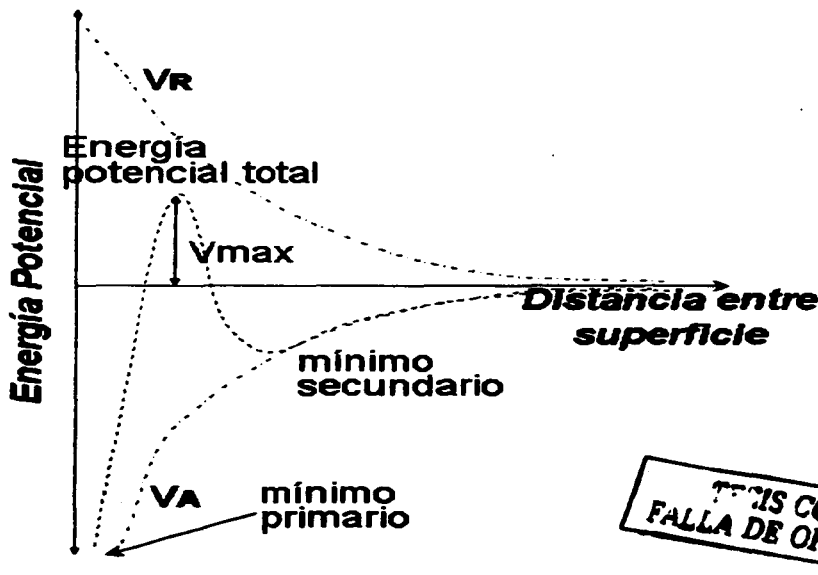


Figura 8. Esquema del Potencial DLVO: V_a = fuerzas atractivas de van der Waals y V_r = Fuerzas electrostáticas repulsivas.

I.1.3.2. Barreras Estéricas.

Las barreras estéricas se generan cuando moléculas grandes, generalmente polímeros, son absorbidas sobre la superficie de la partícula y se repelen unas a otras y subsecuentemente causan una repulsión de las fuerzas entre las partículas, una representación cualitativa [23] algo exagerada de la acción estérica se muestra en la figura 9. En efecto, las capas orgánicas absorbidas sobre la superficie de la partícula, constituyen las barreras estéricas que evitan la coagulación de las partículas, por dos factores: entrópico y entálpico; cuando las capas de los átomos vecinos se translapan, la libertad de movimiento en las cadenas disminuye, disminuyendo la entropía del sistema, al mismo tiempo las moléculas del solvente que rodean al polímero son liberadas, creándose esencialmente una presión osmótica que tiende a succionar el líquido entre las partículas y empujarlos. Para obtener un efecto de barrera, la capa adsorbida debe cumplir los siguientes requerimientos:

- (1) La superficie de la partícula debe ser enteramente cubierta (para prevenir la formación de cadenas poliméricas que enlacen dos partículas causando la floculación "bridging flocculation").
- (2) El polímero debe estar firmemente adherido de modo que no se desplace durante la colisión Browniana.
- (3) La capa debe ser lo suficientemente gruesa (típicamente mayor a 3 nm) para mantenerlos lejos del alcance de las fuerzas de van der Waals.
- (4) La porción no enlazada del polímero debe estar bien solvatada por el líquido.

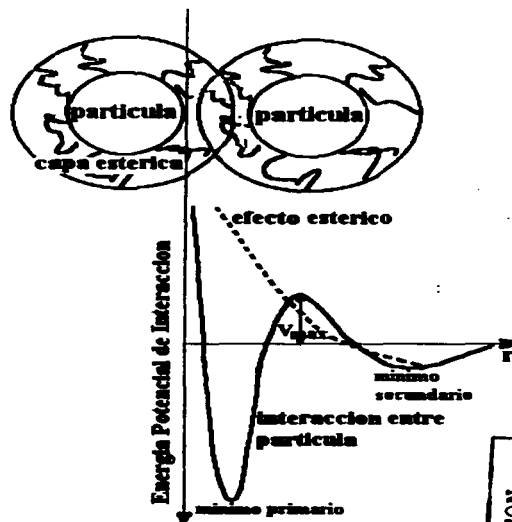


Figura 9. Esquema del potencial DLVO.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La afinidad de estos polímeros con el solvente incrementa la contribución entálpica de estabilización. La barrera estérica puede estar presente en el crecimiento previniendo la agregación pero no llega a incorporarse a la partícula.

En tal sentido y con el fin de estabilizar y controlar el tamaño de partícula obtenida de la reacción hemos usado la hidroxipropil celulosa de 80 Kg/mol, para promover los efectos estéricos que eviten la coagulación de las partículas.

I.2. Polímeros derivados de la Celulosa.

Los polímeros derivados de la celulosa, provienen de la modificación química por esterificación y eterificación parcial o total de los tres grupos hidroxilos presentes en la unidad de la glucosa anhidra, ver figura 10. Estas transformaciones son efectuadas frecuentemente para mejorar el proceso y desempeño de la celulosa, específicamente para obtener derivados solubles en agua, en solventes orgánicos. Aunque la celulosa es muy hidrofílica¹¹, no es soluble en agua debido a los extensos enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de las cadenas macromoleculares. Existe una gran variedad de derivados de celulosa; la hidroxipropil celulosa es uno de ellos.

La hidroxipropil celulosa es un polímero termoplástico¹² de un éster de celulosa no iónico, insoluble en agua a temperatura mayor de 45 °C. Se solubiliza en muchos disolventes polares orgánicos; presenta baja tensión superficial e interfacial. Se comercializa en distintos grados de viscosidad. Entre las aplicaciones principales de este aditivo está principalmente en la formación de películas, como agente de suspensión, barrera estática o estabilizador.

Los polímeros de alto peso molecular presentan un intervalo de ablandamiento del material, en el cuál el movimiento térmico de las moléculas por efecto de la temperatura, es tan lento que es incapaz de responder dentro de un tiempo razonable a la acción de una fuerza aplicada; ese intervalo de ablandamiento es conocido como transición vítrea.

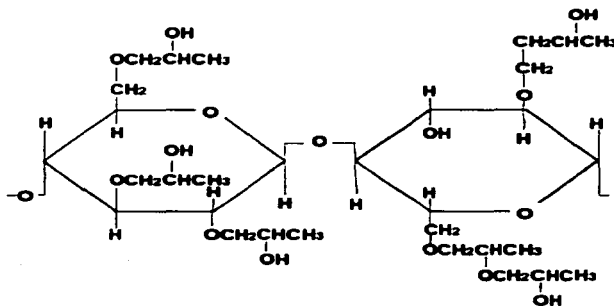


Figura 10. Molécula de Hidroxipropil Celulosa.

¹¹ Hidrofílica, afinidad por el agua.

¹² Los termoplásticos lineales o ramificados pueden fundirse reversiblemente, o disolverse en un solvente, estos polímeros están entre los polímeros más comunes y son comúnmente llamados plásticos. Usados en algunos procesos por la capacidad de proveer estabilidad térmica y flujo limitado y fundirse durante un proceso.[24]

I.2.1. Temperatura de Transición vítrea. (Tg)

Una de las características más importantes del estado amorfo de los polímeros, es el comportamiento de éstos durante la transición de sólido a líquido. Si un vidrio amorfo es calentado, la energía cinética de las moléculas se incrementa aun con movimientos restringidos. Sin embargo, se dan las vibraciones de corto alcance y rotacionales. Cuando la temperatura aumenta rápidamente ocurre un cambio, el polímero amorfo pierde las propiedades que lo hacen parecido a un vidrio adoptando una apariencia visco elástica parecida al hule y, puesto que las moléculas están al azar aun por debajo del Tg, no se puede llamar temperatura de fusión termodinámica. La temperatura es comúnmente llamada temperatura de transición de segundo orden, Tg (a diferencia de la temperatura de fusión termodinámica que es de primer orden).

Mientras que los polímeros pequeños de bajo peso molecular cristalizan y funden rápidamente a fracciones de grado alrededor de Tf (excepto el dietil ftalato), los polímeros de alto peso molecular tienen dos temperaturas importantes: la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión propiamente dicha. Dos factores son responsables de que las características de la transición vítrea sean observables en polímeros de alto peso molecular [25]. El primer factor es la incapacidad de formar cristales razonablemente perfectos; la gran mayoría de polímeros no cristalizan debido a que las cadenas poliméricas no son lo suficientemente regulares para formar un ordenamiento perfecto, siendo el material incapaz de formar núcleos estables, con crecimiento de cristal imposible, igual si el núcleo es formado. El segundo factor, deriva de la imposibilidad de la cristalización de todo el polímero en una muestra polimérica cristalizable, aun considerando un crecimiento cristalino del 100 por ciento bajo circunstancias excepcionales, es probable que una cadena polimérica cristalice parcialmente en un cristal y parcialmente en otro.

Un polímero a menudo tendrá dominios tanto cristalinos como amorfos, de modo que la muestra exhibirá un punto de fusión (Tf) y una temperatura de transición vítrea (Tg). Pero las cadenas que funden son las mismas cadenas que experimentan transición vítrea.

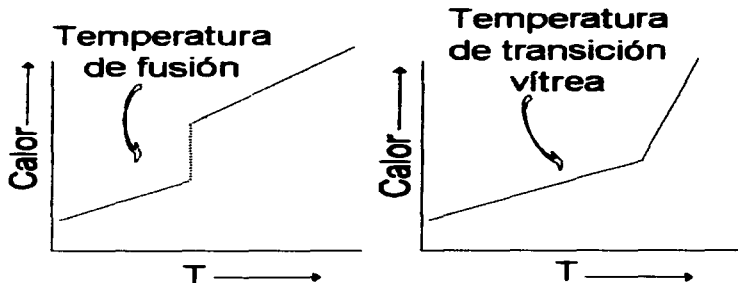


Figura 11. Calor versus la temperatura de un polímero cristalino (izquierda), y un polímero amorfo (derecha).

Es común encontrar una seria confusión entre la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea, esta última se suele asociar como un tipo de fusión del polímero, lo cuál es incorrecto. Una diferencia entre estas dos podemos encontrarla en la figura 11. Esto es, durante el calentamiento a velocidad constante de un polímero, la temperatura también aumentará a velocidad constante, observándose una pendiente asociada a la capacidad calorífica, (la cantidad de calor requerida para incrementar un grado Celsius la temperatura de un gramo de polímero). Sin embargo para un polímero cristalino, durante el calentamiento siguiente, éste llegará a un punto donde la cantidad de calor suministrado no se manifiesta con un cambio en la temperatura; el aumento de la temperatura se detiene porque la fusión requiere energía, así toda la energía será utilizada en la fusión y no en el incremento de la temperatura. Este calor se denomina calor latente de fusión. Después de la fusión la temperatura comienza a ascender nuevamente, a una velocidad más lenta. El polímero cristalino fundido tiene una capacidad calorífica mayor que el polímero cristalino en estado sólido, es decir, puede absorber más calor con incrementos pequeños de temperatura.

Cualquier cambio debido al calor que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente se denomina transición de *primer orden*.

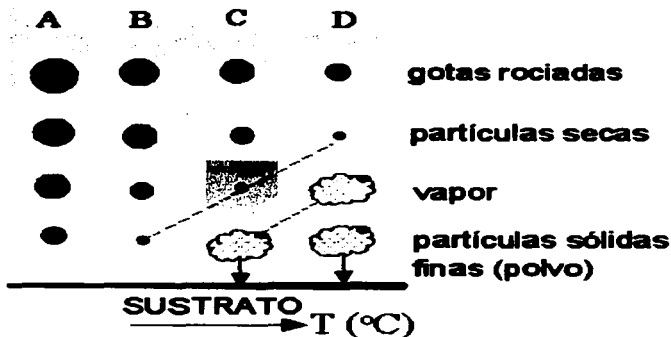
El calentamiento de un polímero amorfo sigue, sin embargo otra trayectoria, tal como se ve en la figura 11 lado derecho, el calentamiento eleva la temperatura a una velocidad determinada por la capacidad calorífica del polímero, pero llegado a la temperatura de transición vítrea, la temperatura sigue aumentando a una velocidad diferente. El polímero experimenta un incremento de su capacidad calorífica luego de alcanzar el T_g , puesto que la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, esta transición se denomina de *segundo orden*.

I.3. Formación de películas delgadas por la técnica de rociado pirolítico.

En el proceso de depósito o formación de recubrimientos por la técnica de rociado pirolítico, una solución precursora (que contiene el material precursor) es pulverizada por medio de un gas de modo que viaje hacia la superficie del sustrato precalentado, en forma de pequeñas gotas.

En general el proceso de rociado pirolítico sigue las siguientes etapas:

- Pulverización o Nebulización de la solución, mediante un chorro de gas comprimido.
- Desolvatación, que se lleva a cabo por el aumento de la temperatura en la trayectoria hacia el sustrato.
- Fusión del precipitado o partículas secas.
- Vaporización y difusión sobre la superficie del sustrato, donde se llevan a cabo reacciones químicas térmicamente activadas que forman el recubrimiento del material deseado [27].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 12. Relación entre las características de depósito y el tamaño de gota.

En el proceso de rociado pirolítico, el tamaño de gota es un factor importante que influye en la calidad del recubrimiento, la solución líquida rociada puede seguir cualquiera de los procedimientos señalados en la figura 12 y que se detallan a continuación [27]:

Proceso A: Tamaño de gotas muy grande, en este caso la energía térmica absorbida por una gota durante el transporte al sustrato, no es suficiente para vaporizar todo el solvente antes de llegar al sustrato. Este solvente residual es luego evaporado sobre la superficie del sustrato provocando enfriamientos localizados durante el depósito, produciendo películas de pobre calidad.

Proceso B: Gotas de tamaño medio, todo el solvente se vaporiza justo antes de llegar al sustrato, produciendo la precipitación de partículas las que son depositadas sobre el sustrato donde se produce la fusión o sublimación, provocando nuevamente los enfriamientos localizados sobre el sustrato y consecuentemente las películas son de baja calidad.

Proceso C: Tamaño de Gota Ideal, en esta situación el solvente se vaporiza completamente, durante todo el trayecto antes del llegar al sustrato, luego el precipitado de partículas formado se funde, vaporiza y luego difunde sobre la superficie del sustrato. Aquí las moléculas reactantes siguen un proceso de adsorción, difusión y reacción dirigiendo a la nucleación y crecimiento de capa, mientras los productos volátiles restantes se evaporan y difunden alejándose de la superficie del sustrato. Por esto este proceso constituye un genuino depósito de vapor químico CVD [26] a bajas temperaturas (LTCVD) [27].

Proceso D: Tamaño de gotas muy pequeñas, aquí todas las reacciones anteriormente mostradas se llevan a cabo en la trayectoria de la cabeza del nebulizador hasta el sustrato. En este caso las moléculas obtenidas como producto pueden condensarse como micro cristales formando así depósitos en forma de capas sobre el sustrato, los cuales sirven poco para la fabricación de películas, debido a la adherencia pobre al sustrato con que generalmente se obtienen.

Evidentemente las gotas de aerosol se comportan de manera diferente dependiendo del tamaño. Las condiciones son determinadas de manera que la mayor fracción de aerosol se convierte a gas cuando éste llega al sustrato, las gotas grandes no habrán tenido tiempo de vaporizarse completamente (A), mientras las más pequeñas ya se habrán descompuesto por pirólisis (reacción sólido-sólido) (D). Dependiendo de las condiciones de depósito (temperatura, flujo de gas, geometría y zona de reacción, etc.) el proceso de rociado puede corresponder a cualquiera de los casos mostrados en la figura 12, cabe recalcar que aunque las condiciones de depósito normalmente correspondieran a depósitos químicos en fase vapor (In_2O_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , metales, etc.) existen casos donde la reacción toma lugar en fase heterogénea (sólido-líquido) [28].

Sin embargo en la actualidad existen variantes de esta técnica, desde las características del nebulizador, hasta la orientación del flujo de la solución, en el laboratorio hemos hecho uso de una variante de esta técnica, tal como se muestra en el capítulo dedicado al desarrollo de la parte experimental.

I.4. Estructura cristalina del dióxido de titanio.

Existen 8 polimorfos del dióxido de titanio [29], de los cuales tres son formas cristalográficas comunes [29],[30]: **rutilo** (tetragonal, $P4_2/mnm$), **brookita** (ortorrómbica, $Pbca$) y **anatasa** (tetragonal, $I4_1/amd$). Estas dos últimas son fases del TiO_2 metaestables y menos densas, que por calentamiento se convierten a rutilo. Las diversas aplicaciones de la fase tetragonal rutilo (por ejemplo, en dispositivos ópticos y fotoeléctricos), y la producción de rutilo por la mayoría de técnicas de preparación y de crecimiento de cristales [31], han hecho a esta fase la mas extensamente estudiada, de acuerdo a esos estudios se reporta que el rutilo es termodinámicamente más estable que la anatasa, alrededor de 1.2-2.8 Kcal/mol, con una brecha de energía (band gap) aproximada de 3.2 y 3.0 eV [32] para la anatasa y el rutilo respectivamente. Las transiciones de fase anatasa rutilo se presentan entre 600-700 °C [33] y en 500 °C [22], transiciones que dependen del precursor, los solventes o introducción de modificadores [33], así como de la técnica de fabricación.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de las fases del dióxido de titanio

ANATASA		BROQUITA	RUTILO
Tipo Simetría	Tetragonal C5 D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$)	Ortorrómbica C21 D_{2h}	Tetragonal C4 D_{4h}^{14} ($P4_2/mmm$)
Parámetros de red (Å)	a= 5,36 c=9,53	a=9,166 b= 5,436 c= 5,135	a= 4,59 c=2,96
Molécula/celda	4	8	2
Dureza (Mohs)	5,5 - 6,0	5,5 - 6,0	7 - 7,5
Densidad g/cm^3	3,82 - 3,95	4,0	4,23

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se muestra en la tabla 2 ambas fases, anatasa y rutilo, cristalizan en forma tetragonal, su estructura puede describirse en forma de cadenas octaédricas de TiO_6 , que están más distorsionados e interconectados de forma diferente en la anatasa que en el rutilo, con celdas unitarias significativamente diferentes con distintos comportamientos físicos y químicos. Los octaedros de la anatasa son distorsionados y de baja simetría, los octaedros del rutilo no son exactamente regulares, éstos muestran una ligera distorsión ortorrómbica. El número de coordinación de los octaedros vecinos en contacto es menor en la anatasa ($v=8$) que en el rutilo ($v=10$); en la anatasa los octaedros están en contacto con 8 vecinos (4 comparten los bordes y 4 comparten las esquinas), mientras que en el rutilo el número de coordinación es 10 (2 comparten los bordes y 8 comparten las esquinas).

En la anatasa los octaedros están significativamente distorsionados de modo que la simetría es menor que la ortorrómbica. La baja simetría de los cationes de Ti origina degeneraciones y acoplamiento de bandas con la formación de una banda angosta de conducción. Además el mayor tamaño de las celdas unitarias de la anatasa (4 TiO_2 /celda unitaria a 2 TiO_2 /celda unitaria en el rutilo) contribuye a la formación de bandas estrechas que favorecen la localización [34].

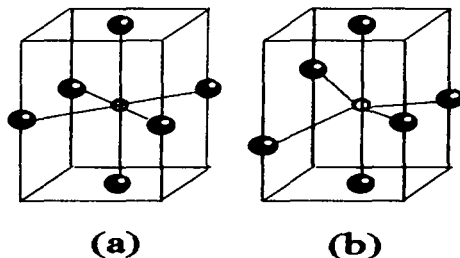


Figura 13. Ilustración de los octaedros distorsionados en (a) rutilo, (b) anatasa. [34]

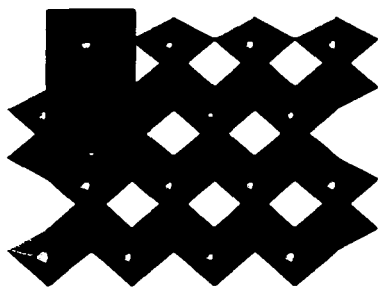


Figura 14. Empaquetamiento Octaédrico de la fase Anatasa del TiO_2 [31064], mostrando el plano ac de la celda unitaria tetragonal.

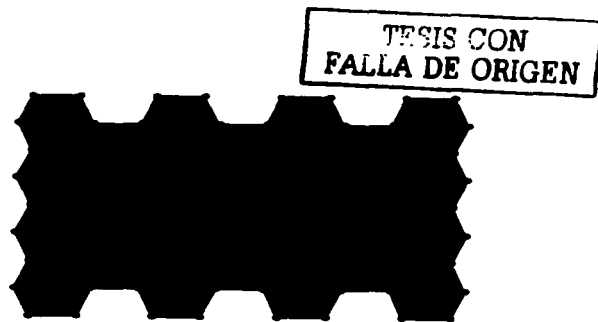


Figura 15. Empaquetamiento Octaédrico de la fase Rutilo del TiO_2 [36411], mostrando el plano ac de la celda unitaria tetragonal.

Recientemente se han publicado trabajos con brokita, reportándose tamaños de gap de 3.4 eV, obtenidos por “chimie douce” o química suave [35], con simetría ortorrómbica tal como se muestra en la tabla 2, presenta de igual modo empaquetamientos octaédricos, tal como se observa en la figura 16.

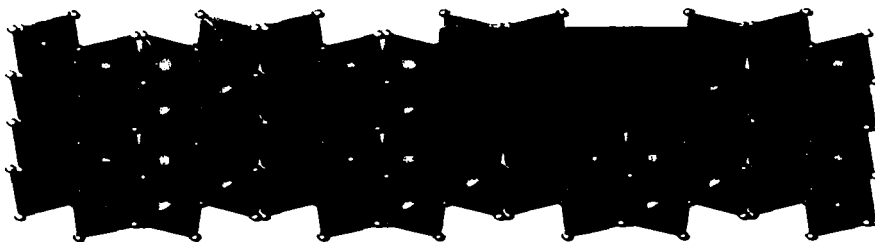


Figura 16. Empaquetamiento Octaédrico de la fase Brokita del TiO_2 [202240], mostrando el plano ac de la célula unitaria ortorrómbica.

El TiO_2 , además adopta 5 estructuras adicionales [29] tales como: TiO_2II ("columbita, ($\alpha\text{-PbO}_2$) Pbcn), TiO_2III ("baddeleyita", P21/c), $\text{TiO}_2\text{(H)}$ ("hollandita" I4/m), $\text{TiO}_2\text{(R)}$ ("ramsdelita" (Pbnm), y $\text{TiO}_2\text{(B)}$ ("bronce" C2/m) que fueron sintetizadas por tratamiento a altas presiones de la anatasa y el rutilo (TiO_2II Y TiO_2III) o por extracción oxidativa tipotáctica de metales alcalis de $\text{K}_{0.25}\text{TiO}_2$ (hollandita), $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ (ramsdelita) y $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (bronce). Ninguna de estas últimas modificaciones ocurre en la naturaleza, excepto el $\text{TiO}_2\text{(B)}$, el que fue recientemente encontrado en la localidad de Binntal en Valais, Suiza.

TRHS CON
FUELA DE ORIGEN

I.5. Técnicas de caracterización.

Teniendo en cuenta que la etapa de caracterización de los materiales, constituye una etapa importante en la investigación, mediante la cual usando diferentes técnicas se logra establecer y reconocer las características y propiedades de los materiales en las diferentes etapas de desarrollo o síntesis, de igual modo permite evidenciar la influencia de agentes y/o parámetros en el producto final. Usamos para tal efecto diferentes técnicas de análisis, tales como:

I.5.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es diseñada principalmente para producir imágenes electrónicas de alta resolución topográfica de sólidos, donde la elevada resolución y profundidad de campo¹³ la convierte en una técnica superior a la del microscopio óptico. La resolución de este instrumento esta típicamente entre 1,5 y 3 nm [36], aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la del microscopio óptico y un orden de magnitud menor que la del microscopio electrónico de transmisión.

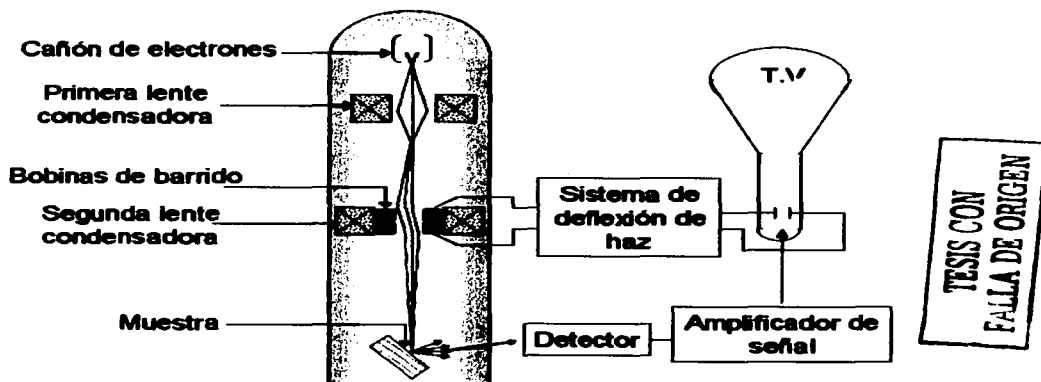


Figura 17. Formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido.

¹³ Es importante señalar que la profundidad de campo P_c se refiere a la distancia a lo largo del eje de la lente, en el plano objetivo, en el cual se puede enfocar una imagen sin pérdida de claridad. Esta es una magnitud ligada a λ y a AN por $P_c = \lambda / (AN)^2$. AN corresponde al cuadrado de la apertura numérica y mide el poder colector de una lente o de un sistema de ellas. Este número define el máximo cono de luz que una fuente puede alcanzar, desde un punto, en una muestra $AN = n \text{ Sen } \alpha$, α es la apertura angular.

La fuente usual es un cañón de electrones en el cuál el filamento de Tungsteno es calentado alrededor de 2700 K, para obtener la emisión termo-iónica, el filamento es obtenido en un potencial negativo alrededor de 10-30 KV, el cuál acelera los electrones a la apertura [37], un electrodo regulador en forma de cilindro hueco, cilindro de Wehnelt y un ánodo completan [38] el cañón, además del filamento de tungsteno el cátodo de hexaboruro de lantano es otra fuente alternativa de electrones, quizás con mejores resultados que el de tungsteno. El sistema requiere un alto vacío (10^{-3} torr o mayor) para prevenir la oxidación del filamento caliente de óxido de tungsteno. Las lentes magnéticas son usadas para enfocar el haz en un haz fino incidente sobre la superficie de la muestra, llamadas también lentes condensadoras, producen imágenes reales y de menor tamaño que la primera imagen de la fuente de emisión, produciendo la demagnificación de la imagen de la fuente que con frecuencia son de diámetro de prueba alrededor de 0.2-1 μm , con una corriente de 1-100 nA [36]; para obtener la demagnificación son necesarias dos lentes, aunque con frecuencia se utilizan tres para imágenes de barrido de alta resolución.

La última de las tres tiene un control fino que permite graduar el diámetro de la región iluminada de la muestra para obtener una zona de iluminación lo más pequeña posible, y por lo tanto la máxima nitidez en la imagen, por tal motivo esta última lente suele llamarse lente objetivo.

Los dispositivos de barrido suelen estar ubicados por encima de la lente objetivo y permite que el haz se desplace sobre la muestra a observar, barriendo áreas rectangulares y variables determinadas por el control de aumento. La cámara del espécimen es muy amplia para dar cabida a objetos de varios centímetros o decímetros de diámetro y está situada en la parte inferior de la columna óptica electrónica. La cámara del objeto, además del sistema de detección, cuenta con un soporte para la muestra, constituida de una plataforma metálica con movimientos en el plano perpendicular al haz, giros y movimientos a lo largo del eje del haz, que además contiene el detector.

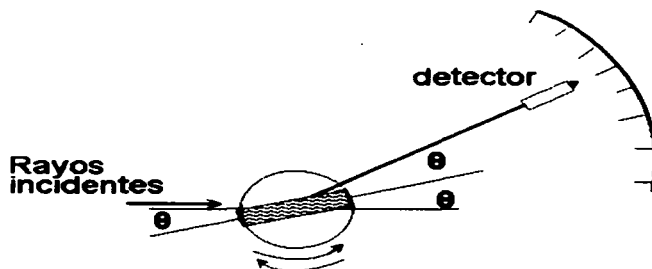
La técnica de microscopía electrónica encuentra una importante aplicación en la biología (estudio de tejidos, huesos, morfología, virus bacteria, células, proteínas, etc.), metales, cerámicos, polímeros compósitos, al igual que se realiza el estudio superficial de los materiales, también puede ser usado para estudiar las características interiores de la muestra, ya sea por exposición de fracturas o seccionamiento. En la actualidad se han desarrollado instrumentos que permiten examinar la muestra bajo una diversidad de condiciones, los cuales pueden incluso prevenir la deshidratación en los materiales biológicos.

La caracterización superficial de los recubrimientos obtenidos fue realizada con un Microscopio electrónico de barrido JSM Modelo 5200, con un voltaje de aceleración máximo de 25 k.V.

1.5.2. Difracción de Rayos X.

Si bien es cierto muchas técnicas de caracterización son capaces de proporcionarnos información del estado y/o comportamiento del material, la información estructural tridimensional [39] más completa que puede ser obtenida para un compuesto, proviene de la determinación de su estructura por Difracción de rayos-X.

El difractómetro de rayos X comprende una fuente de rayos x, el generador de rayos x, un difractómetro, una colección de datos de rayos x y el sistema analítico. El difractómetro controla la alineación del haz, también como la posición y ubicación del espécimen y el detector. Los rayos x son generados por aceleración de un haz de electrones sobre un blanco (target) de metal puro contenido en un tubo de vacío. La alta energía de los electrones incidentes, proyecta electrones del estado basal de los átomos del blanco creando huecos, los rayos x son emitidos durante las transiciones electrónicas del átomo al estado basal. Un esquema simple del difractómetro se muestra en la figura 18.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 18. Esquema de un equipo de difracción de rayos X, medidas a partir de un haz incidente, el plano debe rotar un ángulo θ y el detector un ángulo 2θ [40].

Cuando un haz de luz alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada penetra la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. La radiación dispersada estará en fase y el cristal parecerá reflejar la radiación x, siempre que se cumpla que [41]:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{II.1})$$

Donde n es el orden, λ es la longitud de onda de rayos x, d es el espacio entre dos planos consecutivos. Esta es la ley de Bragg y es la base de la difracción de cristales.

Los ángulos de Bragg nos permiten determinar los tamaños de grano promedio, siempre y cuando éstos sean menores a $\sim 0.1\mu\text{m}$, esto se hace a partir del ancho de las líneas de difracción usando la ecuación de Debye y Scherrer [41]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad \lambda_{Cu} = 1.542 \text{ \AA} \quad (\text{II.2})$$

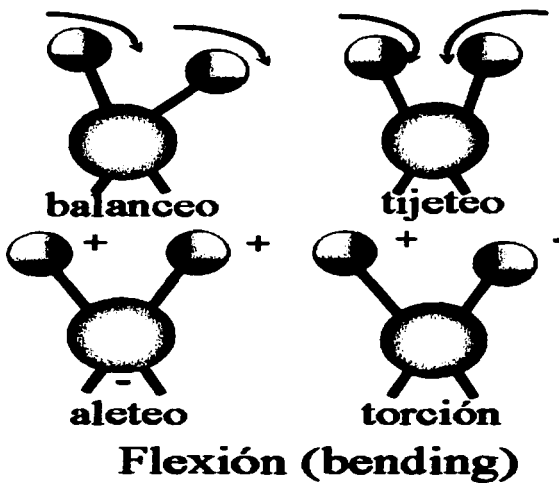
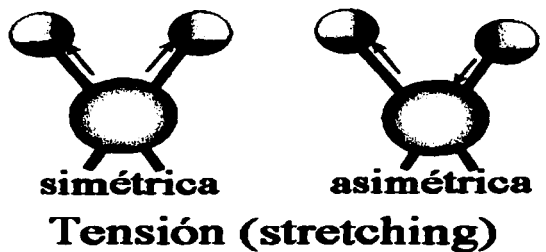
Donde t es el diámetro de la partícula cristalina, B el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (radianes), θ el ángulo entre el haz incidente y el plano de cristal, y λ la longitud de onda del haz de rayos X.

En el laboratorio se usó un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D8 Advance, con monocromador de Cu en configuración $\theta:\theta$ (tubo-detector).

1.5.3. Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos representan una huella única en la determinación cualitativa de ciertos compuestos, con características que se distinguen fácilmente del modelo de absorción de otros compuestos (teniendo en cuenta que sólo los isómeros ópticos absorben de la misma forma), permitiéndonos por comparación identificar la muestra. Sin embargo el análisis cuantitativo en el infrarrojo va encontrando en la actualidad un uso cada vez más importante.

Las señales infrarrojas son producidas por moléculas que presentan una variación en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, de tal manera que el campo eléctrico alternante de la radiación incidente puede interactuar con la molécula, produciendo cambios en la amplitud de algunos de sus movimientos. Esto es, si la frecuencia de radiación iguala exactamente a la diferencia de energía de dos estados vibracionales, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a cambios en la amplitud de la vibración molecular, como consecuencia se absorbe radiación. En los espectros infrarrojos identificaremos dos tipos de vibraciones: de **Tensión** (stretching) y de **Flexión** (bending). Una vibración de tensión identifica los cambios en las distancias interatómicas a lo largo del eje de enlace, la flexión identifica los cambios en el ángulo entre los dos enlaces y son de 4 tipos [41], como se muestran en la figura 19.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 19. Tipos de vibraciones moleculares. + mov. del plano de la página hacia el lector; - mov. del plano de la página alejándose del lector [42].

En el presente trabajo de tesis usamos un espectrofotómetro Nicolet modelo 510P, usando pastillas de KBr con lecturas en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

I.5.4. Introducción al análisis Térmico

El análisis térmico es un término genérico para un conjunto de más de una docena de métodos térmicos, por los cuales las propiedades físicas y químicas de una sustancia, una mezcla o mezcla de reacciones [43] son determinadas en función de la temperatura o del tiempo, mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura, éste consiste de una secuencia de segmentos donde la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante (dinámico) o mantenida a una temperatura constante (isoterma). En algunos experimentos la atmósfera también juega un rol importante, sea gas inerte u oxidante. El gráfico resultante es llamado curva de análisis térmico.

I.5.4.1. Termogravimetría, TGA.

En termogravimetría TGA (Thermogravimetric analysis) la masa de la muestra es medida mientras se le expone a una temperatura programada, las que se llevan a cabo en atmósfera definida de nitrógeno (atmósfera inerte, aire, oxígeno o medio oxidante), la masa es registrada por una balanza electrónica muy sensible. El análisis composicional termogravimétrico nos da información acerca del contenido de material volátil (mezcla o solventes) así como, del contenido de material térmicamente estable.

El análisis termogravimétrico proporciona además, información cualitativa de los intervalos de temperatura de pirólisis de los polímeros, desde que la temperatura de descomposición es diferente de un polímero a otro. En general nos da información de la temperatura y reacciones de descomposición en atmósfera inerte, de oxígeno o aire.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es más limitada que la información proporcionada por la técnica de DSC, debido a que una variación de la temperatura puede producirse por cualquier variación de la masa del analito. Por tanto los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

1.5.4.2. Calorimetría de barrido diferencial, DSC

La técnica de Calorimetría de barrido diferencial, DSC (Differential Scanning Calorimetry) monitorea [44] la diferencia del flujo de calor a una muestra y una referencia, en función del programa de temperatura o el tiempo. El flujo de calor corresponde a la potencia transmitida en watts o mW. La aplicación más común es la medida de la temperatura de transición, DSC provee una información con una mínima cantidad de muestra, las medidas más importantes de temperatura incluyen: la temperatura de fusión, oxidación o descomposición, cure, cinética de reacciones químicas; la capacidad calorífica es adicionalmente obtenida, por eso DSC también observa los efectos térmicos causados por el cambio en la capacidad calorífica, por ejemplo la transición vítrea.

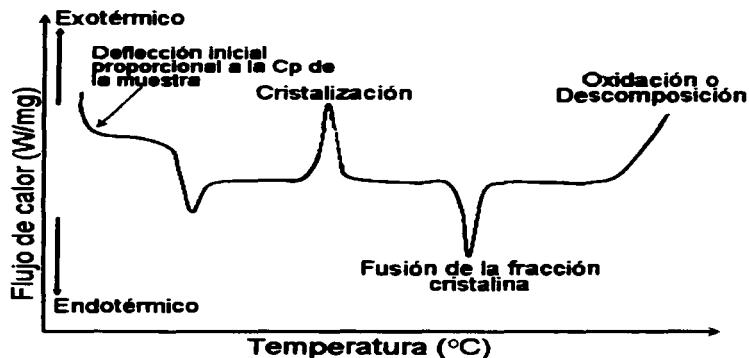


Figura 20. Eventos típicos vistos por DSC para un material policristalino.

El análisis termogravimétrico se realizó usando un instrumento Du Pont Termogravimetric Analysis. Modelo 951. El análisis diferencial se realizó usando un instrumento Du Pont Modelo 910 con procesador de datos TA2100 instrument.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.5.5. Introducción al análisis Fotoacústico

Recientemente la técnica fotoacústica usando láseres pulsados y transductores piezoeléctricos se ha convertido en una interesante técnica alternativa para la caracterización de transiciones de fase [45] sin embargo, existen solo unos cuantos reportes de estudios fotoacústicos aplicados a las variaciones de las propiedades termo-elásticas en función de la temperatura.

Esta técnica consiste básicamente en la generación de señales acústicas de materiales después de la excitación, usando una fuente de luz coherente de láser pulsado (correspondiente a un haz de mayor energía, menor ancho de banda y direccionalidad, respecto a la luz modulada usada en la técnica convencional) y un detector de cristales piezoeléctricos en contacto físico con la muestra.

Con esta combinación la técnica fotoacústica en medio condensados, posee un alto grado de sensibilidad [46], debido a la alta de la relación señal/ruido propia de la técnica. En estas condiciones es evidente el buen acoplamiento acústico entre el material y el detector. Debido a la alta sensibilidad de la técnica es posible trabajar con pequeños volúmenes de muestra, minimizando así los efectos de difusión térmica. El ruido generado es generalmente muy bajo, debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia, debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales, que son necesarios cuando se trabaja a baja frecuencia. Usando además técnicas de detección con resolución temporal, se mejora aún más la relación señal/ruido, proporcionando resultados comparables con las técnicas convencionales, permitividad dieléctrica, DSC o DTA.

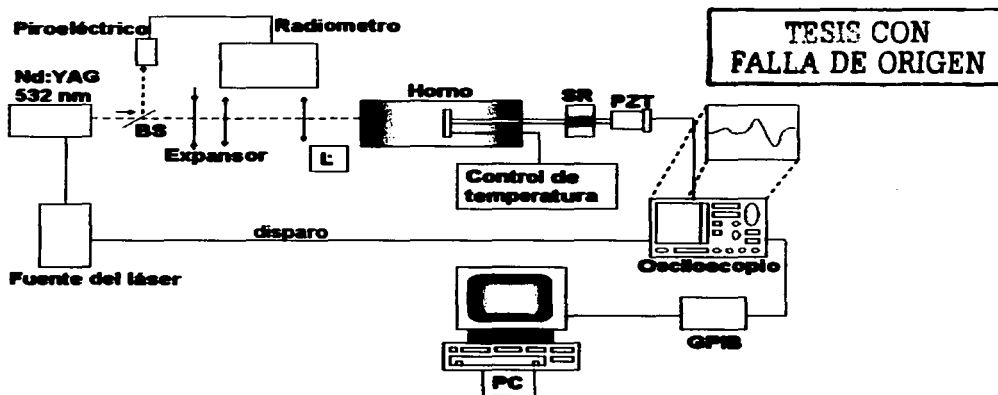


Figura 21. Esquema del diseño experimental empleado en las mediciones fotoacústica[46].

1.5.5.1. Análisis de correlación en las señales fotoacústicas.

El análisis de correlación es una técnica de análisis sensible a los cambios de fase, las funciones de correlación permiten obtener la sensibilidad de la técnica además de omitir la parte de la señal que esta relacionada al ruido. Teniendo en cuenta que la señal fotoacústica permanece invariable hasta que las condiciones de equilibrio termodinámico del material cambien por algún agente externo, por ejemplo el cambio en las propiedades termo-elásticas del material por efecto de la temperatura, no se verán cambios en las señales fotoacústicas.

Considerando $PA(t, T_1)$ la señal promedio de N señales a una temperatura T_1 en un intervalo de tiempo t . Cuando este procedimiento se repite obtendremos funciones $PA(t, T_2)$, $PA(t, T_3)$, etc. Considerando que la correlación $PA(t, T_1)$ y $PA(t, T_2)$ revelan los cambios que ocurre en la muestra por efecto de la temperatura, la función $f(T)$, conteniendo los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (los máximos representan el valor cuadrático medio de las señales) contienen la información del comportamiento de la muestra por efecto de la temperatura.

La función de correlación para determinar los cambios de fase debidos a la temperatura se basa en el modelo mostrado en la figura 22.

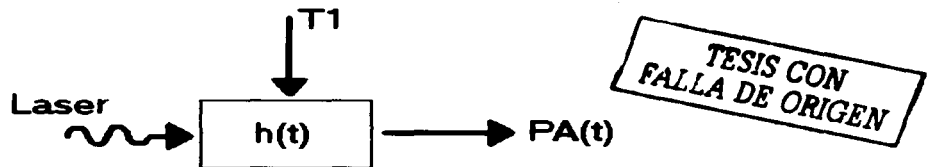


Figura 22. Modelo de las funciones de correlación.

En este modelo $h(t)$ representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). Las funciones $h(t)$ y $PA(t)$ para una temperatura dada no cambian, no cambian para sucesivos pulsos láser, en cambio tendremos diferentes valores de $PA_i(t)$ correspondientes a diferentes T_i de este modo tendremos reflejado en $PA_i(t)$ los cambios de $h(t)$, denotado por $h_i(t)$ debidos a la temperatura. Así al calcular la correlación entre $PA_i(t)$, tendremos una medida directa de los cambios que ha sufrido $h(t)$. Si la correlación es la misma, significará que el $h(t)$ no ha cambiado pese a que hay una temperatura diferente. De este modo aunque no pueda determinarse directamente $h(t)$, podremos advertir sus cambios debido al cambio de la temperatura. La función $h(t)$ constituye una seudo función propia del material, es decir una función que refleja la composición y estructura del material.

En este análisis de correlación (método estándar) la señal obtenida a T1 se correlaciona con las señales de las temperaturas siguientes. Esto es, qué tanto se aleja el sistema de la condición inicial a la temperatura T1. Del mismo modo la autocorrelación o estabilidad fotoacústica, determina las correlaciones de lecturas sucesivas brindando también información igualmente aprovechables que el método estándar [46], capaz de identificar y mostrar cualquier cambio asociado a la forma de la onda acústica de la que a su vez está asociada al cambio en las propiedades termo-elásticas del material por efecto de la temperatura.

El diseño experimental del método contó con una fuente de luz pulsada con láser Nd: YAG de Continuum, modelo Surelite I, a una frecuencia de 10 Hz, y 532 nm, ancho de pulso de 5 ns, con transductor piezoeléctrico PZT y un horno Omega Engineering, Inc. Mod CN2011K.

Capítulo II. Procedimiento Experimental:

Preparación sol gel de TiO_2 , a partir del Isopropóxido de Titanio en presencia de la hidroxipropil celulosa (HPC).

II.1. Características fisicoquímicas de reactivos químicos y productos de la reacción.

Las propiedades fisicoquímicas y características comerciales de los productos químicos usados en el presente trabajo se detallan a continuación:

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos y productos de la reacción.

Isopropóxido de titanio	$Ti(OC_3H_7)_4$	284.3	18-20	232	d. aqu, sol. al. anh, eth, bz, chl.
Dióxido de titanio	TiO_2	79.7	1800-1850	2500-3000	s. H_2SO_4 , alk; i w.
Alcohol etílico	C_2H_5OH	46.07	78.5	-117.3	w, eth, ac, bz
Alcohol isopropílico.	$CHOH(CH_3)_2$	59.9	-89.5	82.4	s aq, al, eth, ace, bz.

Nota 1. d: descompose; aqu: acuoso; sol: solución; al: alcohol; anh: anhidro; eth: éter; bz: benceno; chl: cloroformo; s: soluble; alk: alcali, i: insoluble, w: agua; ac: ácido; ace: acetona.

Tabla 4. Características comerciales de los reactivos usados en la preparación.

Reactivos	Peso	Pureza	Densidad	Proveedor	Porcentaje
Isopropóxido de titanio	284.26	P.A	0.955	Aldrich	97
Alcohol etílico	46.7	P.A	0.79	Merck	99.8

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

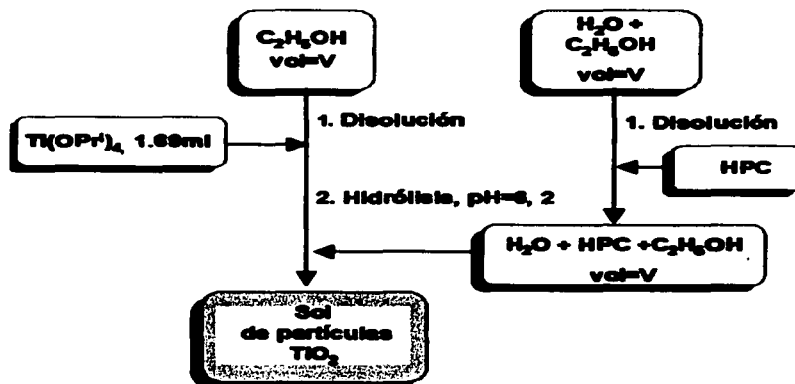
II.2. Diagrama de flujo para la Preparación sol gel de TiO₂

Los recubrimientos fueron obtenidos a partir del rociado pirolítico de un sol de TiO₂ sintetizado mediante la hidrólisis y condensación del isopropóxido de titanio en una mezcla de etanol y agua en presencia del polímero hidroxipropil celulosa (HPC). En la tabla 5 se presentan las cuatro concentraciones de agua y HPC con las que se trabajó:

Tabla 5. Composición en moles para el volumen total del sol.

	Ti(OPr ⁱ) ₄	C ₂ H ₅ OH Vol. Total=2v	H ₂ O	HPC (g/300ml)
Sol 1	0.005 mol	300	0.06 mol	3.33
Sol 2	0.005 mol	300	0.55 mol	3.33
Sol 3	0.005 mol	300	0.55 mol	1.11
Sol 4	0.005 mol	300	0.06 mol	1.11

El procedimiento experimental seguido en el presente trabajo es una variante del método seguido por Nagpal y Garzella [48], [49] cuyo diagrama se muestra en la figura 23. Con esta variante esperamos obtener mejores resultados en la preparación de recubrimientos de TiO₂.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 23. Diagrama flujo seguido para la obtención de los soles de TiO₂ por sol gel; donde V es el volumen de trabajo elegido (150 ml).

Procedimiento experimental.- Se prepararon dos volúmenes iguales de alcohol conteniendo uno de ellos 1,69 ml. de $Ti(OPr)_4$ en alcohol, y el otro conteniendo agua y HPC en alcohol, en la composición que se señala en la tabla 5, con agitación constante hasta disolución completa en vasos de precipitados. Con ayuda de una pera de decantación se llevó a cabo la hidrólisis y condensación del alcóxido de titanio en presencia del HPC, mediante goteo lento de la solución que contiene el agua y HPC sobre la solución que contiene el alcóxido, el cuál es mantenido en agitación vigorosa durante todo el tiempo de reacción. El producto final es una suspensión de partículas blancas que le darán una apariencia lechosa.

II.1.1. Obtención de recubrimientos de TiO_2

Los recubrimientos (10 micras de espesor aprox. según MEB) fueron obtenidos a partir de los soles preparados por sol-gel, usando la técnica de Doctor Blade y la técnica de rociado pirolítico, ver figura 24, sobre sustratos marca Lauka de $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$. La técnica de "Doctor Blade", consiste en adherir el sol obtenido por contacto mecánico usando para dicho efecto una bagueta, mediante la cual obtenemos una capa delgada y homogénea sobre el sustrato, que luego es secada a condiciones ambientes, el recubrimiento final se obtuvo por la repetición sucesiva de este proceso.

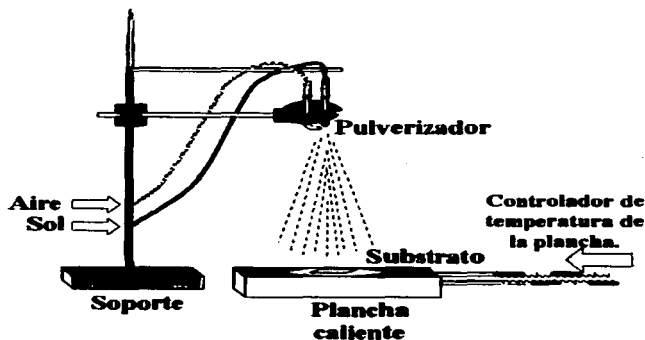


Figura 24. Esquema de un sistema de rociado pirolítico con flujo descendente, usado en el laboratorio.

Los recubrimientos por rociado pirolítico se obtuvieron por rociado de los soles (de acuerdo a la tabla 5 son cuatro diferentes soles) sobre una plancha caliente a tres diferentes temperaturas: 150, 200 y 250 °C. El rociado duró 4 segundos, y luego éste fue secado a temperatura ambiente por 5 minutos. El recubrimiento final fue obtenido por depósitos repetidos. Recubrimiento al que llamaremos Sin tratamiento térmico (STT).

Los recubrimientos Con tratamiento térmico (CTT), serán obtenidos mediante un tratamiento adicional de los recubrimientos “sin tratamiento térmico” obtenidos por rociado pirolítico, usando el horno de temperatura programada posterior al rociado.

El tratamiento térmico al que fueron sometidos las muestras llamadas Con tratamiento térmico, consta de un calentamiento realizado en un horno de temperatura programada con una rampa de 0.5 °C/min, a 160 °C por 1 hora, y 400 °C por 5 horas en aire, las muestras fueron retiradas una vez enfriado el horno.

II.1.2. Procedimiento experimental de Caracterización

Las caracterizaciones morfológicas se realizarán a partir de las muestras obtenidas por rociado Sin tratamiento térmico posterior al rociado y las muestras Con tratamiento térmico en un horno de temperatura programada, usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), tal como se muestra en la figura 25.

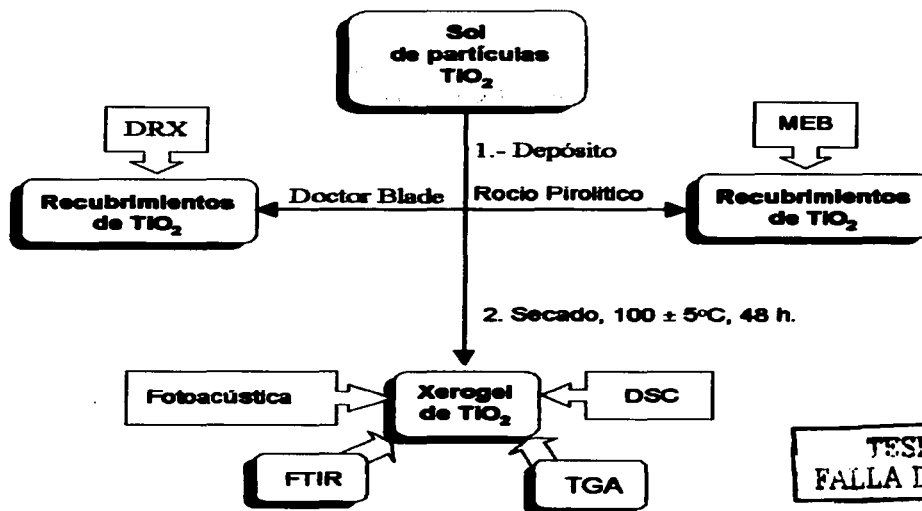


Figura 25. Procedimiento experimental de caracterización

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El estudio de la influencia de la temperatura y la composición de los soles fue realizado a partir de los soles secados a 105 °C por 60 horas y molidos con ayuda de un mortero, a los que de ahora en adelante llamaremos xerogeles¹⁴. Debido a las condiciones poco exigentes de presión ambiente y relativa baja temperatura de calentamiento a las que se someten los soles las consideraremos xerogeles aunque la definición no se ajuste exactamente a las condiciones experimentales. A continuación mostramos una tabla de caracterizaciones a partir de los cuatro diferentes xerogeles incluyendo el reactivo HPC.

Tabla 6. Tabla de caracterización de los xerogeles 1, 2, 3, y 4.

		HPC	Xerogel 1	Xerogel 2	Xerogel 3	Xerogel 4
DRX			✓			
FTIR		✓	✓			
Foto.Acust		✓	✓	✓	✓	✓
A.Term.	TGA	✓	✓	✓	✓	✓
	DSC	✓	✓	✓	✓	✓

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

¹⁴ Xerogel, secado por evaporación bajo condiciones normales que da lugar a la presión capilar que causa contracción de la red (Xero significa seco).[16]

Capítulo III. Resultados.

III.1. Resultados Morfológicos:

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las micrografías representativas de los diferentes recubrimientos con y sin tratamiento térmico, obtenidas usando la técnica de microscopía electrónica de barrido convencional son mostradas a continuación; como se mencionó en cap.II.1.1 los tratamientos térmicos se realizaron después del rociado usando un horno de temperatura programada, para una mejor visualización del conjunto de micrografías obtenidas, mostramos el siguiente esquema de presentación:

Tabla 7. Etiquetas asignadas a las micrografías MEB.

Sol 1	CTT	STT	CTT	STT
	20X		150X	
150 °C	26a	26b	27a	27b
200 °C	26c	26d	27c	27d
250 °C	26e	26f	27e	27f

Sol 2	CTT	STT	CTT	STT
	20X		150X	
150 °C	28a	28b	29a	29b
200 °C	28c	28d	29c	29d
250 °C	28e	28f	29e	29f

Sol 3	CTT	STT	CTT	STT
	20X		150X	
150 °C	30a	30b	31a	31b
200 °C	30c	30d	31c	31d
250 °C	30e	30f	31e	31f

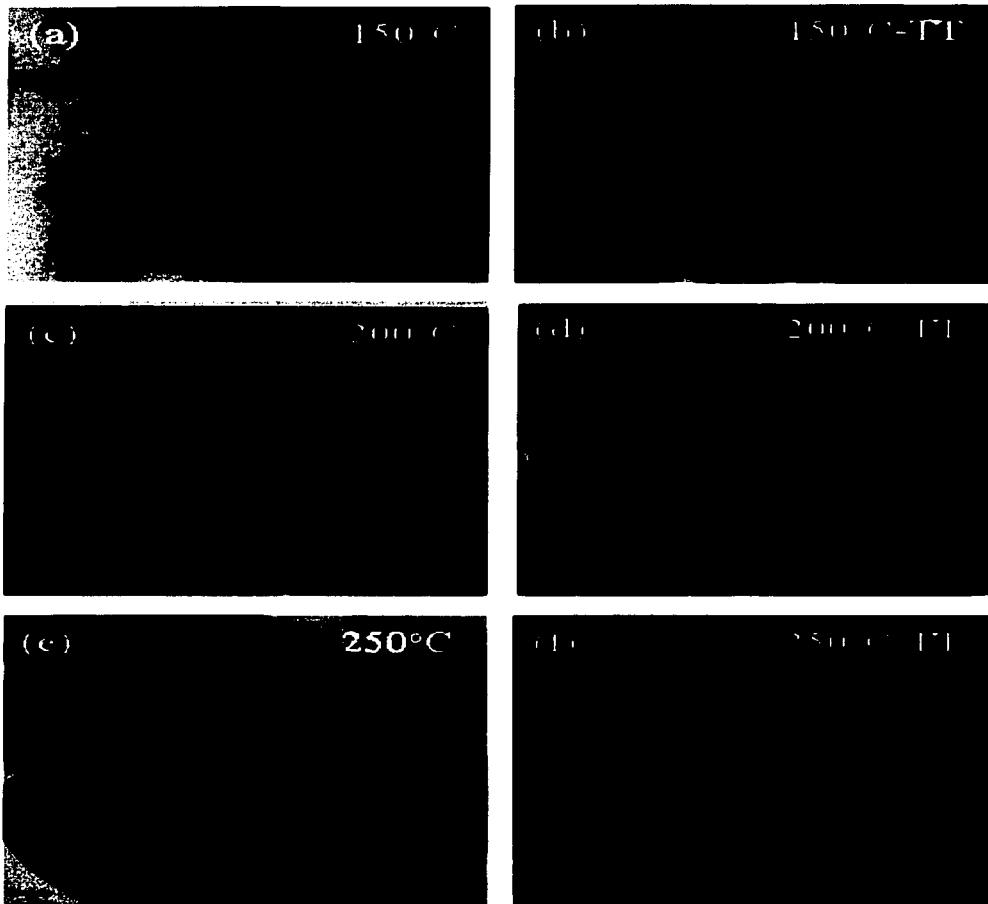
Sol 4	CTT	STT	CTT	STT
	20X		150X	
150 °C	32a	32b	33a	33b
200 °C	32c	32d	33c	33d
250 °C	32e	32f	33e	33f

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La conformación de los recubrimientos se presenta en la figura 26a, con zonas oscuras que evidencian entre otros, una baja concentración de recubrimiento sobre el sustrato, características que probablemente son determinadas por la difusión del polímero sobre el sustrato. En la figura 26b se observan dos tipos de textura del material y la fractura del mismo como consecuencia de tratamiento térmico. A partir de las respectivas micrografías con aumentos de 150000x. En la figura 27a se observa una distribución regular de granos, y en la figura 27b se presenta una imagen de la misma muestra sometida a tratamiento térmico. En la figura 27b se observa un aumento del tamaño de grano debido a la coalescencia o al sinterizado por efecto del tratamiento térmico.

Los resultados del rociado pirolítico sobre un sustrato a 200 °C sin y con tratamiento térmico son mostrados en la figura 26c y 26d; en la primera se observa una configuración laminar apilada y en la segunda no es notable esta configuración, esto pudiera deberse a que se presentan fenómenos de difusión y de sinterizado por el tratamiento térmico. En la figura 26d se observa la presencia de partículas embebidas en el soporte, característica que también es observada en la figura 27c. En la figura 27d se muestra una ampliación de la imagen 26d el bode de una lámina que conforma el recubrimiento con tratamiento térmico.

Un recubrimiento obtenido sobre un sustrato caliente a 250 °C del sol 1, es mostrado en la figura 26e, cuya conformación por túneles que se interconectan evidencian la naturaleza porosa de este recubrimiento. Esta imagen en forma similar a la figura 26a, muestra las características de porosidad que presentan los recubrimientos del sol 1. En la figura 26f se pueden apreciar detalles que parecen corresponder a fracturas en las láminas del material, así mismo se nota la presencia de una configuración granular en las superficies como consecuencia del tratamiento térmico. Las figuras 27e y 27f corresponden a las muestras de las figuras 26e y 26f, pero observadas a una mayor ampliación. En ambos casos se aprecia una distribución regular de los granos, pero en la figura 27f el material muestra crecimiento de los granos en forma alargada y una mayor rugosidad superficial.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 26. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 1 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq), recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der), recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).

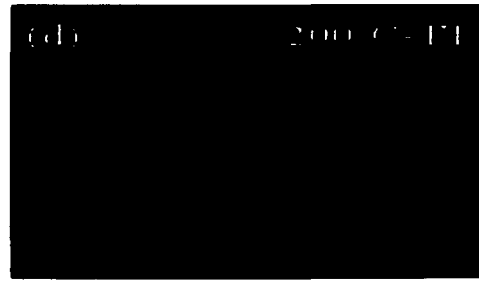
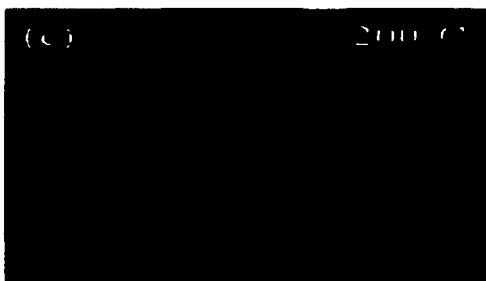
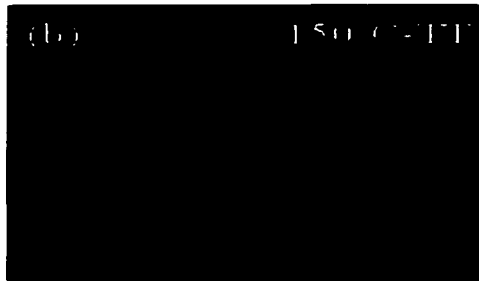
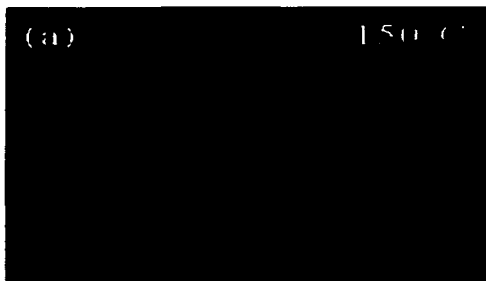


Figura 27. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 1 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq). Recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der). Recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).

TESIS CON
...A DE ORIGEN

A diferencia de las micrografías anteriormente mostradas, los recubrimientos obtenidos a partir del sol 2 muestran una conformación de conglomerados de partículas, como consecuencia de las diferencias en los parámetros de síntesis. El agua en la reacción sol gel en presencia de 3.33 g de HPC promueve la formación de los conglomerados, los que se observan inmersos en una superficie homogénea (figura 28a). El tratamiento térmico favorece la formación de un mayor número de conglomerados de partículas con geometrías definidas, zonas rugosas con límites bien definidos, como se observa en la figura 28b. De la figura 29a, correspondiente a una mayor amplificación de la figura 28a, se observa un recubrimiento regular con partículas manométricas inmersas en el soporte.

La conformación de conglomerados de partículas sobre una superficie homogénea rugosa también es evidenciada en la micrografía 28c y figura 28d. La muestra con tratamiento térmico muestra las superficies de los granos con una configuración rugosa se puede apreciar una superficie con detalles de granos alargados por coalescencia con canales a los lados de los mismos o entre los mismos. Con el tratamiento térmico se aprecia la misma configuración pero hay una cantidad menor de espacios vacíos, éste nos evidencia un crecimiento regular del recubrimiento.

La topología porosa del recubrimiento parece ser influenciada cuando se incrementa la temperatura del sustrato tal como se observa en la figura 28a y 28c. En la figura 28e, observamos una superficie laminar, y la generación de fracturas por efecto de la temperatura. De acuerdo a la figura 28f, probablemente el tratamiento térmico favorezca la difusión lo cual determina una superficie menos rugosa. Un incremento en la magnificación (figura 29e y 29f) nos permite observar la disminución de zonas oscuras con zonas huecas que se empiezan a cerrar debido al crecimiento del recubrimiento.

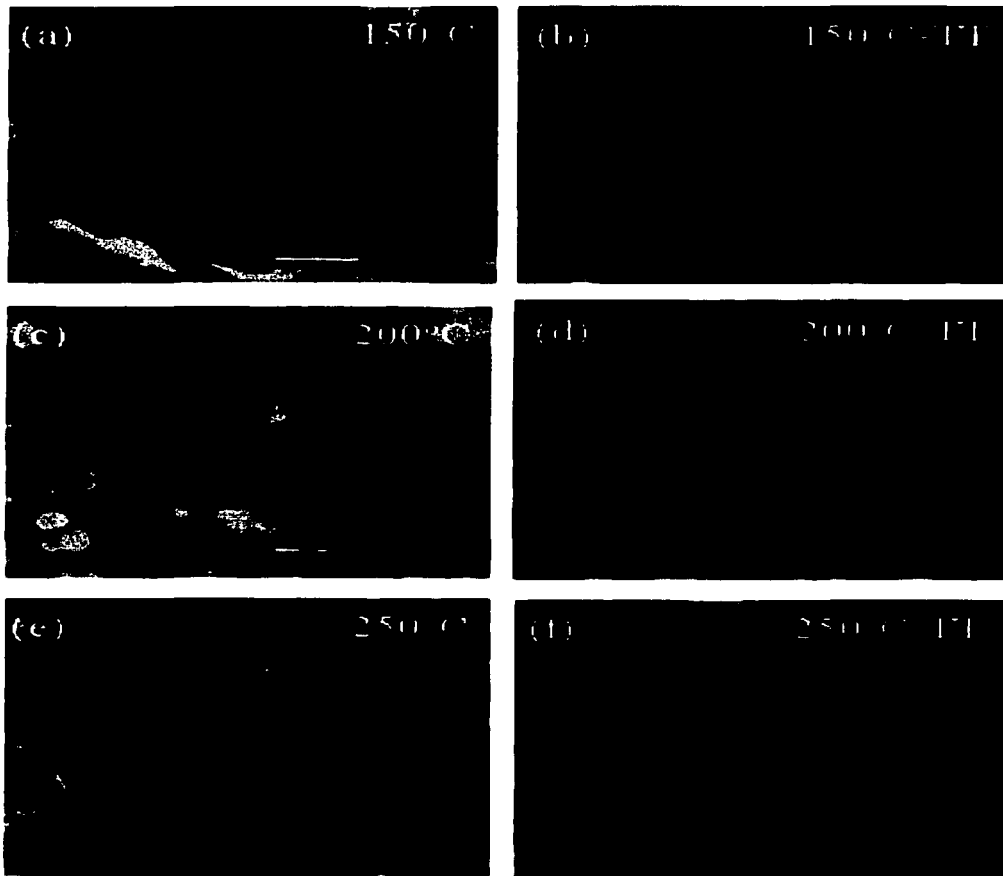


Figura 28. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 2 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq), recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der), recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).

TITULO CON
 FALLA DE ORIGEN

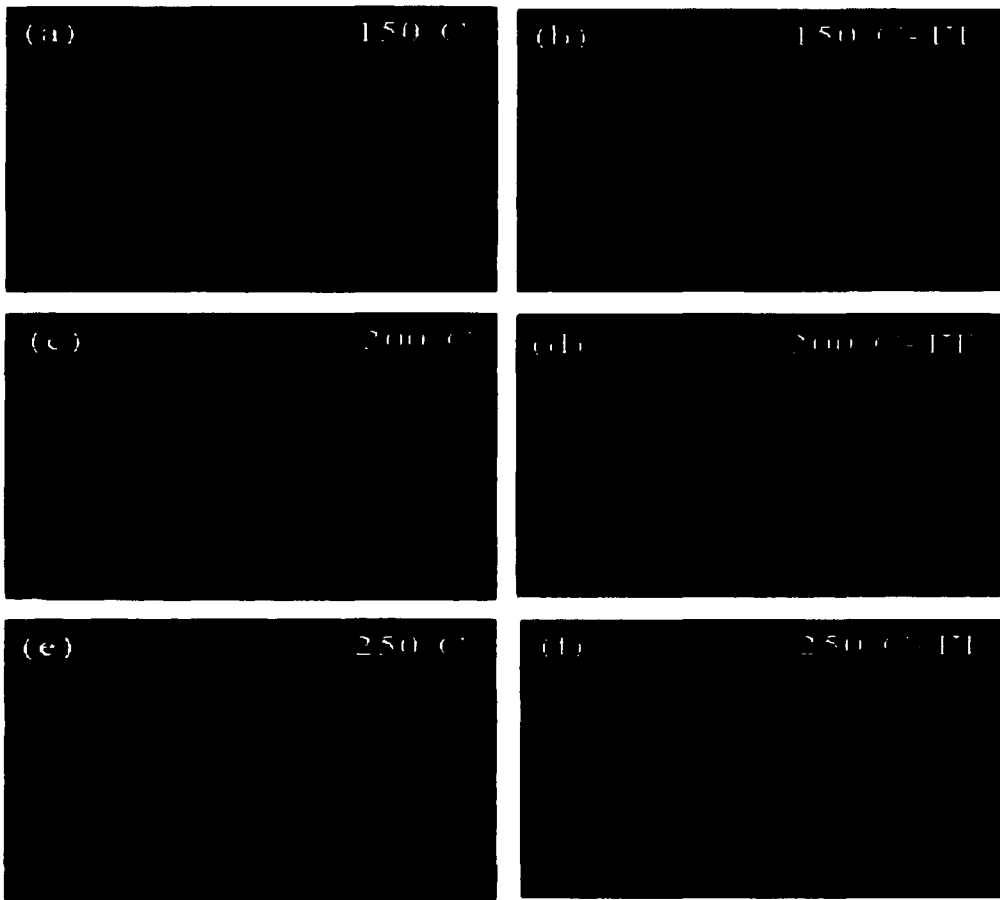


Figura 29. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 2 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq). Recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der). Recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).

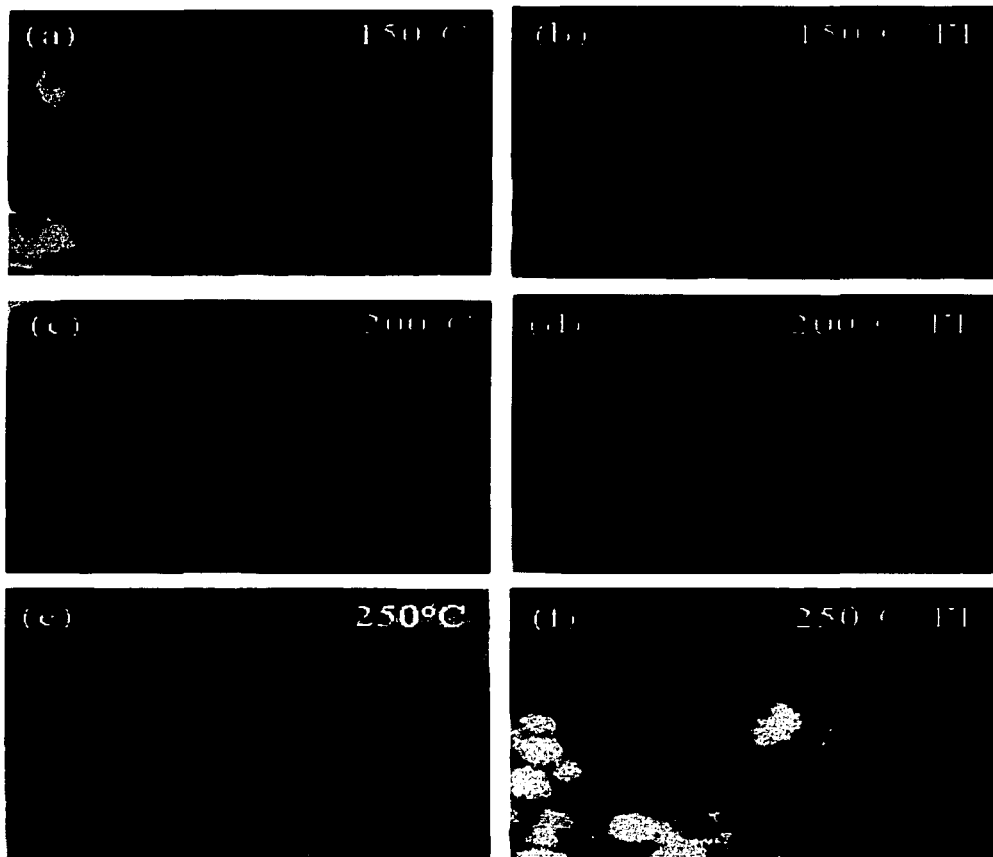
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las micrografías obtenidas del sol 3 se presentan en la serie de la figura 30.

En la figura 30a se observan conglomerados de partículas embebidas aparentemente en la matriz polimérica y/o coalescidas, se aprecian así mismo, poros que corresponden a las zonas oscuras de la imagen. En la figura 30b, se puede apreciar que como consecuencia del tratamiento térmico, hay una disminución en el tamaño de los conglomerados de partículas, así como en el grado de dispersión. Se puede observar también que el soporte de los conglomerados con apariencia muy regular y de partículas muy pequeñas (del orden de nanómetros) queda expuesto en la imagen. Una vista a mayor magnificación de las imágenes de la figura 30 se muestran en la figura 31. A partir de la imagen 31a podemos ver los conglomerados mayores de 100 nm. En la figura 31b se observa que la rugosidad superficial y límites de los conglomerados se definen con el tratamiento térmico.

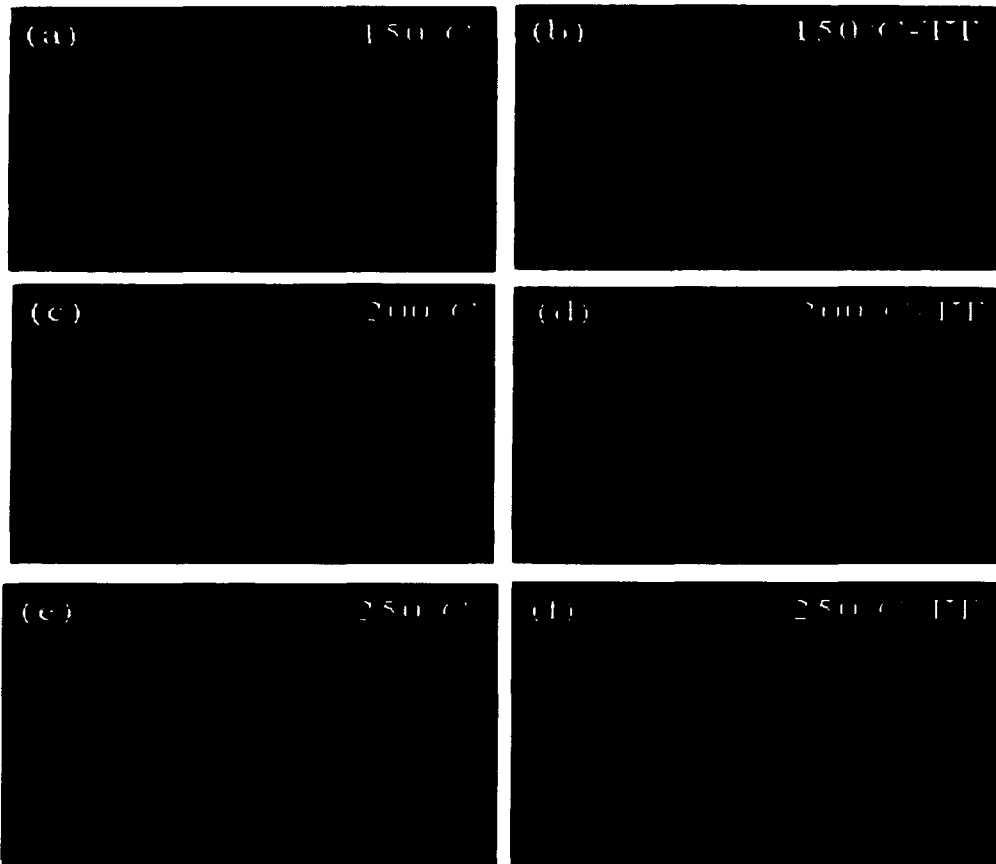
En la figura 30c se observan del mismo modo, conglomerados de partículas embebidas en la matriz polimérica y un aumento en la densidad superficial del material. A partir de la figura 30d observamos una disminución en el tamaño de los conglomerados y una mejor definición en la geometría de los mismos. De la figura 31c se puede apreciar el probable inicio del facetamiento de los conglomerados, y la coalescencia de los conglomerados. En la figura 31d la topología del conglomerado es más irregular o rugosa debido al tratamiento térmico y la coalescencia de las mismas.

En la figura 30e se vuelve a observar los aglomerados de partículas con la apariencia de estar embebidos en la matriz, y también se observan tamaños de poros más grandes que en los correspondientes casos anteriores, probablemente asociados a la temperatura del sustrato durante el rociado. En 30f se observa un incremento en la densidad de la superficie y la disminución del tamaño de los conglomerados con tratamiento térmico. En la figura 31e se observan dos conglomerados ya coalescidos. Esta misma imagen con un mayor aumento se puede observar en la figura 31f, la que permite observar la rugosidad de los granos por efecto del tratamiento térmico.



TESIS CON
 FOLLA DE ORIGEN

Figura 30. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 3 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq), recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der), recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

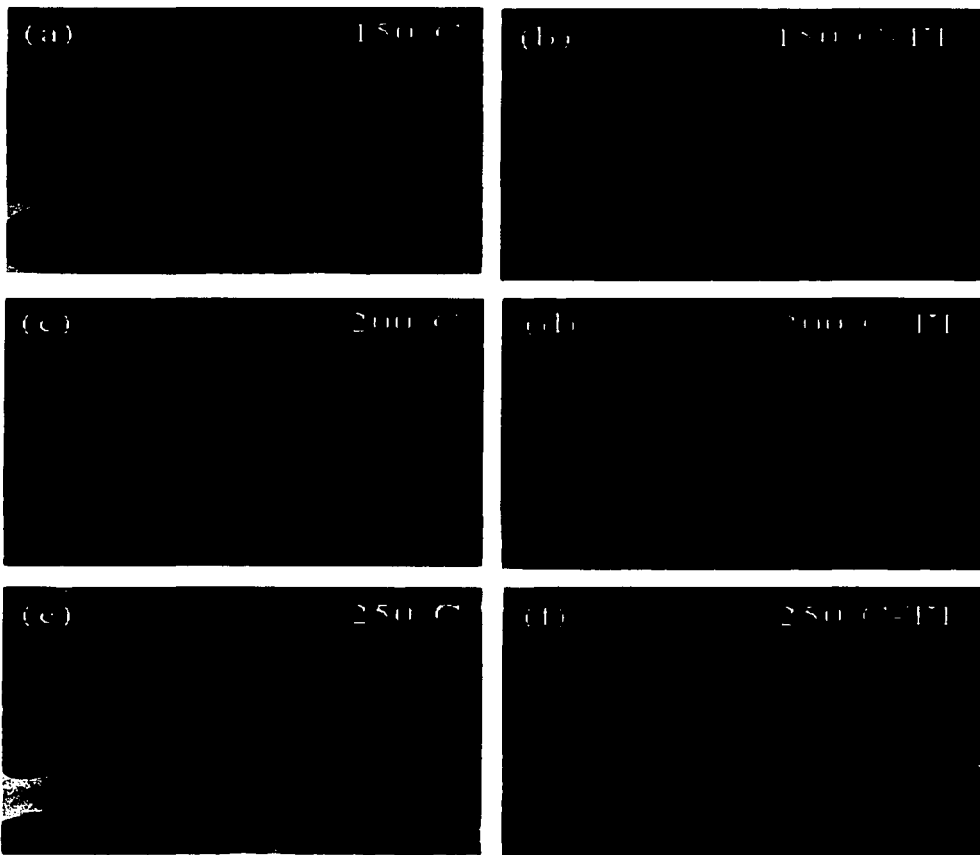
Figura 31. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 3 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq). Recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der). Recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).

En la figura 32a se observa una superficie irregular con poros muy grandes y

un gran número de partículas inmersas en la matriz polimérica. En la figura 32b los poros no son tan evidentes y se observa una textura regular en varia zonas. En las figuras 33a y 33b se observan a mayor amplificación detalles de las imágenes 32a y 32b respectivamente. En la figura 33a se observan partículas menores a 40 nm aprox. embebidas en el soporte polimérico. En la figura 33b se aprecia una superficie muy regular con pocos poros y granos tanto aglomerados como coalescidos.

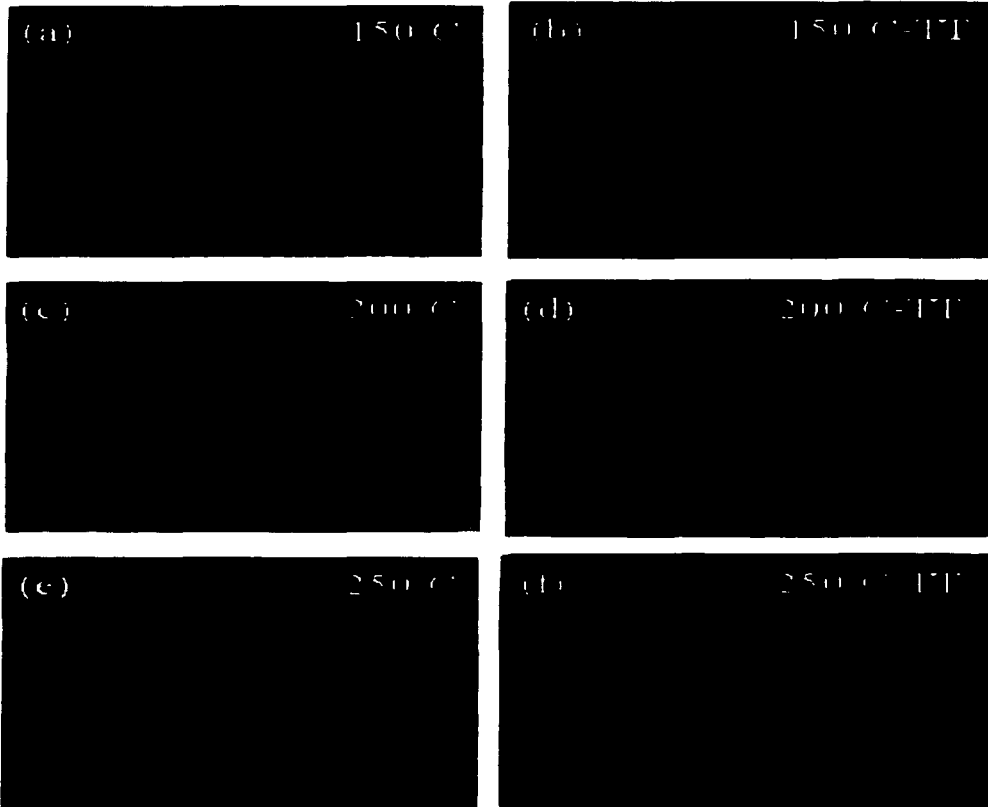
En la figura 32c se observan partículas de aproximadamente de 50 nm, dispersas en una matriz polimérica con poros poco aparentes. En la imagen 32d se observan algunos restos de la matriz polimérica en forma fibrilar y la superficie donde se ven detalles de textura uniforme conformada por los granos del material. En 33c y 33d se observan las correspondientes imágenes de 32c y 32d, pero a mayor amplificación; en 33c se puede observar que están constituidos por aglomerados de partículas y en 33d se observa el crecimiento de las partículas, dejando entrever los canales entre las partículas coalescidas.

En 32e observamos una matriz polimérica con poros grandes y partículas soportadas en la matriz polimérica mostradas cerca de la barra de medida. En la figura 32f se observa una superficie aún muy porosa pero las partículas se muestran embebidas en las mismas, así como dispersas en la superficie. En las figuras 33e y 33f se observan las mismas muestras a mayor amplificación. En 33e se observa la regularidad de la misma y se observan las partículas con tamaños entre 30 y 50 nm en forma mayoritaria y en 33f observamos partículas grandes coalescidas y cubriendo el 95 % aprox. de la superficie así como un menor número de canales que en la muestra depositada a 200 °C.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 32. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 4 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq), recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der), recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 33. Micrografías MEB obtenidas por 20 seg. de rociado del sol 4 a diferentes temperaturas de rociado. Micrografías (Izq). Recubrimientos por rociado sin tratamiento térmico (STT). Micrografías (Der). Recubrimientos por rociado con tratamiento térmico (CTT).

III.2. Resultados Estructurales: Difracción de rayos X.

Se preparó recubrimientos de TiO_2 a partir del sol 1. Estos recubrimientos fueron llevados a diferentes temperaturas por una hora en el horno. Los resultados del análisis de difracción de rayos X medidos en ángulos $\theta:\theta$ (rotación fuente:detector) son mostrados en los difractogramas de la figura 34.

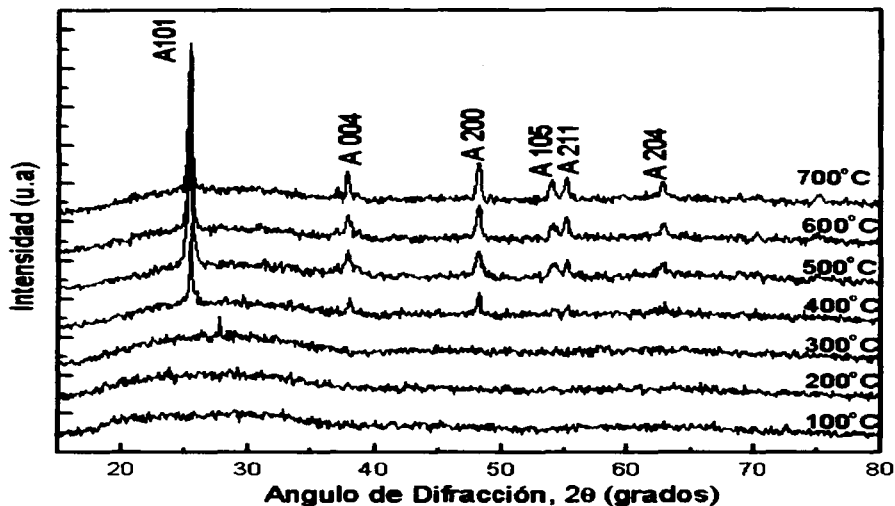


Figura 34. Espectro de difracción de Rayos x sol 1, obtenido a partir del isopropóxido de titanio mediante la técnica de "Doctor Blade" sometidos a diferentes temperaturas según se muestra, por 1 hora.

De la figura 34, podemos apreciar las señales características de un material amorfo a temperaturas menores a 400 °C aproximadamente, observadas como un espectro continuo que se caracteriza por un límite a longitud de onda bien definido, que depende del potencial de aceleración pero es independiente del material del blanco. A partir de 400 °C un espectro de líneas se superpone al continuo, los máximos de difracción o comúnmente llamados picos pertenecen a las reflexiones del plano (101) de la fase anatasa de TiO_2 , utilizando estas reflexiones se determinan los tamaños de cristal: 30.6 nm a 400 °C y 32.2 nm. a 700 °C según la ecuación de Debye-Scherrer (ec. II.2).

A partir de los difractogramas obtenidos a partir de 400 °C no se identifica ninguna otra fase, tal como podría esperarse de acuerdo a la referencia [22], la fase brokita es una fase metaestable del TiO_2 que aparece a relativas bajas temperaturas y cuyo pico de máxima intensidad a 25.361° (Ver apéndice 3) (muy cercano al pico de máxima intensidad de la fase anatasa, 25.281 grados) el cual es fácilmente confundidos dada su proximidad, en especial cuando se trata de picos anchos propios de granos muy pequeños. Sin embargo un pico con segunda máxima intensidad a 25.71° correspondiente a la fase brokita podría confirmar la presencia de esta fase cristalina en el recubrimiento. Los difractogramas de la figura 34 no presentan reflexión a 25.71°, por tanto la fase brokita no esta presente o no se forma en nuestros recubrimientos.

De igual modo, a 700 °C identificamos el pico correspondiente a la fase anatasa la ausencia en un pico a 27.446 grados (Ver apéndice 3) nos permite descartar la formación de la fase rutilo a esa temperatura. La fusión del sustrato de vidrio debido a la temperatura fue una limitante para trabajar a temperaturas superiores.

Por tanto, a partir de los difractogramas mostrados en la figura 34, determinamos la fase anatasa estable entre 400 y 700 °C, con tamaños de cristal de 30 nm aproximadamente.

III.3. Resultados Estructurales: Análisis Infrarrojo.

Las señales en el infrarrojo correspondientes al HPC puro a diferentes temperaturas por una hora en el horno son mostradas en la figura 35.

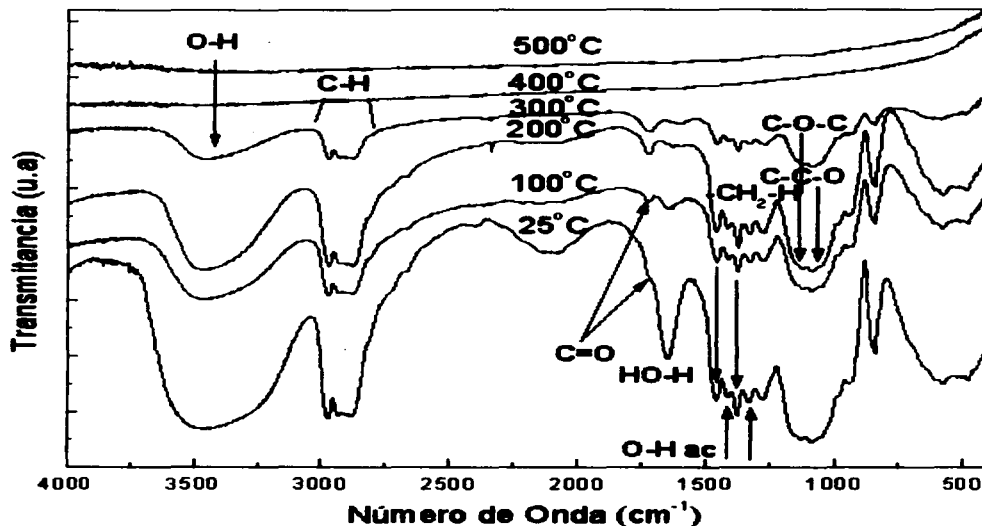


Figura 35. Espectro infrarrojo del HPC sometido a diferentes temperaturas.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el reactivo hidroxipropil celulosa, identificamos la banda asociada al alargamiento del enlace O-H a 3446 cm^{-1} debido a la presencia de agua, a temperatura ambiente. El incremento de la temperatura promueve un ligero corrimiento de esta banda a longitudes de ondas mayores de 3500 cm^{-1} , asociada a la contribución de agua y grupos hidroxilos. Otra banda característica asociada a los grupos alcohólicos es la vibración de alargamiento (stretching) C-C-O que produce una fuerte banda en 1087 cm^{-1} asociada a los alcoholes secundarios saturados, la cual aparece frecuentemente acoplada con los alargamiento C-C adyacentes que aparecen frecuentemente en una región amplia de $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Los modos vibracionales de deformación (bending) de los enlaces O-H, aparecen acoplados con las vibraciones C-H del tipo aleteo asociado al alcohol secundario, con dos bandas a 1327 y 1422 cm^{-1} . La banda a 1650 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de deformación O-H del agua; la vibración C=O que aparece a

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1725 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de absorción de las cetonas alifáticas saturadas que probablemente se generan como consecuencia de la interconversión ceto-enólico. Las vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H correspondientes a los grupos orgánicos son evidentes a 2963 y 2869 cm^{-1} , las cuales son debido a los alargamientos asimétrico y simétrico de los grupos metilo; y las bandas a 2922 y 2853 cm^{-1} debido a los modos vibracionales de los alargamientos asimétricos y simétricos de los grupos metileno, los cuales desaparecen completamente a 400 $^{\circ}\text{C}$. Dos modos vibracionales de deformación ocurren para los grupos metilo a 1377 y 1457 cm^{-1} , para las vibraciones simétricas y asimétricas, y el modo vibracional de deformación metileno fuera del plano a 840 cm^{-1} .

A partir de la identificación de las señales infrarrojas del HPC puro mostrados en la figura 35, podemos reconocer la contribución del polímero a las señales infrarrojas del xerogel 1 (figura 36). En efecto, al igual que en la figura 35, el xerogel 1 muestra también bandas asociadas al HPC, que se descomponen a 500 $^{\circ}\text{C}$. Esto es, 100 $^{\circ}\text{C}$ más que lo que se espera para el reactivo HPC, lo cual es probablemente asociado a la composición dentro de la matriz polimérica que además de conformarse del polímero está conformado por los productos de la reacción de hidrólisis y condensación, lo cual se traduce en mayor energía que se requiere para descomponer el polímero dentro del xerogel. Se observa también una amplia banda que aparece debajo de 900 cm^{-1} , la cual es asociada al modo vibracional Ti-O, bandas que se han encontrado en zonas de baja frecuencia de 556 cm^{-1} , 450 cm^{-1} o que aparecen como dobletes y tripletes dependiente de la temperatura y el pH [47].

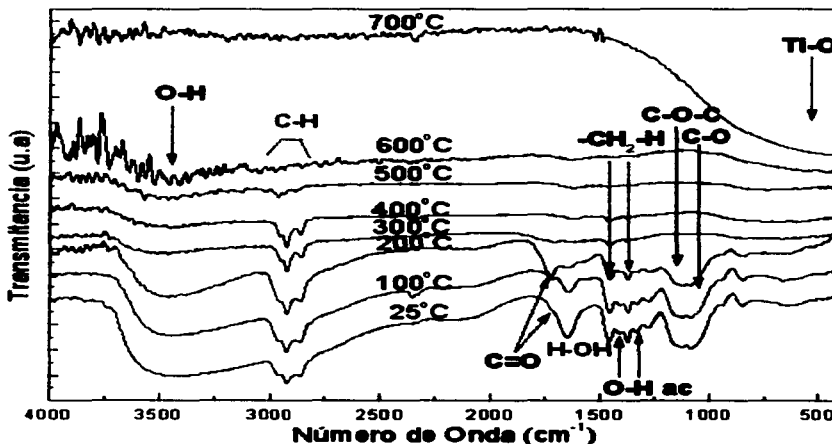


Figura 36. Espectro FTIR del xerogel 1 obtenido a diferentes temperaturas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

III.4. Resultados de Análisis Térmico

El registro de la masa de las muestras a condición ambiente en función de la temperatura, se muestran en los siguientes termogramas:

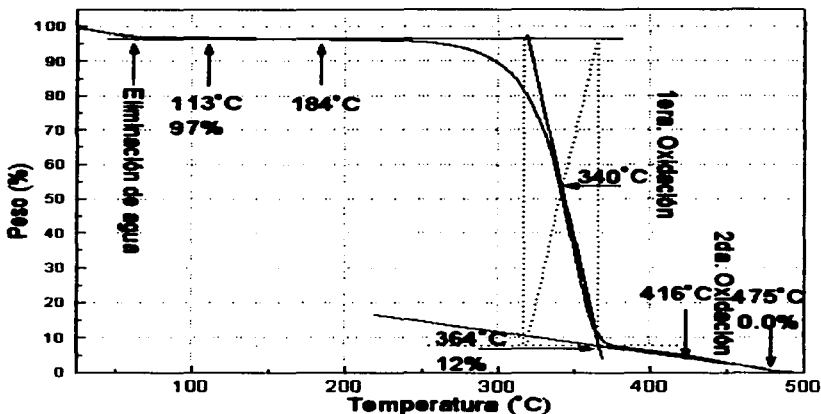


Figura 37. Termograma de la descomposición del HPC, en atmósfera de aire, calentado a una velocidad de 10°C/min.

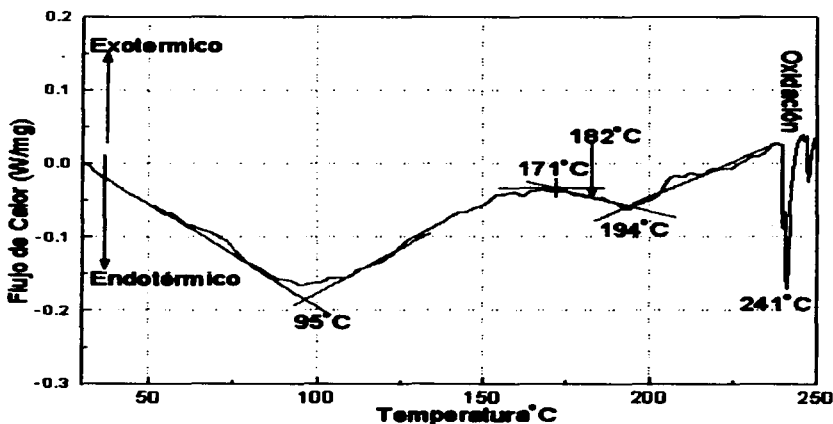


Figura 38. Curvas DSC de la Hidroxipropil celulosa.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Entre los resultados experimentales obtenidos incluimos el termograma y el diagrama DSC de la hidroxipropil celulosa (HPC), componente de los diferentes soles preparados. El análisis de estos diagramas teniendo en cuenta el orden creciente de la temperatura, nos indica la primera pérdida de masa del 3% (figura 37) asociada a la pérdida de agua del polímero por debajo de los 100 °C probablemente debido a los procesos de desorción del agua fisisorbida, proceso que concuerda con el pico endotérmico a 95 °C de la curva DSC (figura 38). Siguiendo con el estudio del termograma, se identifica el intervalo de estabilidad térmica del HPC entre 113 y 184 °C aproximadamente. El pico endotérmico a 194 °C, es asociado a la transición vítrea del compuesto orgánico puro, seguida rápidamente por la oxidación del material a temperaturas superiores a 240 °C, con una cinética máxima de descomposición a 340 °C. Este intervalo de oxidación concuerda con los resultados fotoacústicos, el cuál detecta el intervalo de oxidación con pérdida de masa entre 250 y 360 °C aprox. La tercera pendiente asociada a una lenta pérdida de masa al llevar la temperatura es debido a la pérdida de masa del carbón en forma de CO₂ y grupos hidroxilos residuales, manifiesta con la inestabilidad de la señal en el análisis DSC. Estos resultados concuerdan con los resultados FTIR.

Aunque los fenómenos asociados a los termogramas del HPC y del xerogel 1 son parecidos, el termograma de la figura 39 correspondiente al xerogel 1 muestra la presencia de un componente estable a altas temperaturas, el cuál persiste con un 17 % en peso a partir de 699 °C, atribuido al dióxido de titanio. En efecto, la figura 39 muestra el termograma que se ha obtenido al aumentar la temperatura del xerogel 1 en aire a una velocidad de 10 °C/min. Las regiones horizontales perfectamente definidas corresponden a los intervalos de temperatura donde el xerogel 1 es estable térmicamente. La eliminación de agua correspondiente a la etapa de deshidratación del xerogel 1 se manifiesta con la disminución del peso por debajo de 123 °C y el pico DSC asociado al proceso endotérmico de deshidroxilación a 75 °C (figura 40).

Los procesos asociados a la oxidación o descomposición del polímero y oxidación del carbón residual son observados a 328 °C, según los resultados DSC, cuyas cinéticas de máxima descomposición son observados a 317 °C y 570 °C aprox. según el respectivo termograma. La transición de fase de amorfo-anatasa esperada entre 300 y 400 °C, según los resultados previos de DRX, probablemente se encuentre formando parte del pico exotérmico a 328 °C. A diferencia del termograma anterior los intervalos de estabilidad son más cortos. En efecto, el xerogel 1 muestra estabilidad térmica entre 123 y 170 °C. De igual modo que en el termograma anterior se observa la segunda rampa de descomposición debido a la pérdida en masa del carbono y grupos hidroxilos residuales.

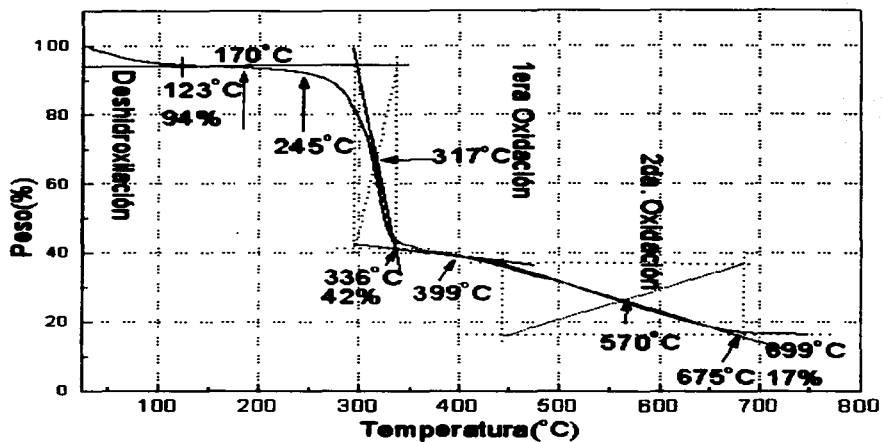


Figura 39. Termograma de xerogel 1 obtenido del sol 1, preparado a partir del isopropóxido de titanio, en medio neutro.

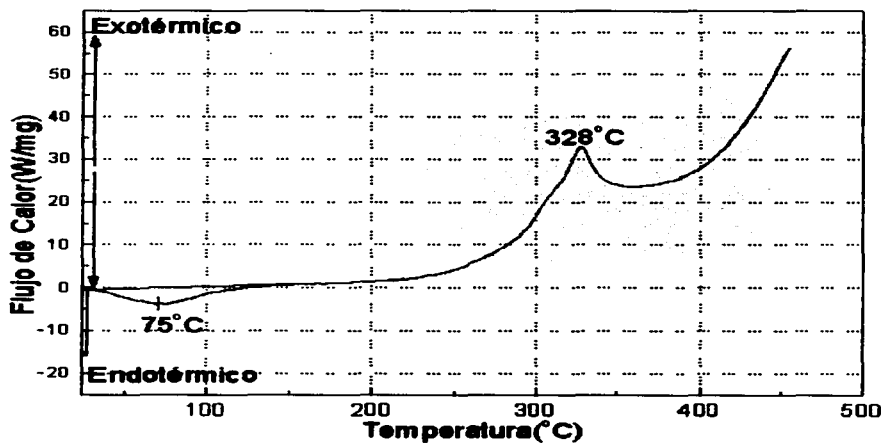


Figura 40. Gráfico DSC obtenido a partir del xerogel 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El análisis térmico del xerogel 2 muestra los procesos asociados debido al incremento de la temperatura. De acuerdo a los resultados se observa un pico DSC a 95 °C asociado a la pérdida de agua del xerogel y el pico a 339 °C asociado a la primera etapa de oxidación del polímero según el respectivo termograma cuya cinética de máxima oxidación ocurre a 324 °C aproximadamente. De acuerdo al termograma se observa el intervalo térmicamente estable debido a la presencia de partículas de TiO_2 , con 17 % de masa constante a temperaturas superiores de 650 °C.

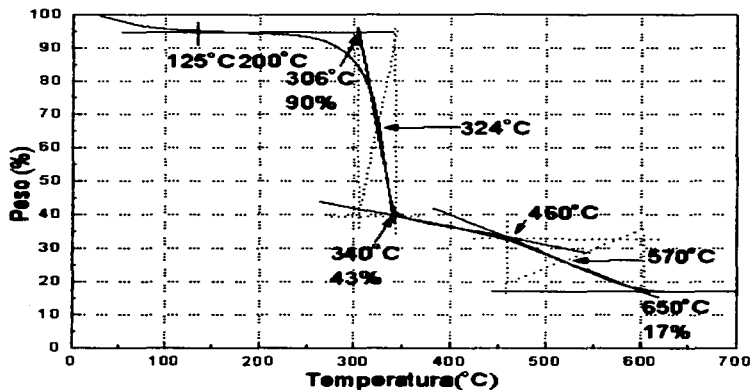


Figura 41. Termograma xerogel 2, preparado a partir del Isopropóxido de Titanio, en medio neutro.

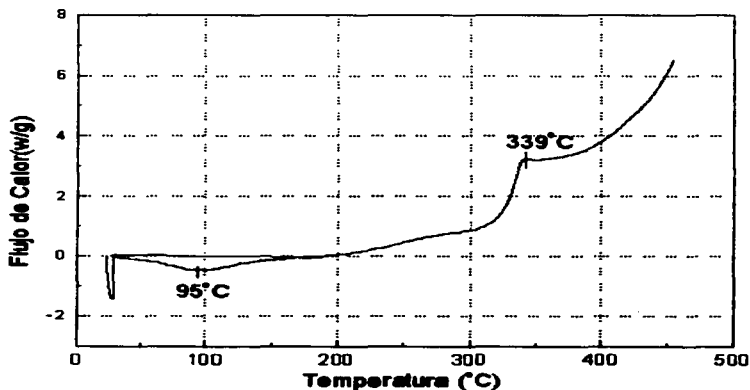


Figura 42. Gráfico DSC obtenido a partir del xerogel 2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

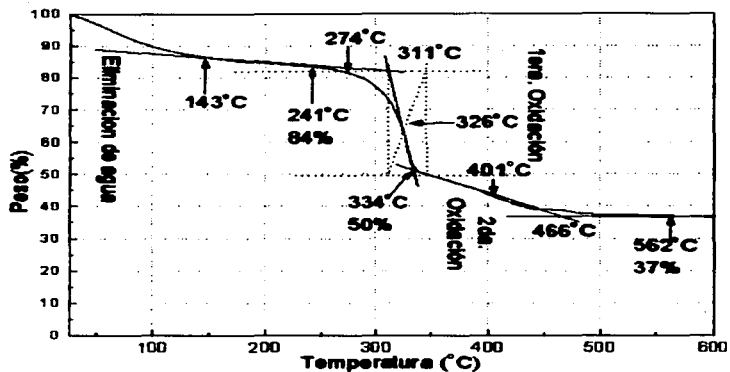


Figura 43. Termograma xerogel 3, preparado a partir del isopropóxido de titanio, en medio neutro.

De los resultados obtenidos a partir del xerogel 3, observamos la eliminación de agua por probables procesos de desorción y deshidratación hasta 143 °C con un pico endotérmico a 112 °C. De acuerdo al termograma se observa un intervalo poco estable que se manifiesta con una lenta pérdida de la masa entre 143 y 241 °C, a partir del cuál aparece la inminente oxidación con pérdida de masa cuya cinética máxima de oxidación ocurre a 326 °C. Una segunda rampa de oxidación a partir de 334 °C aprox. con una cinética máxima de oxidación a 401 °C es asociada a la oxidación del carbono e hidroxilo residual, hasta la estabilidad a 562 °C, con un peso constante de 37 % asociado a la masa de dióxido de titanio en el xerogel 3.

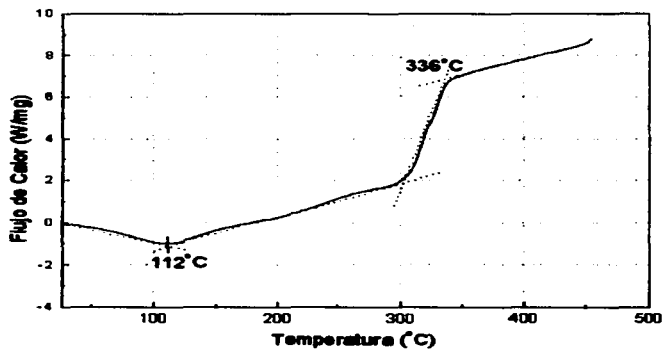


Figura 44. Gráfico DSC obtenido a partir del xerogel 3.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Como se ha visto anteriormente, los termogramas están conformados de una primera etapa de pérdida de agua. Para el xerogel 4 (figura 45) ocurre hasta 121 °C seguidos de un intervalo de inestabilidad térmica y dos pérdidas de masa asociadas a la oxidación del polímero, el carbón e hidroxilo residual tal como se observo en los termogramas anteriores, hasta un peso final constante. De igual modo se observa el 35 % de masa constante a partir de 595 °C aproximadamente debido a la presencia del TiO₂. De igual modo que los análisis anteriores, los resultados DSC (figura 46) evidencian los tipos de reacciones asociadas. En efecto, la deshidratación es observada con el pico exotérmico a 96 °C, y el pico endotérmico a 332 °C asociado a la 1era. oxidación, tal como ha mencionado en los xerogeles anteriores.

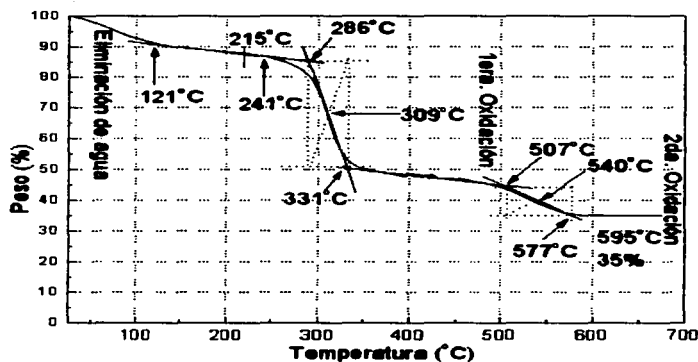


Figura 45. Termograma xerogel 4, preparado a partir del isopropóxido de titanio, en medio neutro.

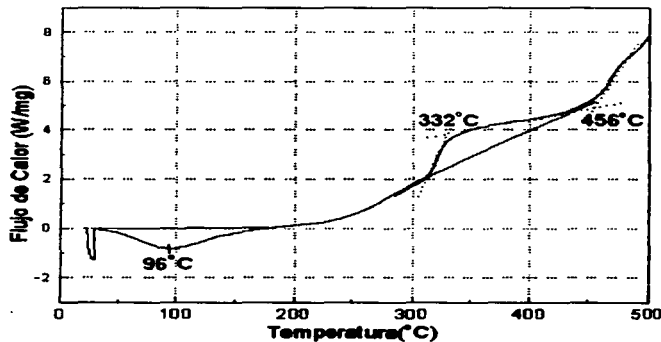


Figura 46. Gráfico DSC obtenido a partir del xerogel 4.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

III.5. Resultados de Fotoacústica

La caracterización de los xerogeles fueron plenamente corroborados por la técnica de fotoacústica. Esta técnica es altamente sensible a los cambios térmicos y elásticos del material en función de la temperatura, tal como veremos en los resultados fotoacústicos correspondientes a las curvas de "Correlación Estándar" y las curvas de "Estabilidad Fotoacústica", los cuales aportan datos analíticos complementarios entre sí. Por tal motivo en los análisis de resultados haremos uso de ambas curvas.

Los resultados son obtenidos en dos intervalos de temperatura: el intervalo entre 20 a 400 °C y el intervalo de alta temperatura de 400 a 1100 °C (intervalos que fueron determinados debido a la fusión del porta muestras de vidrio y la pérdida de la muestra analítica durante las pruebas experimentales). En consecuencia mostramos a continuación los resultados según ambos rangos de temperatura.

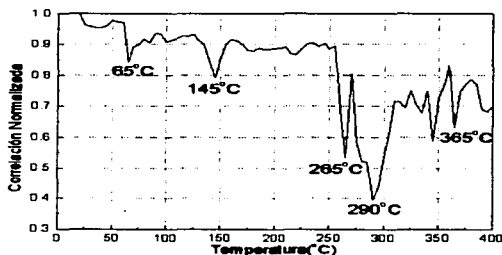


Figura 47. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del reactivo HPC.

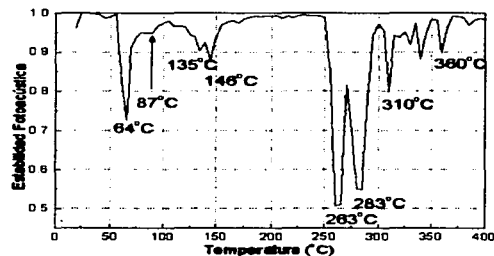


Figura 48. Análisis de estabilidad fotoacústica para el reactivo HPC.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de la curva de correlación normalizada (figura 47), observamos una banda a 65 °C asociada a los procesos de eliminación de agua en el HPC, que son detectadas en las curvas de estabilidad fotoacústica a 64 y 87 °C, las cuales asocian a los procesos de desorción del agua y/o deshidroxilación, tal como se observó en los resultados de análisis térmico. Una señal a 145 °C se asocia a la temperatura de transición vítrea del polímero HPC, de acuerdo a la curva de estabilidad fotoacústica muestra dos señales a 135 y 146 °C, estas dos señales están asociadas a las pendientes del pico de transición vítrea vistas en las gráficas de correlación normalizada. A temperaturas superiores de 250 °C observamos una intensa señal la que está estrechamente relacionada con el inicio del proceso de oxidación del material orgánico, el cual es evidenciado por el inicio de un olor a quemado durante

las medidas experimentales hasta los 300 °C en que deja de manifestarse el olor, este último concuerda con el rango intenso de las señales fotoacústicas entre 250 y 300 °C. Sin embargo la oxidación aún no ha culminado lo cual es corroborado por los espectros FTIR del HPC con señales infrarrojas C-H a 300 °C las que desaparecen completamente a 400 °C. En efecto, las señales fotoacústicas de oxidación parecen disminuir hacia los 350 °C, los resultados termogravimétricos confirman estos resultados. Un pico a 360 °C, esta relacionado al punto de inflexión en el termograma, donde se inicia la oxidación del carbono residual a dióxido de carbono.

Los resultados de fotoacústica fueron tomados de acuerdo a las lecturas del horno, sin embargo hemos determinados diferencias con la temperatura real entre 10 a 20 °C. Por esta razón se hará mención a corrimientos de temperatura, cuando las observaciones experimentales y/o caracterizaciones adicionales lo estimen coherente.

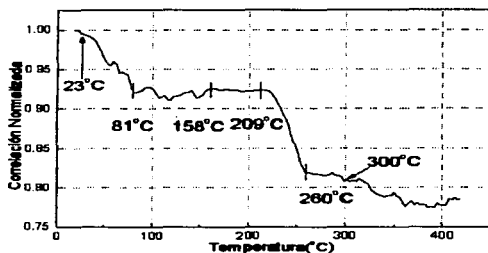


Figura 49. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 1. 1 Etapa (20-419°C).

De acuerdo a la gráfica de correlación estándar para el xerogel 1, observamos que la sensibilidad de esta técnica identifica cambios debido a las propiedades térmicas o elásticas en la muestra desde los 23 °C con un ancho de inestabilidad térmica entre 81 y 158 °C. La pendiente entre 23 y 81 °C es identificado a 63 °C aprox. por un pico muy intenso en las curvas estabilidad fotoacústica.

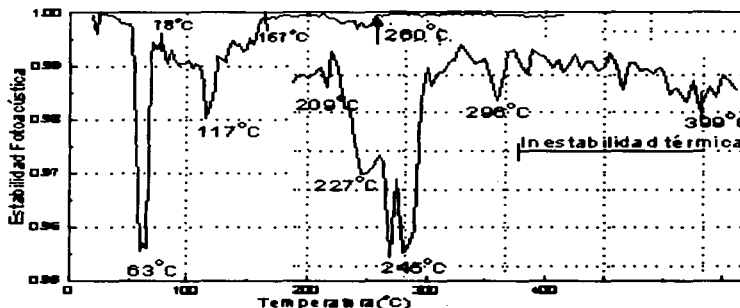


Figura 50. Análisis de estabilidad fotoacústica para el xerogel 1. 1 Etapa (20-419°C).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

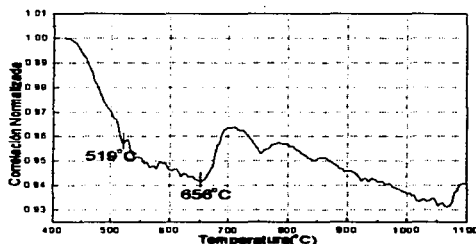


Figura 51. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 1. 2 Etapa (420-1100°C).

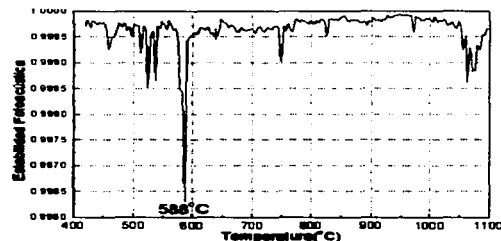


Figura 52. Análisis de estabilidad fotoacústica para el xerogel 1. 2 Etapa (420-1100°C).

De los resultados de fotoacústica para el xerogel 1 observamos un pico a 117 °C en la curva de estabilidad fotoacústica, que se asocia a la eliminación de agua (deshidroxilación o desorción). La sensibilidad de esta técnica permite determinar a que temperatura se inicia y termina un cambio en las propiedades termoelásticas del material debido al incremento de la temperatura. En efecto, los cambios asociados a la pérdida de agua del xerogel 1 empiezan a 78 °C y terminan a 167 °C, según la señal de la curva de estabilidad fotoacústica (figura 50).

El inicio de las reacciones de oxidación son detectadas en las gráficas de correlación normalizada desde 209 °C a partir del cuál la inestabilidad térmica del material debido al proceso de oxidación se manifiesta con señales oscilantes. De acuerdo a la curva de estabilidad, la señal intensa que se observa a 245 °C aprox. y que proveniente de la contribución de dos picos muy próximos de 242 y 249 °C (estos dos picos probablemente consideran la ausencia de un dato en el intervalo de lectura establecido, cuya ausencia de dato divide un pico en dos) asocia a la primera etapa de oxidación, el cuál corrobora las señales observadas en el análisis térmico.

La cinética de máxima oxidación es rápidamente detectada por fotoacústica con señales a 298 °C, tal como se pudo observar con el pico exotérmico DSC a 309 °C y la señal en el termograma que aparecen a 317 °C. El grupo de señales pico entre 310 y 400 °C está asociada a la inestabilidad térmica del xerogel 1, una señal relativamente intensa a 399 °C es asociada al segundo intervalo de oxidación del xerogel 1.

A partir de los resultados de fotoacústica correspondientes al segundo intervalo de temperatura, observamos la inestabilidad térmica entre 519 y 656 °C en la curva de correlación normalizada, con un pico intenso a 588 °C en la curva de estabilidad fotoacústica el cual corrobora la señal a 570 °C del termograma, asociada a la segunda cinética de máxima oxidación del material (figura 52).

oxidación y al punto de inflexión donde se inicia la segunda oxidación del xerogel.

De acuerdo a la figura 55 de la curva de correlación normalizada, observamos la continua inestabilidad térmica de la muestra con una banda intensa entre 900 y 930 °C, dentro de este intervalo observamos la inestabilidad térmica del xerogel 2. La sensibilidad de las señales de estabilidad fotoacústicas correspondientes a la figura 56, evidencian picos que se asocian a las pendientes en las curvas que se generan debido a la inestabilidad térmica del material (figura 55) y a cambios termoelásticos del material por efecto de la temperatura.

Se observa también, un pico a 794 °C debido a la pendiente asociada en la curva de correlación normalizada, seguida de señales oscilantes debido a la inestabilidad térmica del xerogel 2. En la curva de la figura 55 identificamos un pico a 1025 °C correspondiente probablemente a la inestabilidad térmica del material y que es detectada en las curvas de estabilidad fotoacústica a partir de 958 °C con un pico máximo a 1060 °C.

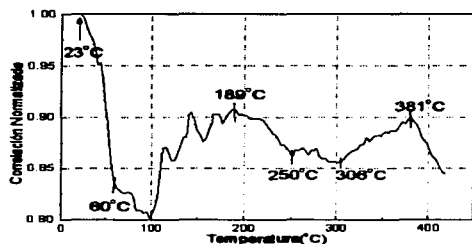


Figura 57. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 3. 1 Etapa (20-419°C).

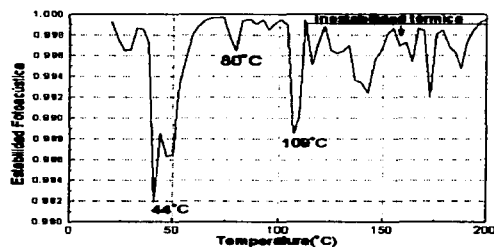


Figura 58. Análisis de correlación para xerogel 3. 1 Etapa (20-200°C).

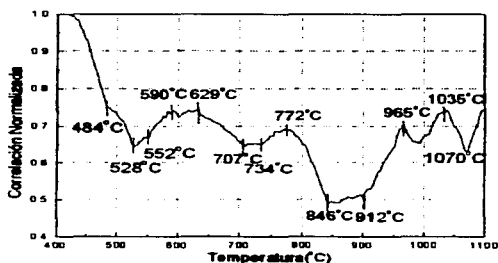


Figura 60. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 3. 2 Etapa (420-1100°C).

A continuación, mostramos los resultados obtenidos de las mediciones fotoacústicas del sol 3 correspondientes a la primera y segunda etapa de calentamiento y sus respectivas gráficas de estabilidad fotoacústica. Una primera señal muy ancha de inestabilidad térmica en la curva de correlación estándar entre 23 y 189 °C, con un pico intenso a 100 °C corresponde a la pérdida de agua por deshidroxilación o desorción del xerogel 3, el cuál asocia un pico en la curva de estabilidad fotoacústica a 109 °C.

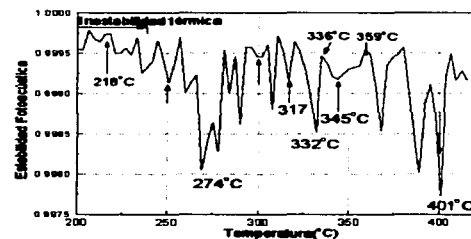


Figura 59. Análisis de estabilidad fotoacústica para xerogel 3. 1 Etapa (200-419°C).

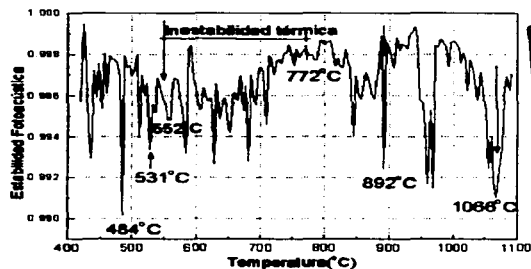


Figura 61. Análisis de estabilidad fotoacústica para xerogel 3. 2 Etapa (420-1100°C).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El pico intenso de estabilidad fotoacústica a 44 °C (figura 58) se debe a la señal producida por la pendiente a temperaturas menores de 60 °C, pendiente producida durante el inicio de la pérdida de agua del xerogel 3.

En efecto las propiedades termoelásticas del material empiezan a variar desde 23 °C tal como se observa en la curva de correlación normalizada (figura 58). Las señales entre 60 y 100 °C se asocian al proceso de deshidroxilación o deserción del agua, la cual se identifica en la curva de estabilidad fotoacústica a 80 °C, cabe mencionar que los picos intensos a 44 °C y 109 °C se asocian a los cambios iniciales y finales de las propiedades termoelásticas del xerogel por efecto de la temperatura.

El secado en el horno por sólo 48 h probablemente sea la razón de la constante inestabilidad en las señales fotoacústicas, la alta sensibilidad de la técnica fotoacústica determina múltiples señales a partir de 109 °C.

Una segunda señal en la curva de correlación normalizada entre 189 y 381 °C, determina el intervalo de inestabilidad térmica del xerogel 3 entre 250 y 306 °C. De acuerdo a curva de estabilidad fotoacústica, el intervalo entre 250 y 306 °C de la curva de correlación normalizada es asociado a un pico intenso a 274 °C. La sensibilidad de esta técnica parece concordar con el inicio de la oxidación (pérdida de masa del xerogel 3) a 274 °C, proceso de oxidación que se inicia a 250 °C y termina en 300 °C. Es probable que la señal fotoacústica a 332 °C asocie a los procesos de oxidación correspondientes a la primera etapa de oxidación y el inicio de la segunda. La temperatura de la segunda máxima pérdida de masa asociada a la transformación del carbono a dióxido de carbono y eliminación de grupos hidroxilos residuales aparece a 401 °C (detectada a partir de 359 °C hasta 419 °C, figura 58) y el punto de inflexión a 484 °C, tal como se observó en el termograma del xerogel 3.

Las señales fotoacústicas de la curva de correlación normalizada entre 400 y 1100 °C (figura 60) son observadas en forma de bandas y picos definidos entre: 484 y 590, 629 y 772, 772 y 965, 965 y 1035 °C y el pico a 1070 °C, cuyas bandas contienen intervalos de inestabilidad fotoacústica. La sensibilidad de la técnica fotoacústica permite corroborar las señales observadas por otras técnicas y detectar otras, asociada a las variaciones en las propiedades de la muestra en función de la temperatura, picos tales como 484, 531, 892 y 1066 °C, como se observa en la figura 61.

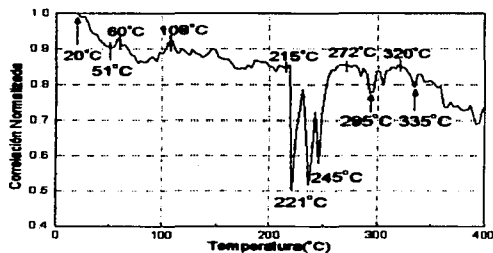


Figura 62. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 4. 1 Etapa (20-400°C).

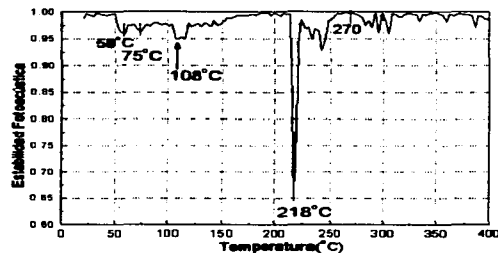


Figura 63. Análisis de estabilidad fotoacústica para xerogel 4 de 0 a 400°C. 1 Etapa (20-400°C).

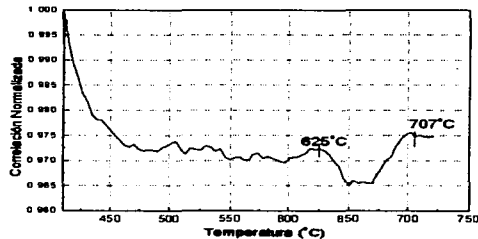


Figura 64. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 4. 2 Etapa (420-750°C).

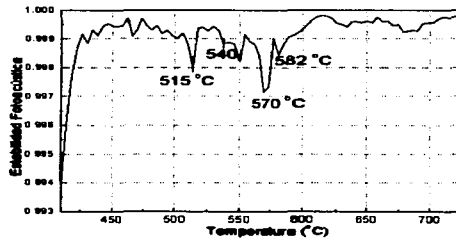


Figura 65. Análisis de estabilidad fotoacústica para xerogel 4. 2 Etapa (420-750°C).

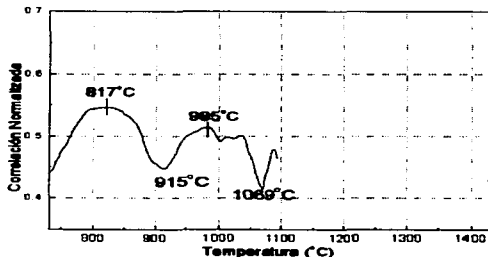


Figura 66. Análisis fotoacústico de correlación normalizada del xerogel 4. 2 Etapa (750 a 1100°C).

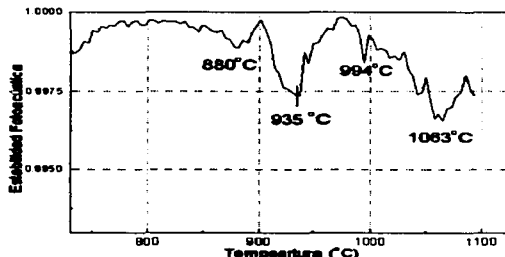


Figura 67. Análisis de estabilidad fotoacústica para xerogel 4. 2 Etapa (750 a 1100°C).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a la figura de correlación normalizada se observa que el xerogel 4 presenta cambios desde los 20 °C, con la presencia de una banda a 50 °C seguida de otra banda, entre 60 y 108 °C, las cuales asocian picos en la curva de estabilidad fotoacústica a 58, 75, y 108 °C y que se atribuyen a la deshidroxilación o desorción del agua en el xerogel 4. Las señales entre 215 y 272 °C en la curva de correlación normalizada, son asociadas al inicio de la primera etapa de oxidación del xerogel la cual es observada a 218 °C según la curva de estabilidad fotoacústica. La cinética de máxima descomposición en esta primera etapa de oxidación aparece dentro de un rango de señales del cual identificamos el pico a 295 °C en la curva de correlación normalizada. A partir de 320 °C se observa una creciente inestabilidad de la señal fotoacústica manifiesta con señales oscilantes, señales que se asocian al inicio de la segunda etapa de oxidación del xerogel por efectos de la temperatura.

A partir de la figura 64, podemos apreciar una banda entre 625 y 707 °C, atribuida a los cambios propios del material en función de la temperatura. Teniendo en cuenta la curva de estabilidad fotoacústica determinamos una señal a 515 °C que se asocian al punto de inflexión del termograma donde se transforma todo el carbono en CO₂ y se elimina los hidroxilos remanente y la señal a 570 que probablemente se asocia a cinética de máxima descomposición.

De la figura 66 y 67, podemos observar que la muestra sigue manifestando cambios en sus propiedades térmicas o elásticas a temperaturas mayores a 700 °C, cambios que se manifiestan con la presencia de señales fotoacústicas en la curva de correlación normalizada y la curva de estabilidad fotoacústica del xerogel 4 por efecto de la temperatura.

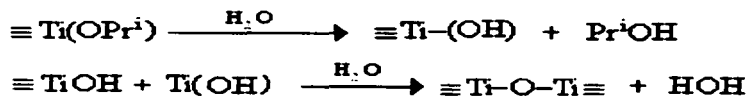
**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Capítulo IV. Discusión

Las propiedades y/o características de los recubrimientos pueden ser controladas variando la proporción TiO_2 /agua/polímero. En efecto, de acuerdo a los resultados morfológicos de los recubrimientos obtenidos por MEB, la elevada concentración de HPC (3.33 g.) y el exceso de agua en el medio alcohólico produce recubrimientos porosos altamente sensibles a la temperatura y conglomerados de partículas, este último debido al colapso de las fuerzas que estabilizan la partícula. Las concentraciones moderadas de agua en la reacción permiten trabajar con una hidrólisis controlada la cuál favorece la formación de partículas pequeñas que son estabilizadas con concentraciones de 1,11 g. de HPC según nuestros resultados. Las bajas concentraciones de HPC permiten estabilizar el tamaño de partícula evitando la formación de conglomerados, favoreciendo de esta manera los recubrimientos nanoestructurados de TiO_2 , lo cuál concuerda con los resultados de G. Garzella et al [49]. Teniendo en cuenta los resultados MEB obtenidos, podemos observar dos principales características en la morfología de los recubrimientos:

- Las morfologías conformadas por conglomerados o comúnmente llamadas granulares (sol 3) y,
- Las morfologías laminares con poros, caracterizadas por su conformación por túneles interconectados (sol 1).

La conformación granular (figura 30) puede entenderse fácilmente a partir de los mecanismos de reacción de los alcóxidos en sol gel, el cuál fundamenta a la elevada reactividad del isopropóxido de titanio a la electronegatividad de los grupos alcóxidos, los cuales en exceso de agua favorecen la formación de un producto altamente condensado de TiO_2 , mediante un proceso secuencial de hidrólisis y condensación, tal como:



Con cierto grado de hidratación, los cuales podemos representar como:



Teniendo en cuenta que se ha trabajado con dos diferentes concentraciones de agua en la reacción, podríamos asociar los resultados morfológicos obtenidos para el sol 2 y sol 3 a las reacciones que se llevan a cabo en exceso de agua debido a su conformación granular, tal como se observan en las imágenes MEB. La presencia

del polímero es evidenciado en forma de láminas en el recubrimiento; donde los conglomerados se presentan embebidos en ese soporte laminar, y que el tratamiento térmico permite observar bordes de conglomerados más definidos.

Las morfologías porosas de los recubrimientos obtenidos del sol 1 (figura.26), se deben a la alta concentración de HPC, las que le dan esa morfología constituida por túneles que se interconectan además de la sensibilidad a la temperatura, como es de esperar debido a la alta concentración de HPC en la composición del recubrimiento, la poca o casi nula presencia de partículas en las imágenes MEB del sol 1 podría estar asociada a la baja concentración de agua (0.06 mol de agua) y la elevada concentración de HPC (3, 33 g) las que probablemente enmascaren partículas muy pequeñas del orden de los nanómetros.

A partir de los resultados MEB del sol 2 cuya concentración de HPC es la misma que en el sol 1 (ver tabla 5) pero en exceso de agua, se obtiene conglomerados de partículas entre 0.3 y 0.8 μm (figura 28c) que se ven envueltos en la matriz polimérica del HPC, la alta concentración de HPC probablemente colapse la estabilidad de las partículas y favorezca la formación de conglomerados. Así mismo encontramos zonas con crecimiento de los granos en forma alargada y una mayor rugosidad superficial distribuidas sobre la superficie como se pueden observar en la figura 29c y 29d, asociadas probablemente a la coalescencia de las partículas.

Para el sol 4 se obtienen partículas interconectadas por coalescencia, cuyas relativas bajas concentraciones de HPC y de agua permite dos cosas importantes:

1.- Debido a la baja concentración de HPC, permite la estabilización de partículas y en consecuencia la eliminación de conglomerados, observándose en las micrografías tamaños de partículas menores de 50 nm aprox. figura 32e, tamaños de partículas promedios concordantes con los resultados obtenidos según las referencias [48],[49],[50].

2.- Debido a la mezcla alcohol-agua, y relativa baja concentración de agua, permite la hidrólisis controlada, favoreciendo el control del tamaño de partículas con tamaños de homogéneos.

Cabe mencionar que los recubrimientos más porosos han sido obtenidos a través de sol 1, pero cuya sensibilidad a la temperatura también se incrementa debido a la alta concentración de HPC en su composición. Mientras que las conformaciones por partículas del orden de nanómetros y baja sensibilidad a la temperatura (bajas concentraciones de HPC del sol 4), nos hagan esperar mejores eficiencias en los dispositivos fotocatalíticos y de celdas solares debido a su composición de nanopartículas a las que asocian importantes propiedades.

La cristalografía de los recubrimientos se estudió a partir de los recubrimientos del sol 1 obtenidos por la técnica de "Doctor Blade" a partir de las micrografías determinamos la estabilidad de la fase anatasa entre 400 y 700 $^{\circ}\text{C}$ y tamaños de granos de 30 nm aprox en ausencia de la fase brokita, con estructura

amorfa por debajo de 400 °C. Por cuestiones técnicas no se pudo hacer el estudio cristalográfico de los recubrimientos obtenidos por rociado pirolítico o de los xerogeles. A partir de dichos resultados podemos aproximarnos a lo que se podría esperar para cada recubrimiento, cuyas características estructurales son de esperar sean dependientes de la concentración de HPC en la matriz y al mecanismo de reacción que se asocian según las concentraciones en la reacción sol gel, así como las diferencias probables a encontrar entre un material "bulk" y un recubrimiento. Por tanto, no podemos asegurar los mismos intervalos de estabilidad. Estos resultados solo evidencian la dependencia de la cristalinidad con la temperatura y las fases asociadas.

La influencia de la temperatura sobre los recubrimientos observados en las micrografías, son corroborados en los análisis de FTIR, TGA, DSC y Fotoacústica. En efecto, la descomposición del polímero HPC es determinada de acuerdo a las señales de FTIR, a partir del cuál evidenciamos la oxidación completa del polímero HPC puro a 400 °C, y del HPC que conforma el xerogel a temperaturas mayores a 500 °C. Esto es, más de 100 grados centígrados superior al punto de descomposición en estado puro, con señales FTIR asociadas al enlace C-H que revelan la presencia de residuos orgánicos provenientes de la oxidación del polímero en la matriz. Procesos de oxidación que también son caracterizados de acuerdo al análisis térmico (TGA Y DSC) y que son corroborados por la sensible técnica de fotoacústica.

La sensibilidad de la técnica de fotoacústica traducida en gráficas de correlación normalizada (correlación con el primer punto o dato experimental tomado) y gráficas de estabilidad fotoacústica (correlación punto a punto), permite identificar las temperaturas a las cuales que se inicia y termina un determinado cambio en el material. La sensibilidad de esta técnica determina además, señales adicionales a las identificadas por TGA y DSC, estos picos adicionales sugieren un estudio mas detallado de las señales fotoacústicas (los tiempos de arribo, velocidad de sonido, etc.) así como el uso de técnicas alternativas que nos permitan la identificación de estas. De igual modo y como se ha observado, las pendientes muy pronunciadas pueden confundir el análisis si solo se analizan las gráficas de estabilidad fotoacústica, razón por la que hemos analizado ambas gráficas. Así mientras la curva de correlación normalizada nos brinda información de los cambios y temperaturas a las cuales la muestra empieza a cambiar sus propiedades, la curva de estabilidad fotoacústica muestra las señales que en la gráfica de correlación estándar se confunden fácilmente.

De las pruebas realizadas en el laboratorio hemos podido encontrar que el tiempo de secado de los xerogeles (en el horno a 105 °C) influye en la estabilidad térmica de la muestra. En efecto, los resultados observados en fotoacústica asociados a un compuesto con menos tiempo de secado mostraron muchas señales; de igual modo los resultados de TGA también fueron muy sensibles a la humedad en el xerogel. Esta misma muestra secada por más tiempo proporcionó intervalos más estables a la temperatura.

Conclusiones

- Se obtuvieron recubrimientos porosos de TiO_2 . La porosidad de estos recubrimientos obtenidos mediante el uso del HPC, lo convierte en un material con características atractivas a utilizar en celdas solares y fotocatalisis, sensores de gas, etc.
- Las propiedades y características de los recubrimientos pueden ser controladas variando la proporción TiO_2 /agua/polímero.
- Teniendo en cuenta la adherencia de los recubrimientos obtenidos en función de la tabla de composiciones, y de acuerdo a los resultados obtenidos por V.J Nagpal et al [48], es posible mejorar la adherencia de los recubrimientos mediante la disminución de HPC en la composición del sol 4.
- De acuerdo a nuestras condiciones de trabajo se obtuvieron recubrimientos de TiO_2 amorfos, con fase anatasa a partir de los 400° y tamaños de cristales de 30 nm concordantes con los resultados reportados en la literatura.
- A partir de FTIR determinamos la presencia de compuestos y residuos orgánicos del HPC (según la temperatura) hasta temperaturas menores a 600°C . Esto se corroboró experimentalmente en el laboratorio con el oscurecimiento del recubrimiento debido a la descomposición u oxidación del HPC y la coloración blanquecina del mismo a temperaturas superiores por la presencia de TiO_2 , este último se corroboró con los resultados de DRX.
- Se caracterizaron los xerogeles obtenidos con diferentes concentraciones de agua y HPC, con las técnicas de FTIR y análisis térmico (TGA y DSC), los cuales son concordantes entre ellas y plenamente corroboradas por la sensible técnica de Fotoacústica. La que nos proporciona información de las temperaturas a la cual comienza y termina un determinado fenómeno o cambio, así como también, nos proporciona información sobre la estabilidad térmica del material.
- Los estudios realizados nos permiten correlacionar los diferentes procesos que asocian el incremento de la temperatura sobre el material que conforma el recubrimiento, éstos son resultados preliminares que se orientan a la búsqueda de un dispositivo altamente eficiente en celdas solares, sensores de gas y/o dispositivos fotocatalíticos.

Bibliografía

- [1] G. Gusmano, G. Montesperelli, P. Nunziante, E. Traversa. *Ceramic Trans*, **92** (1993) 104.
- [2] C. Cantalini, M. Pelino. *Journal Americ Ceramic Society*, **75** (1992) 546.
- [3] C.G Granqvist. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, (1995).
- [4] T. Ohzuku, T Hirai. *Electrochimica Acta*, **27**, 9 (1982) 1263-1266.
- [5] M. Ottaviani, S. Panaro, S. Morzilli, B. Scrosati. *Solid State Ionics*, **20** (1986) 197-202.
- [6] Petr Krtil, D. Fattakhova, Ladislav Kavan, S. Burnside, Michael Grätzel. *Solid State Ionics*, **135** (2000) 101-106.
- [7] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Atlung. *Solid State Inonic*, **28-30** (1988) 1176-1182.
- [8] H. A. Macleod, Thin Flim Optical Filtres, Macmillan, New York, (1986), 2da edición.
- [9] M. K. Nazerruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel. *Journal. American Chemical Society*, **115** (1993) 6382.
- [10] A. Hagfeldt, M. Gratzel. *Chemical Review*, **95** (1995) 49.
- [11] S. R. Kurtz, R. G. Gordon. *Thin Solid Films*, **147** (1987) 167.
- [12] P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel, *Thin Solid Films*, **251** (1994) 72.
- [13] L. Meng, M. Dos Santos, *Thin Solid Films*, **226** (1993) 22.
- [14] C.G Granqvist, *Electrochimica Acta*, (1999) 3005-3015.
- [15] P. S. Patil. *Materials chemistry and physics*, **59** (1999) 185-198.
- [16] C. J. Brinker, G. W. Sherer. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, INC. United States of America. (1990). 1ra edición.
- [17] H. Bach, D. Krause, Thin Films on Glass, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York. (1997).
- [18] J. L. Margrave. *Rice University. Communication Private*.
- [19] Hsuan-Fu Yu, Shenq-Min Wang. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **261** (2000) 260-267.
- [20] Lili Hu, Toshinobu Yoko, Hiromitsu Kozuka and Sumio Sakka. *Thin Solid Film*, **219** (1992) 18-23.
- [21] Toshinobu Yoko, Lili Hu, Hiromitsu Kozuka and Sumio Sakka. *Thin Solid Film*, **283** (1996) 188-195.
- [22] A. Torres. R. Síntesis sol-gel de nanopartículas de dióxido de titanio: Caracterización y Aplicaciones. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú. Enero (2001).
- [23] C. S. Hirtzel, Raj Rajagopalan. *Colloidal Phenomena. Advanced Topics*, Noyes Publication. USA, **75** (1985) 89-95.
- [24] L. C. Sawyer, D. T. Grubb. Polymer Microscopy. Chapman and Hall, (1997).
- [25] F. Bueche; Physical Properties of Polymers. Interscience publishers, (1969)
- [26] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde. *Thin solid films*, **77**, (1981) 81-90.
- [27] S. Otkik. *Thin/Thick Films for Photovoltaic Applications*, **17**, 3 (1988) 179-182.
- [28] C. Roger, T. Corbitt, C. Xu, D. Zeng, Q. Powell, C. D. Chandler, M. Nyman, M. J. Hampden-Smith y T. T. Kodas, *NanoStructure Materials*, **4**, 5, (1994) 529-535.

- [29] L.Kavan, M Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klement, H. J. Scheel. *Journal American Chemical Society*, **118** (1996), 6716-6723.
- [30] P. P. Ahonen, E. I. Kauppinen. *Journal Mater. Res.*, **14**, 10, (1999).
- [31] H. Berger, H. Tang, F. Lévy. *Journal of Crystal Growth*, **130** (1993) 108-112.
- [32] E. Pelizzetti, M. Schiavello. Photochemical conversion and storage of solar energy, Kluwer Academic Publisher (1991), Netherlands 427-449.
- [33] C. Suresh, V. Biju, P. Mukudan, K. G. K. Warriar. *Polyedron*, **17**, 18, (1998) 3131-3135.
- [34] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, G. Burri. *Solid State Communications*, **87**, 9 (1993) 847-850.
- [35] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. P. Jolivet. *Thin Solid Films*. 403-404 (2002) 312-319.
- [36] S. J. B. Reed. Electron Microprobe Analysis. Cambrigde University Press. (1993), 2nd edition.
- [37] J. P. Sibilía. Materials Charaterization and Chemical Analysis, (1996), 2da edition.
- [38] G. Vázquez N., O. Echevarría. Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada A. Las Ciencias Biológicas. Fondo de Cultura Económica. UNAM. (2000), 1ra edición.
- [39] Cristalografía Primer Congreso Internacional. Soc. Mexicana de Cristalografía, A.C. San Luis Potosí, México. Noviembre. (1997).
- [40] R. Runyan, Texas Instruments Electronic Series, Semiconductor Measurements and Instrumentation. Mc Graw-Hill Book Company. (1995).
- [41] B. D. Cullity. Elements of x-ray diffraction ED. Addison-Wesley Publisching company. INC, (1978).
- [42] D. A. Skoog, J. J. Leary, Análisis Instrumental. McGraw-Hill, (1994), 4ta. Edición.
- [43] NETZSCH-Gerätebau GmbH. Analyzing and Testing. Seminars May 8 & 9, (2002).
- [44] Metter Toledo. Collected Application Thermal Analysis Thermoplastics. (2000).
- [45] R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saninger-Blesa. *Applied Physics Letters*, **73**, 5 (1998) 623-625.
- [46] R. Castañeda Guzmán. Análisis de transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado. Tesis de Doctorado. Instituto de Investigaciones en Materiales. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. (2002).
- [47] T. López et al. *Materials Chemistry and Physic*, **32**, (1992), 141-152.
- [48] V. J. Nagpal, R. M Davis. *Journal Materials Research* **10**, 12 (1995) 3068-3078.
- [49] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigueri, G. Sbervegielri. *Sensors and Actuators B*, **68** (2000) 189-196.
- [50] R. K. Karn, O.N Srivastava. *International Journal of Hydrogen Energy*, **24** (1999) 27-35.

APENDICE 1.

Sugerencias para Trabajos Futuros

1. Las características porosas de los recubrimientos obtenidos son parámetros importantes para su uso en dispositivos tales como sensores de gas o celdas solares. Una de las formas de optimizar el rendimiento o eficiencia de estos dispositivos es el dopaje y/o la sensitización de los recubrimientos.
2. Se hace necesario completar el estudio de los xerogeles por difracción de rayos x o difracción de electrones de área selecta, para evaluar los rangos de cristalinidad y estabilidad de las fases, de acuerdo a los datos de síntesis reportados en la tabla 5, así como determinar las correlaciones pertinentes; ejemplo Temperatura vs. cristalinidad.
3. Es necesario estudiar en detalle las señales fotoacústicas adicionalmente encontradas en las gráficas obtenidas, haciendo uso de los parámetros tales como la velocidad de sonido, tiempo de arribo, etc. Así como de técnicas alternas que nos permitan la identificación plena de estas señales.
4. Es posible obtener conformaciones de nanopartículas con mejor adherencia a partir del sol 4 en el cuál sugerimos bajar la concentración de HPC. Otra alternativa para mejorar la adherencia consiste en realizar un tratamiento hidrotérmico, según la literatura [22] antes del rociado, evitando de esta manera la necesidad del tratamiento térmico después del rociado pirolítico.

APENDICE 2.

Datos Cristalográficos

DATOS CRISTALOGRAFICOS ANATASA

Base de datos: Inorganic Crystal Structure Data Base ICSD

```
***** ICSD/RETRIEVE Printout ***** Page
COL ICSD Collection Code 31064
DATE Recorded Sep 24, 1986; updated Nov 10, 1997
NAME Titanium oxide
MINR Anatase
FORM Ti O2
  = O2 Ti
TITL Zur Kristallstruktur von Anastas und Rutil. (II. Teil. Die
      Anastasstruktur).
REF Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie,
      Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)
      ZEKGA 59 (1924) 1-54
AUT Parker R L
CELL a=3.730 b=3.730 c=9.370  $\alpha$ =90.0  $\beta$ =90.0  $\gamma$ =90.0
      V=130.4 Z=4
SGR I 41/a m d S (141) - tetragonal
CLAS 4/mmm (Hermann-Mauguin) - D4h (Schoenflies)
PRS til2
ANX AX2
PARM Atom__No OxStat Wyck -----X-----Y-----Z----- -SOF
      Ti 1 4.000 4a 0. 0. 0.
      O 1 -2.000 8e 0. 0. 0.2
WYCK e a
REM M PDF 21-1272
TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)
TEST No R value given in the paper. (Code 51)
Fach informations zentrum (FIZ). Karlsruhe, Germany (2002).
```

TESIS CON
TALLA DE ORIGEN

DATOS CRISTALOGRAFICOS RUTILO
Base de datos: Inorganic Crystal Structure Data Base ICSD

***** ICSD/RETRIEVE Printout ***** Page

COL ICSD Collection Code 202240
 DATE Recorded Dec 19, 1988; updated Jan 19, 1999
 NAME Titanium dioxide
 MINR Rutile - synthetic from commercial anatase at 1123 K for 12 h
 MINR Rutile group
 FORM Ti O2
 = O2 Ti
 TITL Structural-electronic relationships in inorganic solids: Powder
 neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs
 of titanium dioxide at 15 and 295K
 REF Journal of the American Chemical Society
 JACSA 109 (1987) 3639-3646
 AUT Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V
 CELL a=4.593(0) b=4.593(0) c=2.959(0) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$
 V=62.4 D=4.26 Z=2
 SGR P 42/m n m (136) - tetragonal
 CLAS 4/mmm (Hermann-Mauguin) - D4h (Schoenflies)
 PRS tp6
 ANX AX2
 PARM Atom__No OxStat Wyck -----X-----Y-----Z----- -SOF-
 Ti 1 4.000 2a 0. 0. 0.
 O 1 -2.000 4f 0.30476(6) 0.30476(6) 0.
 WYCK f a
 TF Atom U(1,1) U(2,2) U(3,3) U(1,2) U(1,3) U(2,3)
 Ti 1 0.0055 0.0055 0.0045 -0.0003 0.0000 0.0000
 (2) (2) (3) (3)
 O 1 0.0057 0.0057 0.0044 -0.0019 0.0000 0.0000
 (1) (1) (1) (1)
 REM NDP (neutron diffraction from a powder)
 REM RVP
 REM TEM 295K
 REM M PDF 16-934, time-of-flight measurements
 RVAL 0.034
 Fach informations zentrum (FIZ). Karlsruhe, Germany (2002).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

DATOS CRISTALOGRAFICOS BROKITA
Base de datos: Inorganic Crystal Structure Data Base ICSD

***** ICSD/RETRIEVE Printout ***** Page

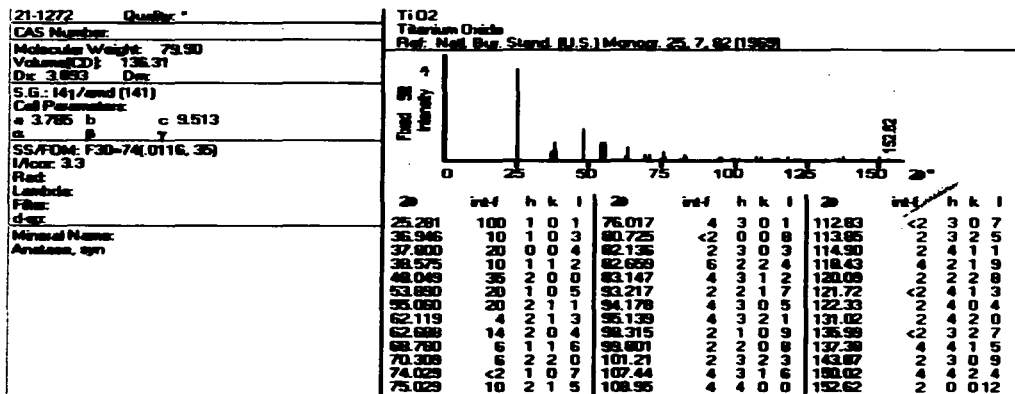
COL ICSD Collection Code 36411
 DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997
 NAME Titanium oxide
 MINR Brookite - from Binnatal, Switzerland
 FORM Ti O2
 = O2 Ti
 ITTL Polyhedral thermal expansion in the Ti O2 polymorphs. Refinement of the crystal structures of Rutile and Brookite at high temperatures
 REF Canadian Mineralogist
 CAMIA 17 (1979) 77-85
 AUT Meagher E P, Lager G A
 CELL a=9.211(4) b=5.472(4) c=5.171(4) $\alpha=90.0$ $\beta=90.0$ $\gamma=90.0$
 V=260.6 Z=8
 SGR P b c a (61) - orthorhombic
 CLAS mmm (Hermann-Mauguin) - D2h (Schoenflies)
 PRS op24
 ANX AX2
 PARM Atom No OxStat Wyck -----X-----Y-----Z----- -SOF-
 Ti 1 4.000 8c 0.1290(2) 0.0999(2) 0.8628(2)
 O 1 -2.000 8c 0.0098(6) 0.1484(7) 0.1831(7)
 O 2 -2.000 8c 0.2322(6) 0.1117(8) 0.5366(7)
 NYCK c3
 IF Atom $\beta(1,1)$ $\beta(2,2)$ $\beta(3,3)$ $\beta(1,2)$ $\beta(1,3)$ $\beta(2,3)$
 Ti 1 0.0040 0.0110 0.0093 0.0001 0.0000 0.0001
 (3) (4) (4) (2)
 O 1 0.0034 0.0143 0.0104 -0.0025 0.0003 -0.0015
 (7) (13) (13) (7)
 O 2 0.0039 0.0155 0.0010 0.0023 0.0008 0.0010
 (8) (15) (1) (9)
 REM TEM 898
 RVAT 0.050
 Fach informations zentrum (FIZ). Karlsruhe, Germany (2002).

TESIS CON
 TITULO DE ORIGEN

APENDICE 3

FICHAS ASTM

FICHAS PDF-ICDD DE DIFRACCION DE RAYOS X-ANATASA.

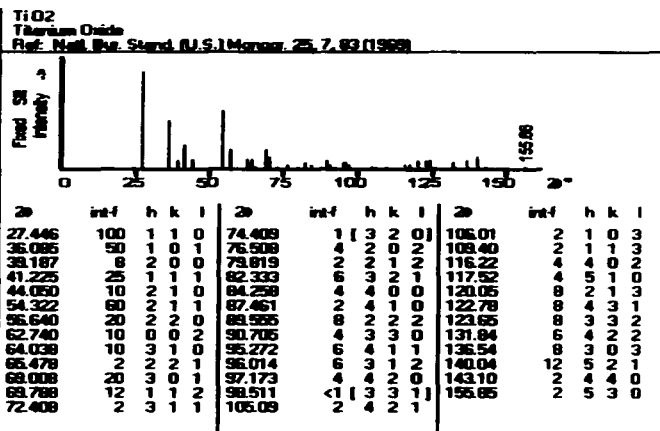


2000 Powder Diffraction File: Inorganic Phases (ICDD). International Centre for Diffraction Data, USA, 2000.

TESIS
 FALLA DE ORIGEN

FICHAS PDF-ICDD DE DIFRACCION DE RAYOS X-RUTILO.

21-1276 *Quartz*
 CAS Number:
 Molecular Weight: 79.90
 Volume(CD): 62.43
 D_{1/2}: 4.250 D_{1/2}: 4.230
 S.G.: P4₂/mnm (135)
 Cell Parameters:
 a 4.593 b c 2.959
 α β γ
 SS/FOM: F30-107(0088.32)
 I/acc: 3.40
 Ref: CuKα1
 Lambda: 1.54056
 File:
 d-xyz
 Mineral Name:
 Rutile, spn



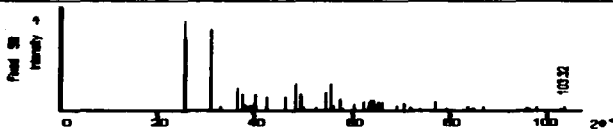
2000 Powder Diffraction File: Inorganic Phases (ICDD). International Centre for Diffraction Data, USA, 2000.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

FICHAS PDF-ICDD DE DIFRACCION DE RAYOS X-BROQUITA.

29-1350 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 79.90
 Volume(CU): 257.63
 Dc: 4.120 Dm: 4.140
 S.G.: P63m (61)
 Cell Parameters:
 a 5.465 b 9.181 c 5.142
 α β γ
 SS/POM: F30-50(0116, 45)
 I/Co:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54056
 Filter: Ni
 d-sp:

TiO2
 Titanium Oxide
 Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 57 (1964)



2θ	int-I	h	k	l	2θ	int-I	h	k	l	2θ	int-I	h	k	l
25.361	100	1	2	0	52.057	3	2	4	0	71.557	3	4	0	1
25.710	80	1	1	1	54.252	20	3	2	4	71.888	2	2	3	3
30.833	90	1	2	1	55.283	30	2	4	1	73.718	2	0	0	4
32.918	4	2	0	0	55.760	5	1	5	1	77.022	10	0	2	4
36.282	25	0	1	2	57.226	13	1	1	3	78.101	2	4	3	1
37.328	18	2	0	1	57.736	2	2	3	2	79.360	1	1	2	4
37.965	6	1	3	1	60.045	7	1	2	3	83.725	4	3	3	3
38.403	4	2	2	0	62.121	10	0	5	2	84.371	2	0	8	0
38.508	4	2	1	1	63.122	4	1	6	0	84.808	2	4	4	1
38.238	5	0	4	0	63.473	9	3	1	2	85.830	4	0	4	4
40.000	8	1	1	2	63.701	12	2	5	1	85.891	3	5	2	1
40.186	18	0	2	2	64.162	12	2	0	3	85.891	3	4	2	3
42.376	16	2	2	1	64.661	6	1	3	3	86.086	2	2	8	1
46.112	16	0	3	2	65.061	10	2	1	3	87.714	4	3	2	4
48.053	30	2	3	1	65.935	9	1	6	1	102.67	2	1	2	5
48.215	18	1	3	2	68.831	5	4	0	0	103.31	4	3	7	2
48.738	3	2	1	2	70.497	8	3	3	2	103.31	4	2	5	4

2000 Powder Diffraction File: Inorganic Phases (ICDD). International Centre for Diffraction Data, USA, 2000.

TRIS CON
 FALLA DE ORIGEN