



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE FÍSICA

**“ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y QUÍMICO POR
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DEL DIÓXIDO DE
TITANIO (TiO₂) FASE ANATASA OBTENIDO POR LA
TÉCNICA DE ELECTROHILADO”**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
JATHZIRI AVALOS GRAJALES**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ REYES GASGA
Instituto de Física/UNAM**

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO

AGOSTO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Dedicatorias

A mis padres, Nancy y Andrés por siempre darme su apoyo incondicional, por ser el ejemplo perfecto de esfuerzo y sacrificio, porque a pesar de las circunstancias siempre buscaban la manera de que nunca me faltará nada. Gracias por escucharme, por sus buenos consejos, por cuidarme, por quererme, porque gracias a ustedes soy la persona que soy ahora. Los quiero con todo mi corazón y estoy agradecida con Dios por haberme otorgado unos padres como ustedes.

A mi hermana, Yislain por estar siempre a mi lado, por nunca dejarme sola, por escucharme siempre hasta en cosas que no te interesaban y por ayudarme a creer en mi y en que puedo lograr grandes cosas.

A mis abuelitos, Gabina y Erasto, aunque Dios no me permitió convivir mucho tiempo con ustedes estoy agradecida de haberlos conocido.

A mis angelitos, mi abuelita Margarita y mi abuelito Fidel les agradezco infinitamente su apoyo, sus oraciones y sobre todo su cariño, espero que en donde se encuentren estén orgullosos de mi, los extraño mucho.

A mi Paloma, por ser la estrella fugaz que mi vida necesitaba, sé que no pudiste cumplir muchos sueños que deseabas, y uno de ellos era seguir estudiando, pero Paloma, lo logramos, tu te graduaste conmigo, porque siempre te llevé presente en mi corazón, gracias por enseñarme a ser valiente, te extraño mucho.

Y por último al ser que más he amado en mi vida, al ser que me acompañó durante casi 18 años, mi querida perrita Chiquis, fuiste mi fiel compañera de estudio y desvelo durante gran parte de mi maestría. Mi corazón se siente triste desde tu partida, pero me enseñaste tanto que sé que algún día la tristeza que tengo ahora se convertirá en felicidad, te quise, te quiero y te querré toda la vida.

Agradecimientos

Al Dr. José Reyes Gasga por haberme permitido trabajar a su lado en estos dos años de mi maestría, por brindarme su apoyo, paciencia, tiempo y dirección en el presente trabajo de tesis, pero sobre todo por creer y confiar en mi.

A la Dra. Andrea Guadalupe Martínez López por la co-tutoría de este trabajo de tesis, por permitirme trabajar nuevamente a su lado, por nunca dejarme sola y apoyarme en todo momento.

Al Dr. Arturo Rodríguez Gómez y al Dr. Antonio Enrique Salas Reyes por formar parte de mi comité tutor, por su paciencia y disponibilidad en los problemas que me surgían.

Al Dr. Julio César Tinoco Magaña, por apoyarme y guiarme con mucha paciencia con las dudas que tenía sobre el equipo de electrohilado.

Al Técnico Pablo López Arriaga por el tiempo que me dedico para ayudarme y guiarme durante mi estadía en el Laboratorio de Física de Nuevos Materiales.

Al I.Q. Samuel Tehuacanero Núñez por ayudarme a caracterizar el material en los microscopios, así como el conocimiento compartido en el área de la microscopía.

Al Ingeniero Diego Quiterio Vargas por enseñarme con paciencia a realizar la preparación de las muestras.

Al Técnico Antonio Morales Espino por el apoyo en la caracterización y obtención de los difractogramas de difracción de rayos X de las muestras.

A mis amigos, al I.Q. Gerardo Hernandez Bucrin por acompañarme en esta etapa de mi vida, hacías que la maestría se volviera más fácil y divertida de llevar. Y al MIC. Andrés Alberto Triana Romero por escucharme y apoyarme en mis momentos de estrés.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (CVU: 1014612).

Al Laboratorio de Microfabricación y Diseño de Dispositivos Avanzados (LaMDDA) del Centro MICRONA de la Universidad Veracruzana (UV) por permitirme realizar la síntesis del material en sus instalaciones.

Al Laboratorio Central de Microscopía (LCM) y al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por las facilidades que me brindaron para la realización de esta tesis.

Al Instituto de Física y a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser parte de mi crecimiento académico y formación profesional.

Al resto, a todas aquellas personas que de alguna manera influyeron en todo esto, aunque haya sido sólo un instante.

Índice

Índice de Figuras.....	iv
Índice de tablas	viii
Nomenclatura	ix
Resumen	x
Abstract	xi
Introducción	1
Planteamiento del problema.....	3
Objetivos	4
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
Hipótesis.....	5
CAPÍTULO 1. TiO ₂ , propiedades, síntesis y caracterización.	6
1.1. Generalidades del TiO ₂	6
1.1.1. Propiedades del TiO ₂	6
1.1.2. Estructura	7
1.2. Técnicas de síntesis.....	10
1.2.1. Sol-gel.....	10
1.2.2. Hidrotermal/solvotermal.....	11
1.2.3. Rocío pirolítico	12
1.2.4. Electrospinning	13
1.2.4.1. Componentes del electrospinning.....	13
1.2.4.2. Descripción de la técnica	15
1.2.4.3. Condiciones del proceso de electrospinning.....	16

1.2.5. Electropray	19
1.3. Técnicas de caracterización	19
1.3.1. Difracción de rayos X	20
1.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido	20
1.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión	22
1.3.3. Composición química	24
1.3.3.1. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.....	24
Referencias bibliográficas del capítulo 1	25
CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental	31
2.1. Síntesis de nanoestructuras de TiO ₂	31
2.1.1. Preparación de precursores	32
2.1.2. Electrospinning y electropray	32
2.1.2.1. Condiciones óptimas de depósito	33
2.1.2.2. Hidrólisis y condensación.....	34
2.1.3. Tratamiento térmico	35
2.2. Preparación y caracterización de las muestras para su análisis.....	36
2.2.1. Difracción de rayos X.....	36
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido y composición química	36
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	37
Referencias Bibliográficas del capítulo 2	39
CAPÍTULO 3. Resultados	40
3.1. Partículas con morfología esferoidal	41
3.1.1. Difracción de rayos X.....	41
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido y EDS.....	44
3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	49
3.2. Partículas con morfología fibrilar.....	53

3.2.1. Difracción de rayos X.....	53
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido y EDS.....	54
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	59
3.3. Dureza y daño por radiación electrónica.....	62
Referencia Bibliográfica del capítulo 3.....	65
CAPÍTULO 4. Discusión.....	66
Referencias Bibliográficas del capítulo 4.....	71
Conclusiones.....	72

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructuras esquemáticas de las fases cristalinas del TiO_2 a) rutilo, b) anatasa y c) brookita [19].	8
Figura 1.2. Esquema de las partes de una autoclave.	12
Figura 1.3. Esquema del equipo de electrospinning marca FLUIDNATEK LE-100.	14
Figura 1.4. Secuencia esquemática de la formación del cono de Taylor. a) se inducen cargas superficiales en la disolución polimérica debido al campo eléctrico. b) alargamiento de la gota suspendida. c) deformación de la gota creando el cono de Taylor.	15
Figura 1.5. Mecanismo del depósito por electrospray.	19
Figura 1.6. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.	21
Figura 1.7. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.	23
Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de nanoestructuras de TiO_2 .	31
Figura 2.2. Equipo Fluidnatek LE-100 BioInicia, ubicado Laboratorio de Nanoestructuras del Centro MICRONA de la UV.	33
Figura 2.3. Muestra expuesta a humedad a diferentes tiempos, a) al momento de depositar, b) 30 minutos, c) una hora, y d) tres horas después.	35
Figura 2.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM.	37
Figura 2.5. Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010F, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM.	38
Figura 3.1. Imágenes de microscopía de luz (a y b) y de SEM (c) de la muestra de TiO_2 tal y como se obtiene después de sintetizarla con PVP de peso molecular de 360,000 g/mol.	40
Figura 3.2. Difractograma de DRX normalizados de las esferas de TiO_2 sintetizadas con PVP de peso molecular de a) 10,000 g/mol y b) 40,000 g/mol. Las líneas de referencias corresponden a la tarjeta JCPDS No. 21-1272 (anatasa).	42

Figura 3.3. Micrografías SEM de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol a 10,000x con a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados, y a 20,000x con c) electrones secundarios y d) electrones retrodispersados.....	44
Figura 3.4. Distribución de tamaño de las estructuras esféricas de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de a) 10,000 g/mol, y b) 40,000 g/mol.	45
Figura 3.5. Micrografías SEM de electrones secundarios de las esferas obtenidas en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 40,000 g/mol a diferentes ampliaciones a) 5,000x, b) 20,000x, c) 40,000x, y d) 85,000x.	45
Figura 3.6. Micrografías SEM de las esferas obtenidas en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 40,000 g/mol. a) electrones secundarios a 85,000x, b) electrones retrodispersados a 85,000x, c) electrones secundarios y a 150,000x, y d) electrones retrodispersados a 150,000x.	46
Figura 3.7. Imagen de SEM de electrones secundarios, espectro de EDS y mapeos químicos de las esferas observadas en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol.	47
Figura 3.8. Imagen de SEM de electrones secundarios a mayor ampliación, espectro de EDS y mapeos químicos de las esferas observadas en de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 40,000 g/mol.....	48
Figura 3.9. Imágenes de TEM de campo claro de las esferas observadas en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. c) Patrón de difracción de área selecta.	49
Figura 3.10. Micrografías TEM de las esferas y del material de residuo de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol analizadas con a) campo claro, y b) campo oscuro.	49
Figura 3.11. Imágenes de TEM de una de las esferas de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. a) imagen de campo claro, b) y c) imágenes de campo oscuro, y d) SAED.	50
Figura 3.12. Imágenes de TEM de una de las esferas observadas en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. a) imagen de campo	

claro, b) y c) imágenes de campo oscuro, y d) Imagen de TEM en alta redisolución (HRTEM).	51
Figura 3.13. Imágenes de TEM de alta redisolución (HRTEM) de las partículas observadas en las orillas de las esferas de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. Las imágenes de los recuadros presentados en b), d) y e) son imágenes procesadas.	52
Figura 3.14. Difractogramas de difracción de XRD normalizados de las fibras de la muestra de TiO ₂ sintetizadas con PVP de peso molecular de a) 360,000 g/mol y b) 1,300,000 g/mol. Líneas de referencias corresponden a la tarjeta JCPDS No. 21-1272 (anatasa).	53
Figura 3.15. Imágenes de SEM tomadas con una rotación de 90° para obtener la imagen en sección transversal de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol a una amplificación de a) 1,000x, y b) 10,000x.	54
Figura 3.16. Imágenes de SEM de las fibras observadas en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol a diferentes amplificaciones a) 1,000x, b) 5,000x, c) 20,000x, y d) 100,000x.	55
Figura 3.17. Distribución de tamaño del espesor de las fibras observadas en las muestras de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de a) 360,000 g/mol, y b) 1,300,000 g/mol.....	56
Figura 3.18. Micrografías SEM de la de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol a 100,000x con a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados, y a 40,000x con c) electrones secundarios, y d) electrones retrodispersados.....	57
Figura 3.19. Espectro de EDS representativo de las fibras de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol y sus correspondientes mapeos químicos.	58
Figura 3.20. Espectro de EDS representativo de las fibras de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol y sus correspondientes mapeos químicos.	59

Figura 3.21. Imágenes de TEM de las fibras de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a) campo claro, b) campo oscuro, y c) SAED.....	60
Figura 3.22. Imágenes de HRTEM de la fibra observada en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a) campo claro, b) HRTEM. Los insertos en c) y d) son imágenes procesadas.	61
Figura 3.23. Imágenes de HRTEM de la fibra observada en la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. Los insertos en b) y d) son imágenes procesadas.	61
Figura 3.24. Imágenes de SEM de pedazos de fibras de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a) 11,000x, b) 20,000x, y c) 75,000x.....	62
Figura 3.25. Imágenes de TEM de pedazos de esferas de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol.	63
Figura 3.26. Imágenes de SEM de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 360,000 g/mol a diferentes ampliaciones. a) 1,000x, b) y c) 10,000x, y d) 20,000x.....	63
Figura 3.27. Imágenes de TEM de la fibra de la muestra de TiO ₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a), c) y d) campo claro, y b) campo oscuro. Nótese el cambio producido por el haz electrónico durante el tiempo de observación (indicado por la flecha).....	64
Figura 4.1. Representación esquemática de la morfología de las fibras (a) y de las esferas (b).	66

Índice de tablas

Tabla 1.1. Propiedades cristalográficas de anatasa, rutilo y brookita [24] [25] [26].	9
Tabla 1.2. Parámetros que intervienen en el proceso de electrohilado.....	16
Tabla 2.1. Condiciones de trabajo para las disoluciones poliméricas realizadas.	34
Tabla 3.1. Tamaño del cristalito de las esferas de TiO ₂ obtenidas.	43
Tabla 3.2. Valores de EDS en porcentaje atómico (%at) del TiO ₂ reportados en la literatura [3] y obtenidos experimentalmente.	47
Tabla 3.3. Valores de EDS en porcentaje atómico (%at) del TiO ₂ reportados en la literatura [3]ess y obtenidos experimentalmente.	48
Tabla 3.4. Tamaño del cristalito de las fibras de TiO ₂ obtenidas.....	54
Tabla 3.5. Valores en peso atómico (%at) de las fibras de TiO ₂ reportados en la literatura [3] y obtenidos experimentalmente.	58
Tabla 4.1. Cálculo del área superficial para las fibras y las esferas con superficie lisa y con superficie rugosa, respectivamente (ver el texto).	68
Tabla 4.2. Cálculo del área superficial específica para las fibras y las esferas.	70

Nomenclatura

ρ_p	Densidad de la partícula
Å	Ångström
ACA	Acetilacetona
A_p	Área de la partícula
A_T	Área total
D_p	Diámetro de la partícula
L	Longitud
M_p	Masa de la partícula
PVP	Polivinilpirrolidona
r	Radio
SSA	Área Superficial Especifica
V_p	Volumen de la partícula
V_T	Volumen total

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de la síntesis y la caracterización fisicoquímica de nanoestructuras basadas en dióxido de titanio (TiO_2) fase anatasa. La síntesis del material se realizó a partir de la combinación de la técnica de electrospinning/electrospray con el método de sol-gel. La caracterización estructural y química se realizó por difracción de rayos X (XRD) y por análisis elemental por dispersión de energía (EDS), respectivamente, mientras que, para la caracterización morfológica se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM), y para la caracterización estructural se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las morfologías observadas en el material sintetizado fueron esferas y fibras. Las fibras sintetizadas tienen diámetro promedio de ~ 313 nm, con textura granular y tamaños de grano de 12 nm. Mientras que las esferas tienen un diámetro promedio de ~ 229 nm. Por EDS solo se observa la presencia de los elementos O y Ti sin señales de precursores. Los análisis de difracción de rayos X indican que las fibras y esferas de TiO_2 son fase anatasa.

Las condiciones encontradas para la obtención de las nanoestructuras de TiO_2 permiten una metodología reproducible.

Abstract

In the present work, a study regarding the synthesis and physical-chemical characterization of nanostructures consisting of anatase phase titanium dioxide (TiO_2) is presented. Material synthesis was carried out by means of combining electrospinning and electrospray techniques, employing the sol-gel process. Structural, as well as chemical characterization, was executed through X-Ray diffraction (XRD) and elemental dispersive spectroscopy (EDS), respectively; whereas scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were utilized for the morphological and structural characterization.

Synthesized material shows spherical and fibers morphologies. The fibers have an average diameter of ~ 313 nm, with a granular texture and grain sizes of 12 nm, while the spheres have an average diameter of ~ 229 nm. EDS shows only the presence of the elements O and Ti without precursor signals. X-ray diffraction analyzes indicate that the TiO_2 fibers and spheres are the anatase phase.

The conditions found to synthesize the TiO_2 nanostructures allow a reproducible methodology.

Introducción

A principios de los años 70 fue introducido y desarrollado el término de fotocátalisis heterogénea para describir la oxidación parcial de alcanos e hidrocarburos olefínicos [1], pero no fue hasta el año 1972 cuando Fujishima y Honda [2] descubrieron el rompimiento de la molécula de agua utilizando un electrodo de TiO_2 irradiándolo con luz UV. La reducción de la molécula de agua se logró mediante los electrones fotogenerados en un contraelectrodo (Pt), mientras que la oxidación del agua se realizó con el electrodo de TiO_2 [2]. Desde entonces se han desarrollado varias aplicaciones en el campo ambiental para el TiO_2 que van desde la producción eficiente de hidrógeno como energía renovable hasta la desinfección del agua.

Existen diferentes métodos y rutas de síntesis para obtener TiO_2 . Una de ellas fue propuesta en 2002 por Abou-Helal y Seeber [3]. Ellos prepararon con éxito películas delgadas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de rocío pirolítico para aplicaciones fotocatalíticas [3]. Otra fue la propuesta por Song y colaboradores en el 2004 [4] y en el cual desarrollaron membranas de TiO_2 mediante la técnica de electrohilado para su aplicación en celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC).

En la actualidad la combinación de métodos de síntesis genera una mejora significativa en las propiedades de los nanomateriales las cuales no se obtendrían con un solo método de síntesis. De acuerdo con esto, Chuangchote et al. [5] en 2009 fabricaron nanofibras de TiO_2 mediante la combinación de técnicas de electrohilado y sol-gel para el rompimiento de la molécula de agua consiguiendo una generación eficiente de hidrógeno. En el 2011, Liu et al. [6] consiguieron esferas de TiO_2 mesoporosas tipo core-shell mediante la combinación de las técnicas de electrospray e hidrotermal. Al igual que en el caso de Chuangchote et al. [5], el material fue usado para aplicaciones de generación de hidrógeno [6].

Recientemente, en el año 2021, Kim et al. [7] analizaron los efectos que ocasionan los parámetros empleados en el equipo de electrospinning en las microfibras de PVP/ TiO_2 , cambiando la concentración de porcentaje peso en las

disoluciones poliméricas el cual se puede utilizar de referencia para aplicaciones, como fotocatalizadores, celdas, sensores y filtros [7].

Planteamiento del problema

La generación de alternativas químicamente verdes y la implementación de tecnologías limpias es un reto que enfrenta México en la actualidad. El uso excesivo de sustancias contaminantes con efectos en la calidad de agua pone en riesgo al planeta. Tan solo en México, más del 70% [8] de los cuerpos superficiales de agua se ven afectados por la contaminación causada por las actividades humanas, y con un 25% [8] de ellas catalogadas como contaminadas o extremadamente contaminadas, un claro ejemplo de la contaminación es en la industria textil y del vestido, el cual, es generadora de grandes cantidades de aguas residuales que contienen principalmente reactivos químicos denominados como colorantes [9].

Las tecnologías tradicionales que se utilizan para separar las sustancias orgánicas del agua están basadas en procesos de adsorción con carbón activado o desorción con aire, no obstante, estos procesos no eliminan el problema de contaminación, ya que, solo transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra que resulta también contaminada. Por ello, se hace necesario el desarrollo de procesos capaces de eliminar los contaminantes orgánicos, mediante transformaciones químicas de reducción-oxidación [10].

De este modo, el desarrollar procesos que permitan la obtención de materiales fotocatalíticos como el dióxido de titanio (TiO_2) se vuelve un tema de interés por su potencial uso en aplicaciones de carácter medioambiental. Además, la caracterización estructural y química del dióxido de titanio (TiO_2) fase anatasa nanoestructurado obtenido por la técnica de electrohilado se vuelve primordial para conocer y determinar los parámetros que juegan un papel importante en su fabricación. Con esto se abre la posibilidad de generar aplicaciones tecnológicas de dicho material en diversos dispositivos de estado sólido, así como en sistemas de autolimpieza de agua y aire.

Objetivos

Objetivo general

Identificar y caracterizar la estructura fisicoquímica de las fases presentes y posibles impurezas y el papel que juegan en las nanoestructuras de dióxido de titanio mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión y técnicas afines.

Objetivos específicos

- Conocer y aplicar los métodos de síntesis de nanoestructuras de TiO_2 .
- Conocer y utilizar el principio de operación de la técnica de electrohilado.
- Conocer y aplicar las técnicas de microscopía electrónica y técnicas afines.
- Caracterizar estructural y fisicoquímicamente las nanoestructuras.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de las nanoestructuras obtenidas.

Hipótesis

Las características morfológicas de las nanoestructuras de dióxido de titanio (TiO_2) permite incidir de manera significativa en sus propiedades fisicoquímicas, estas características dependen del peso molecular del polímero empleado en la disolución (dado que cambia la viscosidad y tensión superficial de esta) entonces manejando el peso molecular de la disolución obtendremos diferentes morfologías del TiO_2 .

CAPÍTULO 1. TiO₂, propiedades, síntesis y caracterización.

1.1. Generalidades del TiO₂

El titanio (Ti) es un elemento químico con número atómico 22 [11]. Es el metal más simple de los metales de transición que tiene una estructura electrónica de $3d^2 4s^2$. Es un elemento no magnético de color gris plata y, y se considera como el cuarto metal estructural con mayor abundancia en la superficie terrestre, casi no se encuentra en estado puro en la naturaleza, sino en forma de óxidos, como el dióxido de titanio [12]. Por ser abundante, el Ti se ha convertido en un producto industrial importante en los últimos 150 años.

El dióxido de titanio, también conocido como óxido de titanio (IV) o simplemente como titania es un material compuesto de titanio y oxígeno (TiO₂) altamente investigado en los últimos años debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y fisicoquímicas.

1.1.1. Propiedades del TiO₂

El TiO₂ es un semiconductor intrínseco tipo n y, debido a la presencia de vacancias de oxígeno en su red, se han realizado estudios para doparlo, logrando obtener conductividad de tipo p en él [13]. El TiO₂ cuenta con las siguientes propiedades: cuenta un alto punto de fusión (1843 °C) y un punto de ebullición (2972 °C) extremadamente alto, de modo que se encuentra en estado sólido en la naturaleza y es insoluble en agua hasta en forma de partícula, además tiene una alta estabilidad química, un bajo costo de obtención, no se ha reportado toxicidad [14] por lo cual es seguro tanto para los humanos como para el medio ambiente, puede ser soportado en varios sustratos (sin que reaccione) y sobre todo un ancho de

banda prohibida (E_g) cuyo valor se encuentra dentro del espectro de ultravioleta-visible (UV) [15], le permite absorber la radiación ultravioleta proveniente del sol haciendo que el TiO_2 sea utilizado como uno de los componentes principales en la mayoría de los bloqueadores comerciales.

En comparación con el material en bulto, el TiO_2 nanoestructurado, tiene propiedades mejoradas y es un material importante en todas las disciplinas de la ciencia, incluida la ingeniería de materiales y biomateriales. Las nanopartículas muestran características fisicoquímicas variadas que son significativamente diferentes a los materiales en bulto [16]. El interés en la síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado creció debido a su diversa naturaleza y diversas aplicaciones en catálisis, fotocátalisis, pigmentos en pinturas, sensores, purificación de agua, fotovoltaicos, etc.

1.1.2. Estructura

El TiO_2 puede presentarse en su forma amorfa o en sus tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, de la cual, solo la fase rutilo es estable, mientras que anatasa y brookita son metaestables. Se han reportado igualmente otras estructuras como por ejemplo Cotunnita, la cual se ha obtenido a altas presiones y resulta uno de los materiales policristalinos más resistentes entre los conocidos [17].

En la Figura 1.1, los círculos de color gris representan el oxígeno y los círculos de color negro representan el titanio. En sus estructuras, el bloque de construcción básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno (TiO_6) en una configuración octaédrica distorsionada. En las tres estructuras de TiO_2 , el apilamiento de los octaedros da como resultado tres átomos de oxígeno coordinados. La unidad estructural fundamental en las fases cristalinas del TiO_2 se forma a partir de unidades de octaedro de TiO_6 y tiene diferentes modos de disposición. En la forma de rutilo, el octaedro de TiO_6 se une al compartir una arista a lo largo del eje c para crear cadenas. Estas cadenas se interconectan compartiendo átomos de oxígeno de vértice para formar un arreglo tridimensional. Por el contrario, en anatasa, el marco tridimensional se genera mediante enlaces de borde compartido entre los octaedros de TiO_6 . Esto significa que los octaedros

en anatasa comparten cuatro bordes y están dispuestos en cadenas en zigzag. En brookita, los octaedros comparten ambos bordes y esquinas formando una estructura ortorrómbica [18].

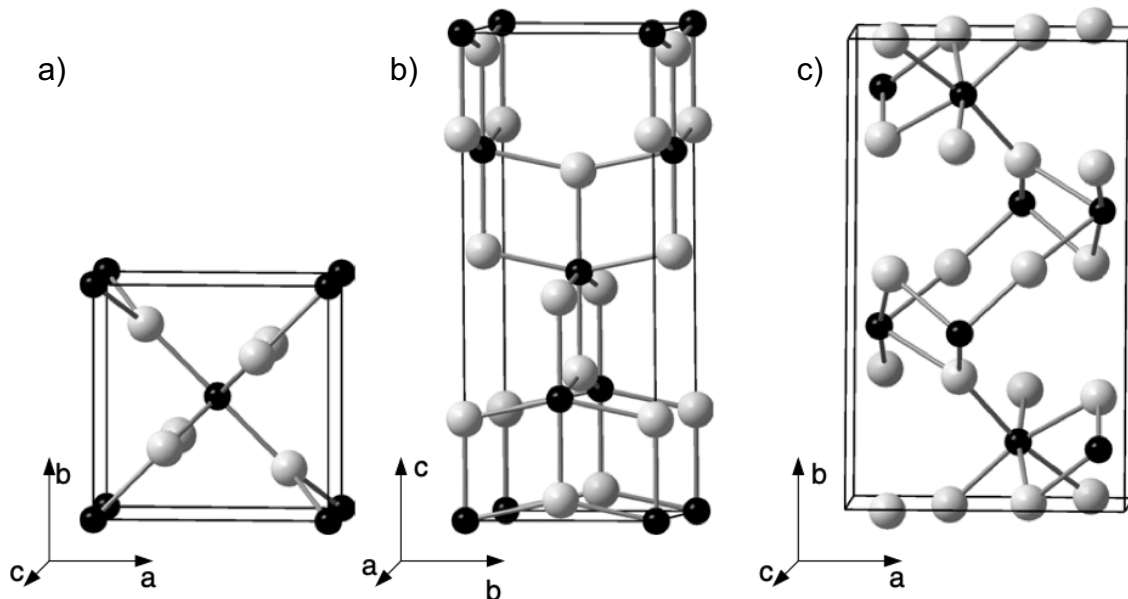


Figura 1.1. Estructuras esquemáticas de las fases cristalinas del TiO_2 a) rutilo, b) anatasa y c) brookita [19].

A altas temperaturas (mayores a $500\text{ }^\circ\text{C}$) el TiO_2 presenta un crecimiento de los cristales, que suele ir acompañado de alteraciones en la estabilidad de fase, este crecimiento hace que la fase anatasa como la brookita se transformen en rutilo. Los datos calorimétricos para las entalpías de transformación de anatasa a rutilo, y de brookita a rutilo, sugieren que la estabilidad de fase termodinámica para las tres fases cristalinas es rutilo > brookita > anatasa [20]. La fase rutilo es la fase más estable para el material en bulto, para ser más exactos para partículas con un tamaño superior a los 37 nm [21], esta estructura cristalina es tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$ y con los parámetros de red $a = b = 4.584\text{ \AA}$ y $c = 2.953\text{ \AA}$, los iones Ti^{4+} ocupan las posiciones $(2a): 0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, y los iones de O^{2-} ocupan las posiciones $(4f): \pm \left(x, x, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}\right)$ con x muy próximo a 0.30 [22]. Mientras

que la fase anatasa es más estable que el rutilo si el tamaño de partícula se encuentra por debajo de los 11 nm, esta fase tiene una estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/amd$ con parámetros de red $a = b = 3.784 \text{ \AA}$ y $c = 9.515 \text{ \AA}$, los iones O^{2-} ocupan las posiciones $(4a): 0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$, y los iones de Ti^{4+} ocupan las posiciones $(8e): 0,0,z; 0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4} - z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$ con z igual a 0.20 aproximadamente [22]. Por último, para tamaños de partícula entre los 11 y 37 nm, la fase más estable es la brookita [23], aunque es la menos común tanto en la naturaleza como en trabajo de síntesis debido a su dificultad para ser sintetizada, presenta una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pbca$ y parámetros de red $a = 9.184 \text{ \AA}$, $b = 5.447 \text{ \AA}$ y $c = 5.145 \text{ \AA}$.

En la Tabla 1.1 se muestra algunas propiedades conocidas de las fases cristalinas del TiO_2 .

Tabla 1.1. Propiedades cristalográficas de anatasa, rutilo y brookita [24] [25] [26].

	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Parámetros de red (Å)	a=3.784 c=9.515	a=4.5936 c=2.9587	a=9.184 b=5.447 c=5.145
Grupo espacial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pbca$
Fórmula por celda	4	2	8
Volumen por fórmulas (Å ³)	34.061	31.2160	32.172
Densidad (g cm ⁻³)	3.79	4.13	3.99
Longitud de enlace Ti – O (Å)	1.937(4) 1.965(2)	1.949(4) 1.980(2)	1.87 ~ 2.04
Ángulo de enlace O – Ti – O	77.7° 92.6°	81.2° 90.0°	77.0° ~ 105°

Las características del dióxido de titanio para sus potenciales aplicaciones no solo dependen de su estructura cristalina, sino también dependen de su forma, tamaño, organización, entre otras.

1.2. Técnicas de síntesis

Las técnicas utilizadas para fabricar nanoestructuras se pueden clasificar como “top down” (enfocado a cortar, romper o grabar sucesivamente materiales a granel en pequeños fragmentos de dimensiones nanométricas) o “bottom up” (enfocado al embalaje de unidades pequeñas, generalmente atómicas o moleculares, en la estructura deseada) [27].

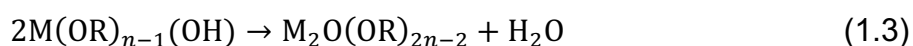
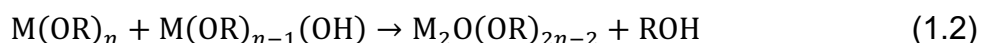
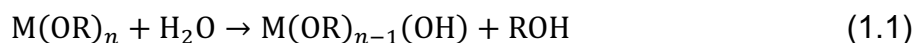
Las técnicas para sintetizar nanopartículas generalmente se dividen en métodos físicos (como la molienda mecánica), métodos biológicos y métodos químicos. Sin embargo, el desarrollo de nuevas tecnologías de fabricación y procesamiento han creado, y siguen creando, una variedad de posibilidades para producir materiales nanoestructurados, no solo como polvos sino películas, compuestos y revestimientos [28].

En las siguientes secciones, se analizan cinco métodos comunes y representativos para la síntesis de nanoestructuras de TiO_2 : el método sol-gel, el método hidrotermal/solvotermal, el método de rocío pirolítico, la técnica de electrospinning y la técnica de electrospray. Aunque para la síntesis de nanomateriales avanzados se combinan varios métodos en el proceso de obtención.

1.2.1. Sol-gel

El proceso sol-gel es un método químico sencillo y ampliamente utilizado por su facilidad para producir materiales sólidos inorgánicos a partir de pequeñas moléculas [29]. Este método tiene un buen control sobre la porosidad y el tamaño de poro de los materiales [30]. Se basa principalmente en la hidrólisis y la policondensación de precursores. Los precursores comúnmente son compuestos organometálicos (alcóxidos) o sales inorgánicas. Estos precursores están en forma líquida, mezclados en algún medio, ya sea ácido, básico o disueltos en disolventes orgánicos, y a menudo se agregan catalizadores para promover las reacciones del proceso [31].

En general, el método sol-gel implica la hidrólisis de los precursores iniciando la reacción química para formar las nanopartículas (ec. 1.1), posteriormente sigue la nucleación y crecimiento de las partículas debido a la condensación del agua (ec. 1.2) y del alcohol (ec. 1.3). En este paso el sol se convierte gradualmente a un estado similar a un gel. Como paso final el material pasa a un proceso de envejecimiento y secado para obtener el sol-gel final (ec. 1.4) [32].



donde $M(OR)_n$ es el compuesto alcóxido siendo M el ion metálico, O el átomo de oxígeno y R un grupo alquilo (Me, Et, Pr, Bu, ...).

1.2.2. Hidrotermal/solvotermal

El método hidrotermal o solvotermal es una de las rutas de síntesis más comunes y eficientes para fabricar nanomateriales con una variedad de morfologías. En este método, se utiliza un recipiente sellado (bomba, autoclave, etc.) lleno de disolvente para llevar a cabo la reacción química en condiciones de alta temperatura y presión [33]. El nombre del método se le asigna por el tipo de disolvente que se emplea como medio de reacción, si se utiliza disolventes no acuosos se le denomina método solvotermal, mientras que, en caso de que la preparación se realice en presencia de agua, se conoce como método hidrotermal.

Generalmente, se ocupan autoclaves con revestimiento de teflón (

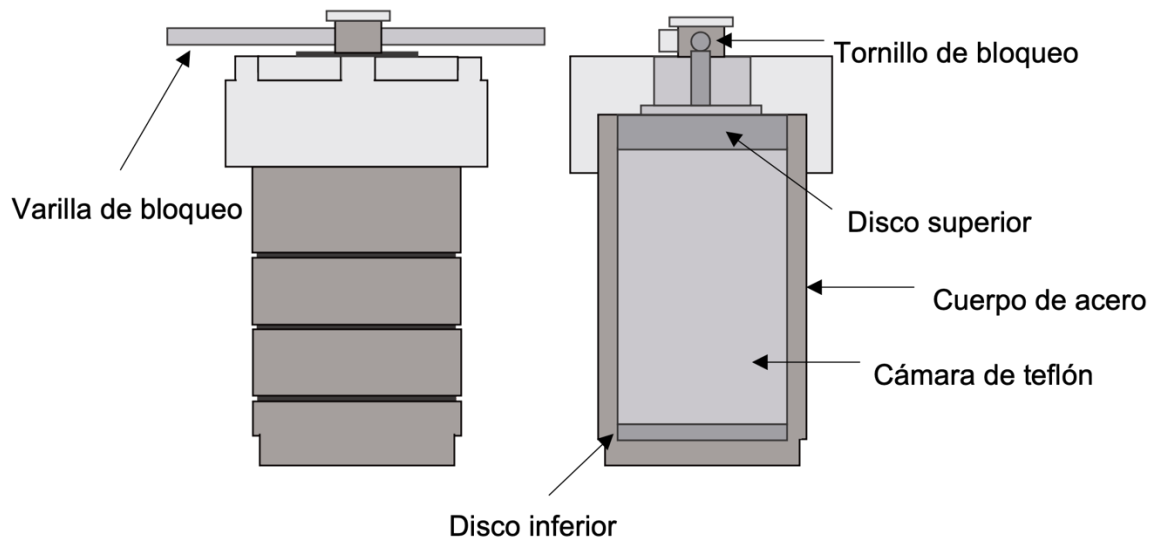


Figura 1.2.) los cuales son capaces de trabajar con medios alcalinos, resistir ácidos y soportar temperaturas y presiones altas en comparación con las autoclaves de vidrio y cuarzo. Este método facilita y acelera la reacción entre los reactivos, promueve la hidrólisis y el crecimiento de cristales [34].

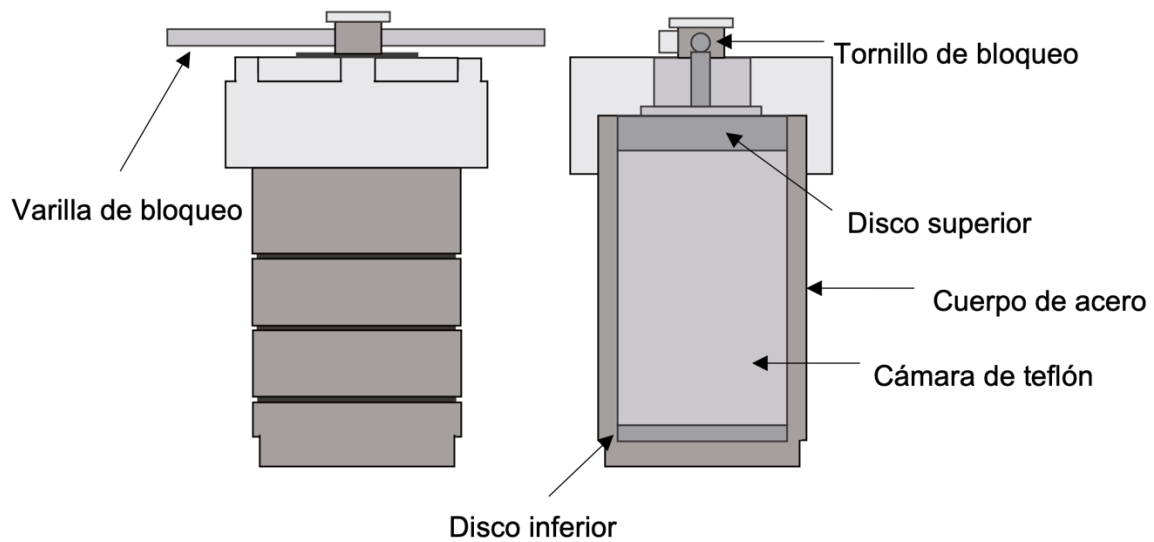


Figura 1.2. Esquema de las partes de una autoclave.

1.2.3. Rocío pirolítico

El rocío pirolítico (en inglés, spray pyrolysis) es una técnica de bajo costo y uno de los métodos más simples para obtener de manera sencilla películas porosas de alta uniformidad. También se pueden obtener polvos ultrafinos con un tamaño de partícula menores de 1 μm , alta porosidad y un área superficial amplia. Utilizándose en diversos dispositivos, como celdas solares y sensores [29].

El método de rocío pirolítico se basa en el rociado de una disolución precursora (generalmente de sales metálicas) sobre una superficie caliente generando una película delgada, en la cual los componentes reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactivos de la disolución precursora se seleccionan de manera que los productos distintos del compuesto químico deseado sean volátiles a la temperatura del depósito [35].

Los pasos del rocío pirolítico son: (a) generación de un rocío a partir de la disolución precursora utilizando un atomizador, (b) depósito de microgotas sobre un sustrato caliente, (c) evaporación del disolvente de la superficie de las microgotas, promoviendo la descomposición para dar materiales de óxido, (d) recocido del precipitado a altas temperaturas (termólisis), (e) formación de partículas sólidas deseadas [36].

1.2.4. Electrospinning

El electrospinning es una técnica simple para producir fibras finas continuas a gran escala (con diámetros entre los 10 μm a 10 nm). Se basa en el forzado de una disolución polimérica a través de una aguja a la cual se le aplica voltaje [37]. Esta técnica cuenta con un equipo de fácil configuración comparadas con otros, produce fibras a una alta velocidad, se considera de bajo costo y permite controlar la estructura de las fibras en una gran cantidad de materiales.

1.2.4.1. Componentes del electrospinning

Básicamente, el equipo de electrospinning (Figura 1.3) consta de cuatro componentes principales, los cuales se describen a continuación [38]:

1. Fuente de alimentación de alto voltaje: Proporciona el campo eléctrico que se encarga de vencer la tensión superficial de la disolución, el suministro de voltaje normalmente es de 1 kV hasta 30 kV, pero puede alcanzar mayores voltajes dependiendo de los materiales que se estén electrohilando. Posee dos electrodos, uno conectado en el inyector donde pasa la disolución y otro en el colector.
2. Sistema de infusión: Es el responsable de controlar la velocidad a la cual se deposita la disolución.
3. Colector: Es un depósito metálico que atrae a la fibra y es depositada sobre ella, uno de los electrodos de alto voltaje se conecta al colector.
4. Inyector: Constituido por el cabezal y el capilar de acero inoxidable (aguja), en el cual se le coloca un electrodo de alto voltaje con la finalidad de originar las fibras.

Además de los componentes ya mencionados, se ocupan aditamentos, los cuales pueden variar dependiendo la configuración deseada, entre ellos: las jeringas de plástico que contienen la disolución polimérica, los tubos de politetrafluoroetileno (PTFE) o mejor conocido como teflón que se encargan de llevar la disolución desde la jeringa de plástico al inyector y los tubos capilares de acero inoxidable los cuales pueden cambiar el calibre para conseguir diferentes resultados. Para que el proceso sea reproducible y el producto final tenga una mejor calidad es necesario mantener constante los parámetros.

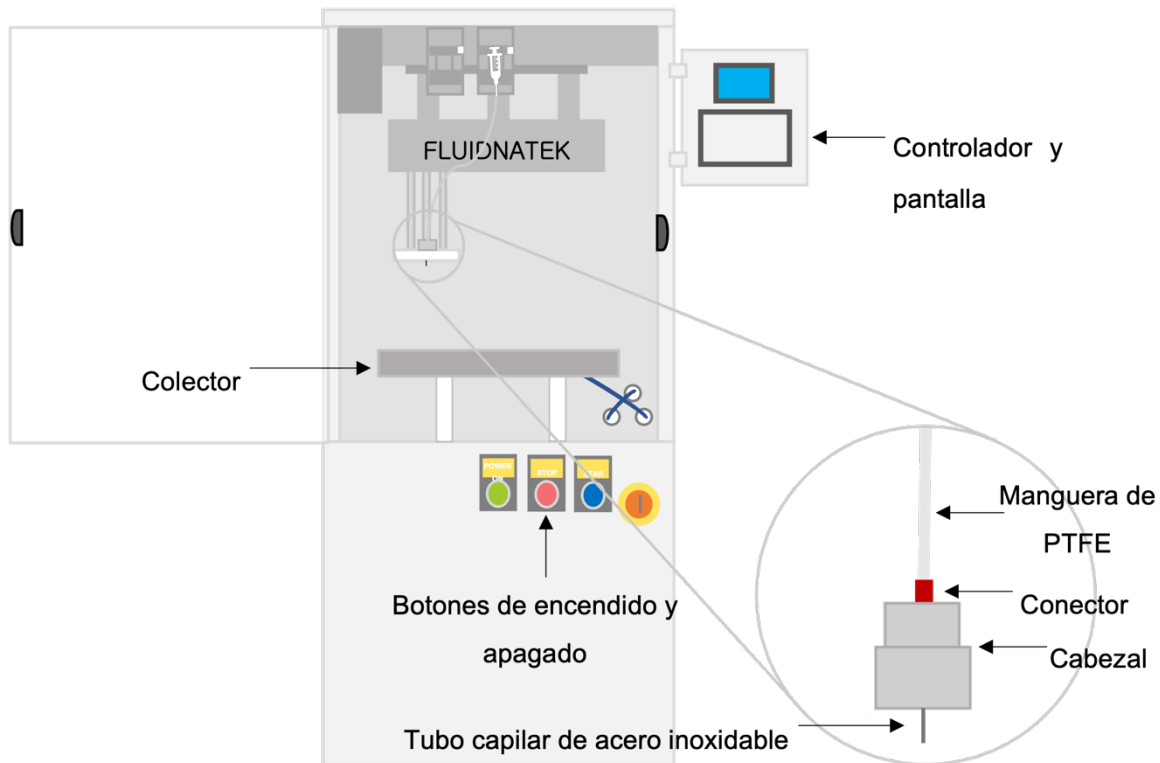


Figura 1.3. Esquema del equipo de electrospinning marca FLUIDNATEK LE-100.

Existen dos configuraciones de trabajo del electrospinning, la vertical y la horizontal. El inconveniente al trabajar de manera vertical es la posible salida de gotas de la disolución desde el capilar hacia el plato colector, las cuales pueden caer sobre las fibras depositadas haciendo defectuosa la superficie de estas e interrumpiendo el proceso [39].

1.2.4.2. Descripción de la técnica

El proceso inicia con la preparación de la disolución polimérica, el polímero tiene que estar diluido por completo en disolventes volátiles para evitar que se obstruya el capilar, pero que a la vez promuevan la obtención de las fibras. Los polímeros son dieléctricos, que en presencia de un campo eléctrico muestran una disposición de dipolos eléctricos microscópicos, cuyos centros de carga se encuentran desplazados [40]. Se mantienen en su posición debido a fuerzas atómicas y moleculares, y solo cambian ligeramente su posición cuando son sometidos a

fuertes campos eléctricos, esto explica el estiramiento de la disolución en el proceso. Una vez que se tiene la disolución, ésta se pasa a una jeringa y se inicia la aplicación de alto voltaje. Al aplicar el potencial eléctrico las cargas se acumulan promoviendo la formación de una gota en la punta del tubo capilar y a medida que la intensidad del campo eléctrico se incrementa la gota se alarga para crear una forma cónica conocida como cono de Taylor [39]. El cono de Taylor (Figura 1.4.) se forma al equilibrar las fuerzas de tensión superficial, carga superficial y presión interna del fluido. La forma final depende de las propiedades viscoelásticas del fluido. Una fuerza de campo eléctrico suficientemente alta ocasionará que el líquido sea expulsado de la punta del cono [41].

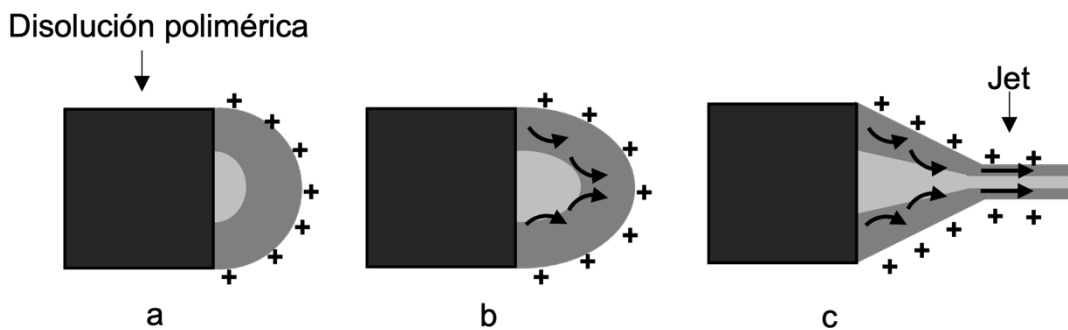


Figura 1.4. Secuencia esquemática de la formación del cono de Taylor. a) se inducen cargas superficiales en la disolución polimérica debido al campo eléctrico. b) alargamiento de la gota suspendida. c) deformación de la gota creando el cono de Taylor.

La fuerza del campo eléctrico supera las fuerzas de cohesión de la disolución, en la mayoría de los casos dominada por la tensión superficial, es así como un jet de la disolución polimérica inicia un viaje desde la punta del capilar hasta el plato colector; en su viaje, el jet de la disolución polimérica es alargado debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo jet, mientras tanto, el disolvente se evapora, finalmente, las fibras se solidifican a su llegada al plato colector [42].

1.2.4.3. Condiciones del proceso de electrospinning

El proceso de electrohilado, también conocido como “electrospinning”, puede controlarse por diversas variables que por lo general se clasifican en tres: 1. propiedades de la disolución, 2. parámetros del proceso, y 3. condiciones ambientales (Tabla 1.2)

Tabla 1.2. Parámetros que intervienen en el proceso de electrohilado.

Propiedades de la disolución	Parámetros del proceso	Condiciones ambientales
-Peso molecular del polímero	-Voltaje	-Humedad
-Concentración	-Razón de flujo	-Temperatura
-Viscosidad y tensión superficial	-Distancia entre la boquilla y el colector	

Propiedades de la disolución

Peso molecular del polímero: El peso molecular del polímero refleja el número de enredos de las cadenas poliméricas en la disolución, por lo tanto, la viscosidad de la disolución. Se ha demostrado que una disolución de bajo peso molecular tiende a formar “perlas” en lugar de fibras y una disolución de alto peso molecular ayuda a formar fibras con diámetros mayores, por lo que, incluso cuando la concentración del polímero es baja, un número adecuado de enredos en las cadenas poliméricas puede garantizar un nivel suficiente de viscosidad en la disolución para formar fibras uniformes durante el electrohilado [43].

Concentración: La concentración del polímero en la disolución determina el tamaño y la morfología de las fibras, a bajas concentraciones se pueden formar una mezcla de perlas y fibras, a medida que aumenta la concentración de la disolución, las perlas cambian su forma de esféricas a cilindros alargados y, finalmente, fibras uniformes. Si la disolución está muy diluida, las fibras de polímero se rompen en gotas antes de llegar al plato colector, mientras que si la disolución está muy

concentrada las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la disolución a través del tubo capilar [44].

Viscosidad y tensión superficial: La viscosidad, la concentración de polímero y el peso molecular están fuertemente relacionados entre sí. No se pueden formar fibras continuas con disoluciones de muy baja viscosidad o muy alta viscosidad, ya que existe la dificultad de formar jets estables expulsados de las disoluciones poliméricas. A medida que aumenta la viscosidad, la disolución de polímero exhibe tiempos de relajación de tensión más largos, evitando que los jets expulsados se fracturen durante el electrohilado. Por lo tanto, es necesario elegir una viscosidad óptima para el electrohilado y diferentes disoluciones poliméricas pueden contribuir con diferentes rangos de viscosidad. Una disolución con una tensión superficial alta tiene un efecto negativo en el proceso de electrohilado, debido a la inestabilidad de los jets y la formación de gotas pulverizadas. La formación de gotas, cuentas y fibras depende de la interacción entre la tensión superficial de una disolución y las fuerzas electrostáticas [44].

Parámetros del proceso

Voltaje aplicado: El voltaje aplicado influye de forma considerable en el proceso de electrohilado. Solamente cuando se aplica voltaje superior a un umbral es posible que las fibras salgan eyectadas del cono de Taylor. Entonces, bajos voltajes implican que una gota se quede suspendida en la punta del tubo capilar y se produzca un goteo constante de microgotas que pueden acabar en el colector por efecto del campo eléctrico. Si la velocidad de alimentación es fija, esto dará como resultado un cono de Taylor más pequeño y menos estable. El efecto del voltaje aplicado sobre el diámetro de la fibra también se ve afectado por la concentración de una disolución de polímero y la distancia entre la punta y el colector [43].

Razón de flujo de la disolución: La velocidad de flujo influye en la velocidad del jet y la velocidad de transferencia de material. Un caudal bajo promueve la extensión del tiempo de evaporación del disolvente, mientras que, una velocidad de flujo

demasiado alta da como resultado la formación de cuentas debido a que el tiempo de secado se reducirá [43].

Distancia entre la boquilla y el colector: Se ha observado que se requiere una distancia mínima entre la boquilla y el colector para permitir un tiempo de caída sea suficiente para que el disolvente se evapore antes de que las fibras lleguen al colector. El aumento de la distancia entre la punta y el colector puede reducir el diámetro de las fibras, ya que hay mayor distancia de estiramiento, sin embargo, si la distancia es demasiado larga, se pueden formar cuentas [45]. La disminución de la distancia ocasiona goteos al no lograr la evaporación del disolvente y en algunos casos hasta arcos eléctricos. Generalmente, las distancias oscilan de los 10 a 15 cm.

Condiciones ambientales

Temperatura: Una temperatura alta proporciona una velocidad de evaporación de disolvente más rápida y una viscosidad reducida en la disolución polimérica.

Humedad: En una humedad relativamente alta el polímero se condensa en la superficie del jet, evitando un mayor alargamiento del polímero y, por lo tanto, se producen fibras más gruesas; mientras que en una humedad baja, la evaporación del disolvente es más rápida ocasionando que el tubo capilar se obstruya fácilmente.

1.2.5. Electrospray

La técnica de electrospray es una variante del proceso de electrospinning, ambos procesos se basan en los mismos mecanismos físicos y eléctricos. La principal diferencia es que en vez de generar fibras continuas se forma una electroaspersión de pequeñas gotas de la disolución polimérica, que puede ser ocasionado por la baja viscosidad, por una baja concentración de polímero en la disolución o por una alta tensión superficial [46].

El electro spray se puede describir con simplicidad como una disolución que pasa a través de un tubo capilar que se mantiene en un alto potencial. El efecto del campo eléctrico a medida que emerge la disolución genera una neblina de gotas altamente cargadas que pasan a través de un potencial y presión en su camino hacia el colector. Durante esa transición, las gotitas se reducen en gran medida por la evaporación del disolvente o por “Explosión Coulombica” (subdivisión de la gotita que resulta de la alta densidad de carga). En última instancia, los iones libres de disolvente son depositados en el plato colector (Figura 1.5) [6].

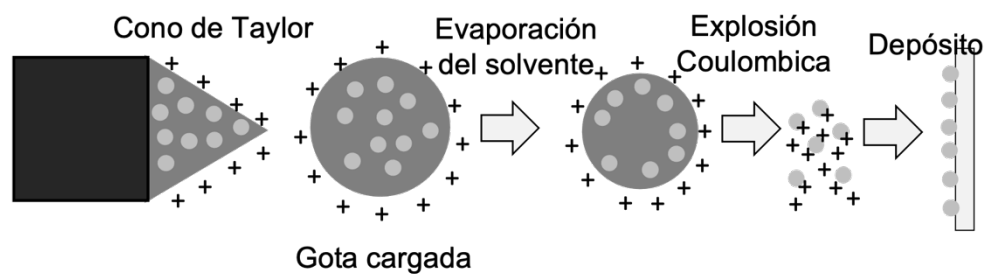


Figura 1.5. Mecanismo del depósito por electro spray.

1.3. Técnicas de caracterización

Evaluar las propiedades y características de un material sintetizado es de gran importancia, dado que conocerlas nos da un punto de comparación para establecer los beneficios que le permitan aventajar a materiales similares. A continuación, se comentarán las técnicas usadas para la caracterización de la estructura, la morfología o la composición química de los materiales de este trabajo de tesis.

1.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización estructural de materiales sólidos que permite determinar la estructura cristalina del material, al igual que las fases y las imperfecciones que éste pueda tener [47]. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con la capacidad de atravesar cuerpos opacos, y con una longitud de onda entre 10^{-8} a 10^{-10}

10^{-12} m (aproximadamente de 1\AA). Además, los rayos X no se desvían mediante campos magnéticos o eléctricos y se propagan en línea recta [48].

La difracción de rayos X ocurre cuando una onda electromagnética interactúa con los átomos de un cristal, los cuales tienen un arreglo ordenado con una distancia periódica entre ellos. Este ordenamiento le permite al cristal actuar como una red de difracción, dispersando una onda secundaria (de la misma longitud de onda) en todas las direcciones. Las ondas secundarias generadas por la matriz dan lugar a fenómenos de interferencia que puede ser destructivos o constructivos. La interferencia constructiva produce rayos difractados dispersos solo a lo largo de direcciones bien definidas. Las direcciones y las intensidades de los rayos difractados dependen de la simetría del cristal y el conjunto de rayos difractados, que contiene información sobre la estructura atómica tridimensional del cristal [49].

Los espectros de difracción de rayos X son presentados en gráficas de Intensidad vs 2θ . La indexación de los picos observados permite identificar la fase cristalina.

1.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM, por sus siglas en inglés), Figura 1.6, se emplea para analizar la morfología de sólidos a un nivel nanométrico, permitiendo caracterizar el tamaño de partícula, el estado de agregación o la morfología de la muestra [50].

En un SEM, un haz fino de electrones acelerados (con energía de hasta 40 kV) pasa a través de las lentes condensadores y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. El resultado es una imagen topográfica amplificada de la muestra [51].

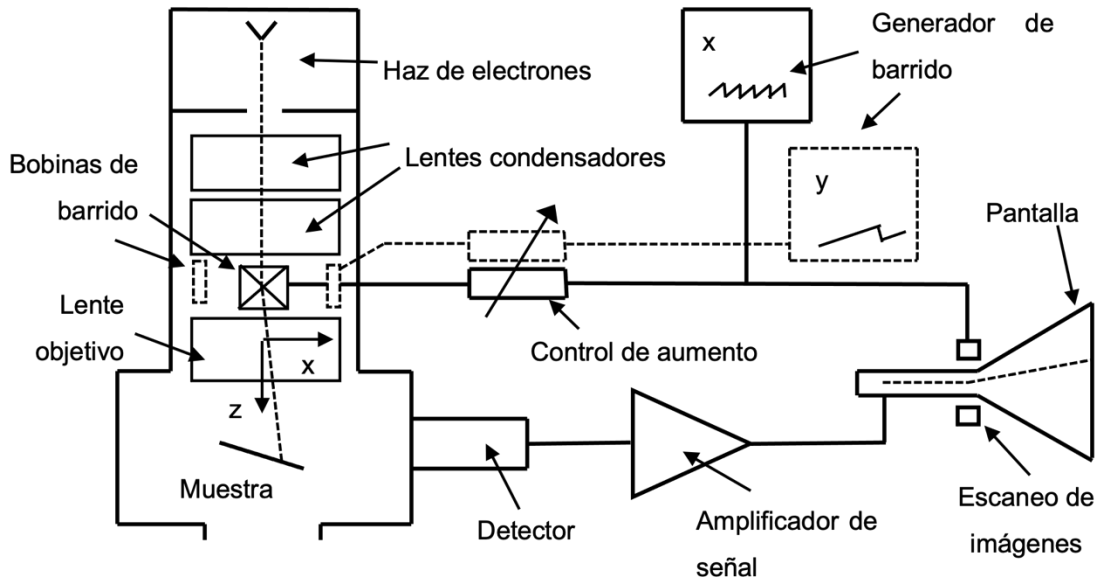


Figura 1.6. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

Las imágenes con alta resolución topográfica son logradas mediante el uso de electrones secundarios los cuales, son generados por mecanismos de dispersión inelástica en la superficie del material analizado. El número de electrones secundarios que se emiten de la muestra dependen del ángulo de incidencia del haz sobre la superficie y de la forma de la superficie local. Regiones con ángulos pronunciados tal como crestas y cúmulos entre otras, exhiben un incremento en la emisión de electrones secundarios y se traducen en zonas brillantes en una imagen obtenida con este tipo de señal. Este efecto, llamado efecto de borde, indica que cambios abruptos en la superficie son delineados por líneas brillantes haciendo que las imágenes de electrones secundarios muestren una calidad 3D.

Los electrones primarios pueden ser retrodispersados (dispersados elásticamente) por la interacción electrostática entre el núcleo de los átomos de la muestra y los electrones de la fuente. El poder de repulsión de un núcleo es proporcional a su carga positiva y éste es determinada por el número de protones (número atómico Z de cada elemento), entonces elementos más pesados (Z grandes) generan más electrones retrodispersados que elementos ligeros (Z pequeños). Entonces en imágenes generadas por electrones retrodispersados, el

contraste variará debido a diferencias en la composición química además de contrastes topográficos. Esto hace a la técnica útil para el análisis químico de una superficie en conjunto con su análisis morfológico.

1.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM, por sus siglas en inglés), Figura 1.7, es una técnica para producir imágenes de la muestra iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón con filamento termoiónico (W o LaB₆) o de emisión de campo. En el cañón de electrones, los electrones pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una energía cinética. Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la apertura de condensadora para mejorar la coherencia del haz.

Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. La imagen producida por el lente objetivo estará afectada por una serie de aberraciones entre las que cabe destacar las aberraciones esférica y cromática, así como el astigmatismo. La imagen intermedia es aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en la pantalla fluorescente o a través de una cámara digital.

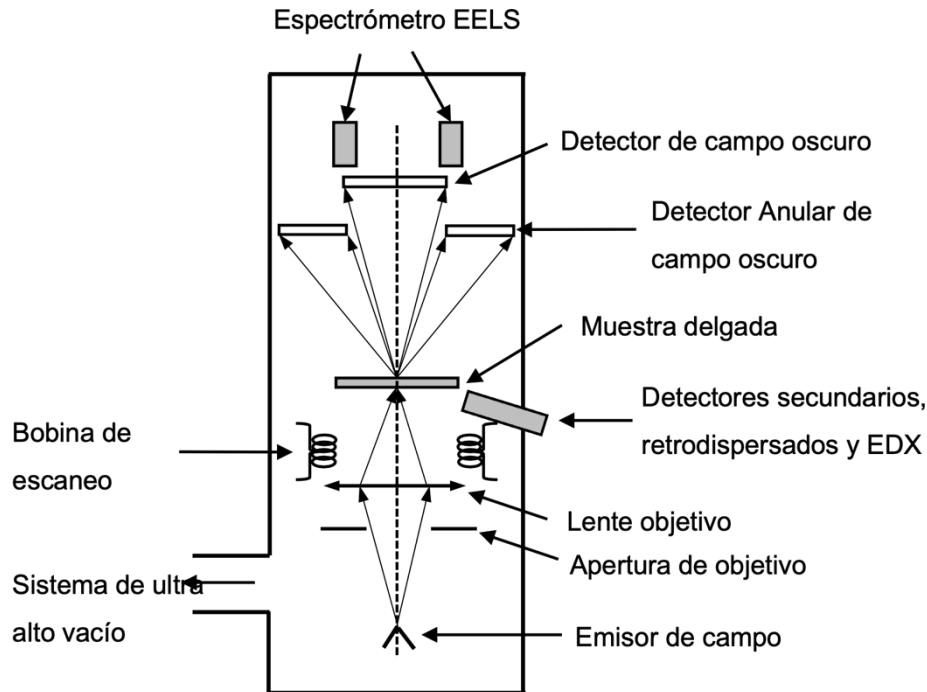


Figura 1.7. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.

El mecanismo de contraste en el TEM utiliza el modo de campo claro, en la que el diafragma (apertura) de el lente objetivo se centra sobre dos o más haces difractados además del haz central para formar una imagen de campo claro, una imagen así contendrá los espaciados de los planos de red que dieron lugar a dichos haces. Asimismo, se puede elegir con la apertura de la lente objetiva un haz difractado con un espaciado determinado en lugar del haz transmitido y se forma la imagen en el modo de campo oscuro. Al elegir electrones dispersados en una determinada dirección, se obtiene una imagen de campo oscuro que contiene información interpretable sobre el contraste de amplitud de la muestra.

Para realizar microscopia electrónica de alta redisolución (HRTEM) se utiliza la apertura de selección de área para elegir el área idónea del cristal (mejor formada, delgada, bien orientada, etc.) que da lugar al diagrama de difracción de selección de área (SAED). A partir de este patrón de difracción de electrones se introduce la apertura de objetivo, y se elige así los haces de electrones que formarán la imagen final en pantalla.

Por último, para obtener las imágenes anulares de campo oscuro (HAADF) o de “contraste Z”, se colectan los electrones que son dispersados a muy alto ángulo (dispersión de Rutherford) por medio de un detector anular. El electrón incidente interacciona con los núcleos presentes en la muestra y el resultado son electrones dispersados con una dependencia del número atómico al cuadrado (Z^2). Esa dependencia de Z^2 hará que las imágenes HAADF se distinguen por el contraste de los elementos con diferente número atómico, ya que en la imagen los elementos de mayor número atómico aparecerán más brillantes que los elementos ligeros.

1.3.3. Composición química

1.3.3.1. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía

El análisis químico elemental por dispersión de energía de los rayos X característicos (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) proporciona información acerca de la composición química de las partículas, al irradiar con un haz de electrones enfocado sobre la muestra generando rayos X que son detectados [52].

Los rayos X característicos se producen cuando un átomo dentro de la muestra que se encuentra en estado fundamental (en reposo o no excitado) con sus electrones localizados en niveles discretos de energía, interacciona con el haz electrónico, se expulsan los electrones y el átomo queda en su estado excitado. Para regresar a su estado base, el espacio que ocupaba ese electrón queda libre, un electrón de una capa exterior, de mayor energía llena ese espacio, y la diferencia de energía genera un rayo X. Cada elemento cuenta con un espectro de emisión característico, con esto se permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material [53].

El análisis químico de un material es obtenido en microscopios electrónicos de barrido a través del sistema SEM-EDS, si éste cuenta con el detector que permite colocar y analizar los rayos X característicos que se producen al interaccionar el haz electrónico con la muestra.

Referencias bibliográficas del capítulo 1

- [1] K. Demeestere, J. Dewulf y H. Van Langenhove, «Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art.,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 37, nº 6, pp. 489-538, 2007.
- [2] A. Fujishima y K. Honda, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,» *nature*, vol. 238, nº 5358, pp. 37-38, 1972.
- [3] M. O. Abou-Helal y W. T. Seeber, «Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst,» *Applied Surface Science*, vol. 195, nº 4, pp. 53-62, 2002.
- [4] M. Y. Song, D. K. Kim y K. Y. Ihn, «Electrospun TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 15, nº 12, 2004.
- [5] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa y S. Yoshikawa, «Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers,» *ACS applied materials & interfaces*, vol. 1, nº 5, pp. 1140-1143, 2009.
- [6] B. Liu, K. Nakata, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, T. Murakami y A. Fujishima, «Mesoporous TiO₂ core-shell spheres composed of nanocrystals with exposed high-energy facets: facile synthesis and formation mechanism,» *Langmuir*, vol. 27, nº 13, pp. 8500-8508, 2011.
- [7] W. T. Kim, D. C. Park, W. H. Yang, C. H. Cho y W. Y. Choi, «Effects of Electrospinning Parameters on the Microstructure of PVP/TiO₂ Nanofibers,» *Nanomaterials*, vol. 11, nº 6, p. 1616, 2021.
- [8] C. d. I. Cuenca, «Primer informe. Controlaría social al programa de tratamientos de aguas residuales,» 2017.

- [9] C. P. Zambrano, «Hilos tóxicos: al desnudo. Exponiendo el papel de la industria textil en la contaminación de los ríos de México,» *Greenpeace International. Agua y territorio*, vol. 1, p. 117, 2012.
- [10] E. Pavas, «Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos,» *Revista Universidad EAFIT*, n° 127, pp. 59-64, 2002.
- [11] P. Enghag, *Encyclopedia of the elements*, Wiley-vch, 2004.
- [12] N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, U.K.: Butterworth-Heinemann, 2012.
- [13] X. Chen y S. S. Mao, «Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications,» *Chemical Reviews*, vol. 107, n° 7, p. 2891–2959, 2007.
- [14] S. M. Gupta y M. Tripathi, «A review of TiO₂ nanoparticles,» *Chinese Science Bulletin*, n° 56, 2011.
- [15] K. Nakata y A. Fujishima, «TiO₂ photocatalysis: Design and applications,» *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, n° 3, pp. 168-169, 2012.
- [16] J. Wang, A. K. Mishra, Q. Zhao y L. Huang, «Size effect on thermal stability of nanocrystalline anatase TiO₂,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 25, p. 255303, 2013.
- [17] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia y V. Swamy, «Materials science: The hardest known oxide,» *Nature*, vol. 410, n° 6829, p. 653, 2001.
- [18] A. Khataee y G. A. Mansoori, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials, Properties, Preparation and Applications*, World Scientific, 2011.
- [19] R. Janisch, P. Gopal y N. A. Spaldin, «Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - present status of the field,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, n° 27, p. R657, 2005.

- [20] W. Li, C. Ni, H. Lin, C. P. Huang y S. I. Shah, «Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles,» *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 11, pp. 6663-6668, 2004.
- [21] A. Fujishima, X. Zhang y D. A. Tryk, «TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,» *Surface science reports*, vol. 63, n° 12, pp. 515-582, 2008.
- [22] L. Momenzadeh, B. Moghtaderi, I. V. Belova y G. E. Murch, «Determination of the lattice thermal conductivity of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase by molecular dynamics simulation,» *Computational Condensed Matter*, vol. 17, p. e00342, 2018.
- [23] T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaima y D. Bahnemann, «Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities,» *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 12, n° 4, pp. 602-609, 2013.
- [24] D. Shi, «Nanotitanium Oxide as a Photocatalytic Material and its Application,» de *Nanomaterials and Devices*, William Andrew, Elsevier Inc, 2015, pp. 161-174.
- [25] D. T. Cromer y K. Herrington, «The structures of anatase and rutile,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, n° 18, pp. 4708-4709, 1955.
- [26] S. D. Mo y W. Y. Ching, «Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite.,» *Physical review B*, vol. 51, n° 19, p. 13023, 1995.
- [27] D. Sumanth Kumar, B. Jai Kumar y H. Mahesh, «Quantum Nanostructures (QDs): An Overview,» de *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Elsevier, 2018, pp. 59-88.
- [28] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha y L. Pereira, «Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures,» de *Metal Oxide Nanostructures*, Elsevier, 2019, pp. 21-57.

- [29] T. V. Gavrilovic, D. J. Jovanovic y M. D. Dramicanin, «Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials: From Micrometer to Nanometer Dimensions,» de *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier, 2018, pp. 55-81.
- [30] B. G. Rao, D. Mukherjee y B. M. Reddy, «Novel approaches for preparation of nanoparticles.,» de *Nanostructures for novel therapy*, 2017, pp. 1-36.
- [31] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*, USA: Imperial College Press, 2004.
- [32] C. Su, B. Y. Hong y C. M. Tseng, «Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide,» *Catalysis today*, vol. 96, pp. 119-126, 2004.
- [33] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko y C. J. O'Connor, «Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles,» *Chemical reviews*, vol. 104, nº 9, pp. 3893-3946, 2004.
- [34] W. Shi, S. Song y H. Zhang, «Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures,» *Chemical Society Reviews*, vol. 42, nº 13, pp. 5714-5743, 2013.
- [35] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha y S. Thomas, «Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites,» de *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 121-139.
- [36] F. Bensebaa, «Wet Production Methods,» *Interface Science and Technology*, vol. 19, pp. 85-146, 2013.
- [37] A. Ahmed Almetwally, M. El-Sakhawy, M. H. Elshakankery y M. H. Kasem, «Technology of Nano-Fibers: Production Techniques and Properties - Critical Review,» *Journal of the Textile Association*, vol. 78(1), pp. 5-14, 2017.
- [38] F. E. Ahmed, B. S. Lalia y R. Hashaikeh, «A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications,» *Desalination*, vol. 356, pp. 15-30, 2015.

- [39] L. M. Duque, L. Rodríguez y M. López, «Electrospinning: la era de las fibras,» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 14, nº 1, pp. 10-27, 2013.
- [40] D. R. Askeland y P. P. Phule, «Electronic Materials,» de *The science and engineering of materials*, California, Brooks/Cole, 2003, p. 751.
- [41] G. M. Mitchell, «Principles of Electrospinning,» de *Electrospinning Principles, Practice and Possibilities*, The Royal Society of Chemistry, 2015, p. 32.
- [42] A. Calzón Gutiérrez, *Desarrollo de un equipo de electrospinning para obtención de nanofibras alineadas de recombinaómeros tipo elastina*, 2016.
- [43] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki y S. Ramakrishna, «A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, p. 2223–2253, 2003.
- [44] Q. Wei, D. Tao y Y. Xu, «Nanofibers: principles and manufacture,» de *Functional Nanofibers and their Applications*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 3-21.
- [45] W. E. Teo y S. Ramakrishna, «A review on electrospinning design and nanofibre assemblies,» *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 89-106, 2006.
- [46] S. J. Gaskell, «Electrospray: Principles and Practice,» *Journal of mass spectrometry*, vol. 32, pp. 677-688, 1997.
- [47] E. Zolotoyabko, *Basic concepts of X-Ray Diffraction*, Wiley-VCH, 2014.
- [48] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1959.
- [49] A. Cassetta, *X-Ray Diffraction (XRD). Encyclopedia of Membranes*, Italy: Springer, 2015.
- [50] J. Carbajo, *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*, Madrid: Tesis doctoral, 2013.

- [51] M. Faraldos y C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [52] S. Ebnesajjad, «Surface and Material Characterization Techniques,» de *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, William Andrew, 2014, pp. 39-75.
- [53] G. A. Calete, *Tratamiento de la superficie del esmalte dental humano con pastas dentales para dientes sensibles, barnices de Flúor y su papel en la remineralización*, México: UNAM, 2015.
- [54] N. Gómez Cerezo, *Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂*, Tesis, 2013.

CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis de nanoestructuras de TiO₂

El procedimiento experimental utilizado en este trabajo para la obtención de nanoestructuras de TiO₂ incluye la combinación de las técnicas de electrospinning y sol-gel, método similar al reportado por Chuangchote y colaboradores [1]. En la Figura 2.1 se muestra el proceso de síntesis realizado.

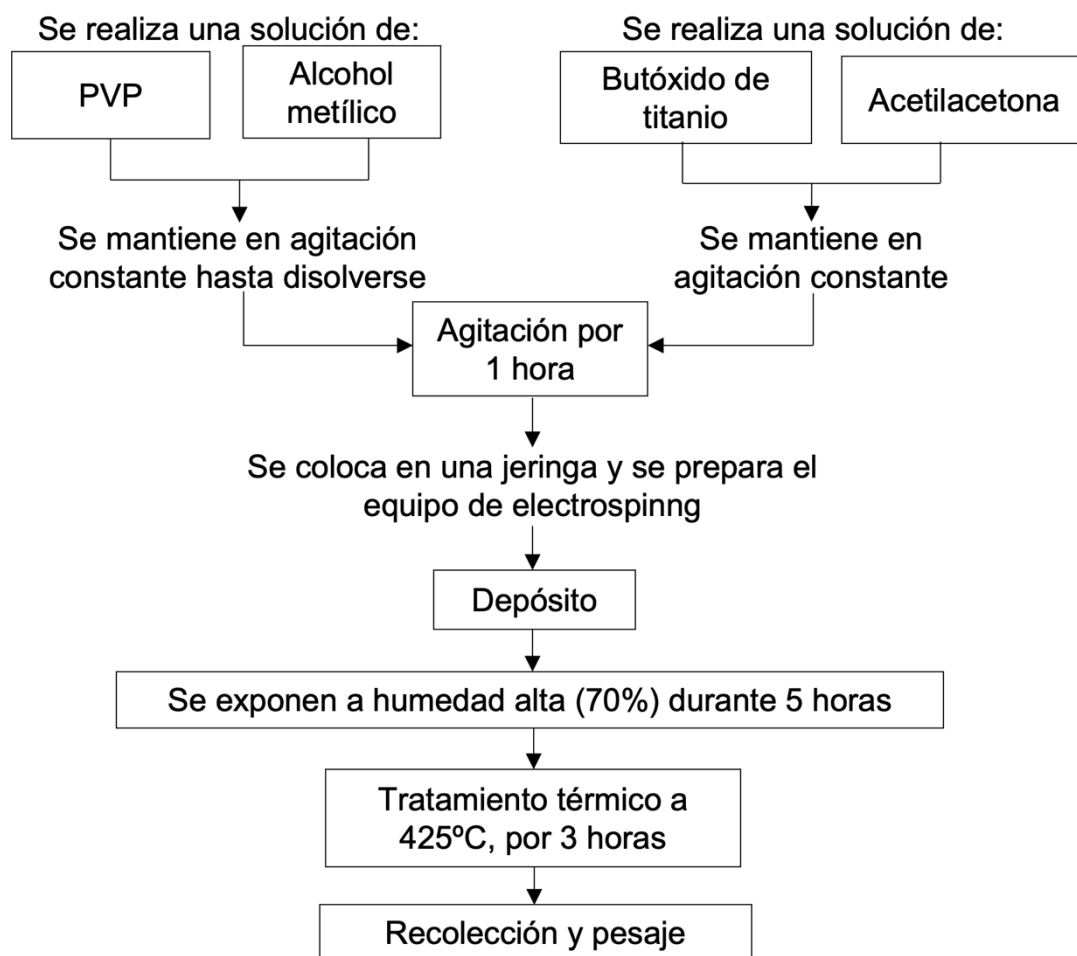


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de nanoestructuras de TiO₂.

2.1.1. Preparación de precursores

El proceso de síntesis se efectuó en el Laboratorio de Microfabricación y Diseño de Dispositivos Avanzados (LaMDDA) del Centro MICRONA de la Universidad Veracruzana (UV). Se realizaron cuatro disoluciones poliméricas con polivinilpirrolidona (PVP) de diferentes pesos moleculares: 1,300,000 g/mol, 360,000 g/mol, 40,000 g/mol y 10,000 g/mol. En todos los casos se utilizó la misma metodología en la preparación de los precursores. A continuación, se describe el proceso:

Se llevaron a cabo dos disoluciones, las cuales se le denominaron A y B. Para la disolución A, en una cámara de guantes a una humedad relativa baja (34%) se pesó 0.28 g de PVP ($M_w=1,300,000$ g/mol, Sigma-Aldrich) en un vial y en el mismo vial se añadieron 3.5 ml de alcohol metílico (MetOH, Sigma-Aldrich). La disolución se mantuvo en agitación constante hasta observar que el PVP se disuelve por completo en el MetOH. Para la disolución B, en un vial se agregaron 1.4 ml de butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$, Sigma-Aldrich) y 0.42 ml de acetilacetona (ACA, Sigma-Aldrich), y se mantuvo en agitación constante. Esta última disolución reacciona de manera exotérmica. Una vez que se obtienen disoluciones homogéneas, se procede a adicionar poco a poco la disolución B en la disolución A, y se deja en agitación constante (aproximadamente 600 rpm) durante 1 hora.

De la misma manera, se realizaron las demás disoluciones poliméricas, cambiando únicamente el peso molecular del polímero usado.

2.1.2. Electrospinning y electrospray

El equipo utilizado para realizar el depósito por electrospinning y electrospray fue un Fluidnatek LE-100 de la marca BioInicia, Figura 2.2, diseñado para trabajar de manera vertical, el cual se encuentra en Laboratorio de Nanoestructuras del Centro MICRONA de la UV. Las disoluciones poliméricas se cargaron en jeringas de plástico de 5 ml de volumen, marca NORM-JECT, a las que se le unió a un tubo capilar de acero inoxidable de diámetro interno de 0.9 mm, utilizada como boquilla.



Figura 2.2. Equipo Fluidnatek LE-100 Biolnacia, ubicado en el Laboratorio de Nanoestructuras del Centro MICRONA de la UV.

2.1.2.1. Condiciones óptimas de depósito

El cambio del peso molecular del PVP en las disoluciones genera propiedades diferentes en cada una de ellas, influyendo directamente en la morfología de los hilos o esferas formadas, por lo que las condiciones de trabajo que se aplican normalmente varían. En la Tabla 2.1 se presentan los parámetros con los que se trabajó.

Tabla 2.1. Condiciones de trabajo para las disoluciones poliméricas realizadas.

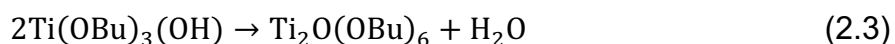
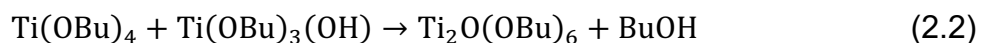
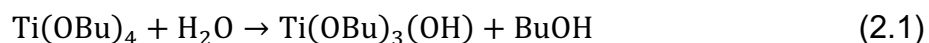
Peso molecular del PVP	Parámetro	Valor
1,300,000 g/mol	Distancia entre la boquilla y el colector	10 cm
	Flujo volumétrico	0.50 ml/hr
	Potencial eléctrico	16 kV
360,000 g/mol	Distancia entre la boquilla y el colector	10 cm
	Flujo volumétrico	0.65 ml/hr
	Potencial eléctrico	20 kV
40,000 g/mol	Distancia entre la boquilla y el colector	10 cm
	Flujo volumétrico	0.15 ml/hr
	Potencial eléctrico	16 kV
10,000 g/mol	Distancia entre la boquilla y el colector	10 cm
	Flujo volumétrico	0.15 ml/hr
	Potencial eléctrico	16 kV

Las condiciones fueron establecidas a partir de pruebas para comprobar que no existiera goteo, obstrucción en la boquilla por secado de la disolución, arcos eléctricos, etc, siendo estas las óptimas para cada experimento. El depósito se realizó durante 2 horas sobre sustratos de vidrios de tipo portaobjetos de la marca Corning con dimensiones de 75 x 25 mm, con un grosor de 1 mm.

2.1.2.2. Hidrólisis y condensación

Una vez terminado el depósito, y con el objetivo de permitir que las reacciones que ocurren en el proceso de sol-gel se completen, se dejaron expuestas durante 5 horas a condiciones ambientales intentando mantener una humedad relativa alta (aproximadamente de 70%). Se usó el ACA como inhibidor para ralentizar la hidrólisis y las reacciones de condensación provenientes de la rotura de fibras durante el depósito.

La hidrólisis (ec. 2.1) se origina cuando el agua de la humedad reacciona con el $Ti(OBu)_4$, posteriormente se genera la condensación, la cual se realiza en dos pasos: el primero en la deshidratación (ec. 2.2) y el segundo paso en la desalcoholización (ec. 2.3).



Finalmente, la reacción global queda:



En la Figura 2.3. se presenta el cambio de coloración que experimenta una muestra en función del tiempo debido a la reacción del sol.

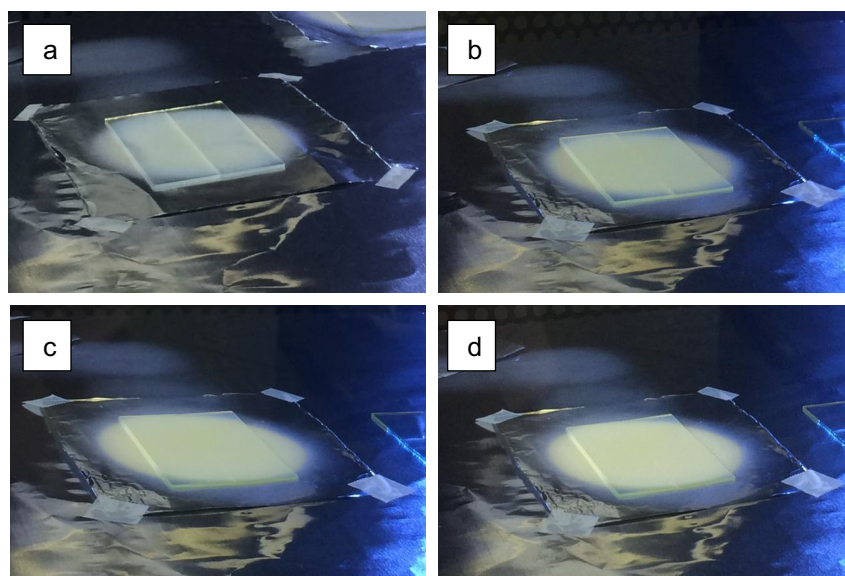


Figura 2.3. Muestra expuesta a humedad a diferentes tiempos, a) al momento de depositar, b) 30 minutos, c) una hora, y d) tres horas después.

2.1.3. Tratamiento térmico

Después de terminar las reacciones sol-gel, se procedió a calcinar las muestras. El tratamiento térmico se realizó en una mufla tubular marca Thermo Scientific modelo F21100, y la temperatura de calcinado fue de 425 °C (con una rampa de calentamiento de 15 °C/min) durante un periodo de 3 horas. Así se elimina el PVP y el BuOH generado en la síntesis.

2.2. Preparación y caracterización de las muestras para su análisis

2.2.1. Difracción de rayos X

El análisis de polvos de TiO_2 se realizó en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance localizado en Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física de la UNAM. Las muestras fueron trituradas en un mortero de ágata y tamizadas con mallas de 80, 120 y 325 mesh, respectivamente. El difractómetro trabajó con una radiación monocromática de cobre ($K_\alpha = 0.154 \text{ nm}$) a 35 kV y 25 mA en configuración Bragg-Brentano. Se tomaron difractogramas en un intervalo de 2θ desde los 4° a 110° , con una velocidad de barrido de $0.019^\circ/\text{seg}$ y una velocidad de 36 segundos por paso. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la ficha PDF-021-1272 (anatasa).

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido y composición química

Los polvos de TiO_2 fueron observados utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7800F, Figura 2.4, que tiene acoplado un detector de energía dispersada de rayos X (EDS) marca Oxford Instruments modelo X-Max ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM. Una pequeña cantidad de cada polvo (sin ningún tratamiento adicional posterior al calcinado) fue adherido con cinta de carbono al portamuestras. Se obtuvieron imágenes de las muestras a diferentes ampliaciones usando la señal de electrones secundarios y la señal de electrones retrodispersados a un voltaje de aceleración de 10 kV para observar su morfología. El análisis de composición química se realizó midiendo los espectros de EDS y las imágenes de EDS (mapeos químicos). Estas medidas se hicieron a ampliaciones de 40,000x con un voltaje de aceleración del haz de 10 kV.

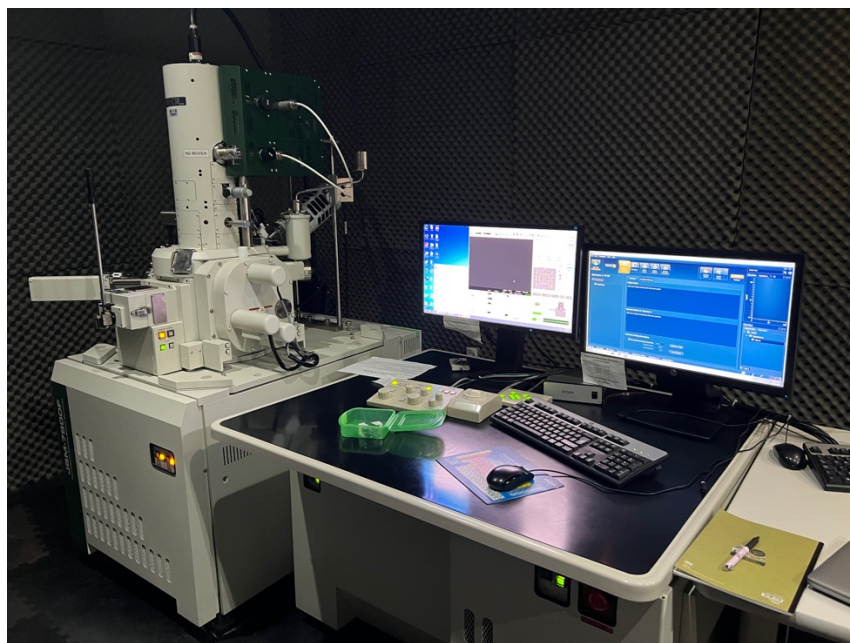


Figura 2.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización de los polvos también se realizó en el microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo 2010F, Figura 2.5, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM. Para observar las muestras por TEM, los polvos fueron colocados en rejillas de cobre para microscopía de 300 mesh recubiertos con una película delgada plástica de colodión recubierta con carbón amorfo para darle estabilidad ante la interacción con el haz electrónico. Una vez depositado el material se procedió nuevamente a evaporar carbón amorfo durante medio segundo para reducir el daño por radiación electrónica de las muestras. Finalmente se realizó una limpieza por plasma durante 30 segundos para eliminar residuos que pudiera contener la muestra.

Las observaciones se realizaron con las técnicas de imagen de campo claro, campo oscuro, patrones de difracción de área selecta, e imágenes de TEM de alta

redisolución (HRTEM), obteniendo así información sobre la orientación, disposición de átomos y fases presentes en el área examinada.

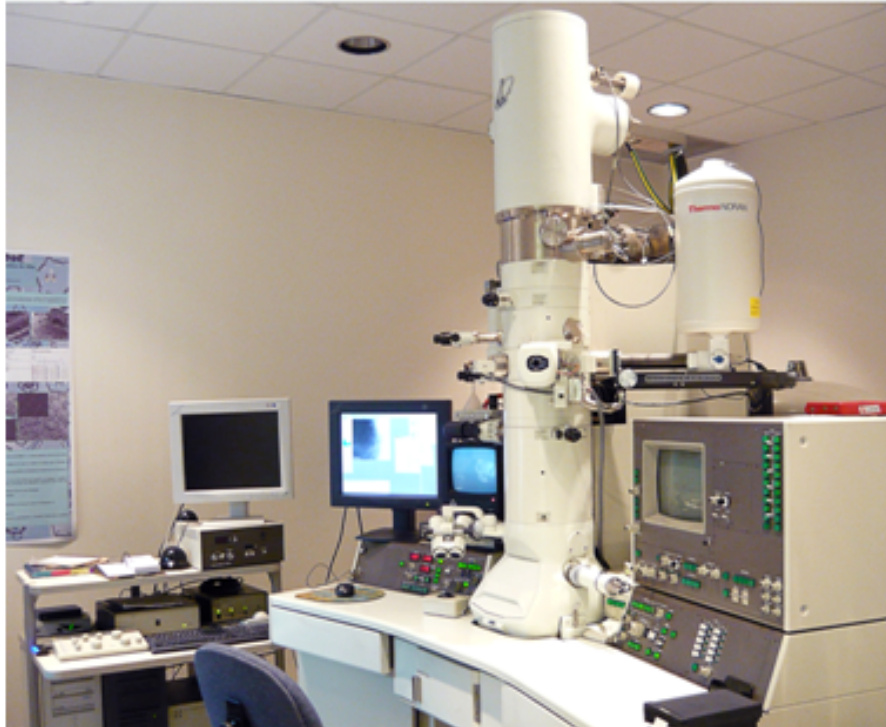


Figura 2.5. Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010F, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM.

Referencias Bibliográficas del capítulo 2

- [1] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa y S. Yoshikawa, «Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers,» *ACS applied materials & interfaces*, vol. 1, nº 5, pp. 1140-1143, 2009.
- [2] E. Zolotoyabko, *Basic concepts of X-Ray Diffraction*, Wiley-VCH, 2014.
- [3] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1959.
- [4] A. Cassetta, *X-Ray Diffraction (XRD). Encyclopedia of Membranes*, Italy: Springer, 2015.
- [5] J. Carbajo, *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*, Madrid: Tesis doctoral, 2013.
- [6] M. Faraldos y C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [7] N. Gómez Cerezo, *Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂*, Tesis, 2013.
- [8] S. Ebnesajjad, «Surface and Material Characterization Techniques,» de *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, William Andrew, 2014, pp. 39-75.

CAPÍTULO 3. Resultados

En la Figura 3.1 se presenta las imágenes de microscopía óptica y de microscopía electrónica de barrido (SEM) representativas de las muestras tal y como se obtienen. En el caso de la imagen de microscopía óptica, obsérvese el color característico del dióxido de titanio. En la Figura 3.1c se presenta una ampliificación de la imagen de la Figura 3.1a, y en donde se observa una estructura “esponjosa”.

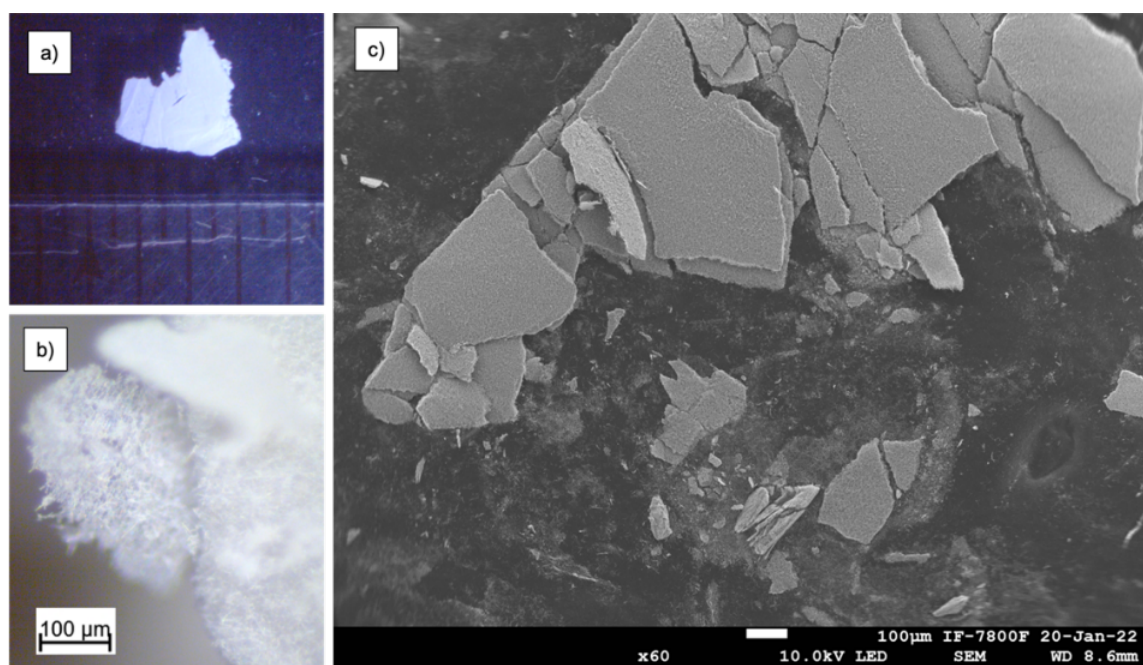


Figura 3.1. Imágenes de microscopía óptica (a y b) y de SEM (c) de la muestra de TiO_2 tal y como se obtiene después de sintetizarla con PVP de peso molecular de 360,000 g/mol.

El procedimiento experimental que se siguió en este trabajo de tesis nos generó principalmente dos tipos de morfologías: esferas y fibras. Este cambio de

morfología se debe a la variación del peso molecular del polímero empleado en la síntesis del material.

En este capítulo se muestran los resultados de las caracterizaciones de estas estructuras. El capítulo se divide en dos secciones; en la primera sección se presentan las características estructurales, morfológicas y de composición química de las muestras de TiO_2 con morfología esférica, mientras que, en la segunda sección, se presentan características de las muestras de TiO_2 con morfología de fibras.

3.1. Partículas con morfología esferoidal

3.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 3.2, se presentan los difractogramas de rayos X (XRD) obtenidos del material de TiO_2 conformado por las esferas y que fueron sintetizadas con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol y 40,000 g/mol. La identificación de los planos asociados a los picos de la fase correspondiente se realizó con la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standard, con la ficha JCPDS No. 21-1272 (anatasa).

En el caso del TiO_2 , la estructura cristalina nuclea con el tratamiento térmico que se le aplique a la muestra. La temperatura de calcinado a la que se trabajó fue con el fin de obtener TiO_2 en su fase anatasa, como se encuentra reportado en la literatura [1].

En la Figura 3.2 se señalan las reflexiones más notables del cristal, marcados con sus ángulos y sus índices de Miller con picos a valores de 2θ en 25.23° (101), 36.86° (103), 37.72° (004), 38.46° (112), 47.89° (200), 53.77° (105), 54.89° (211), 62.51° (204).

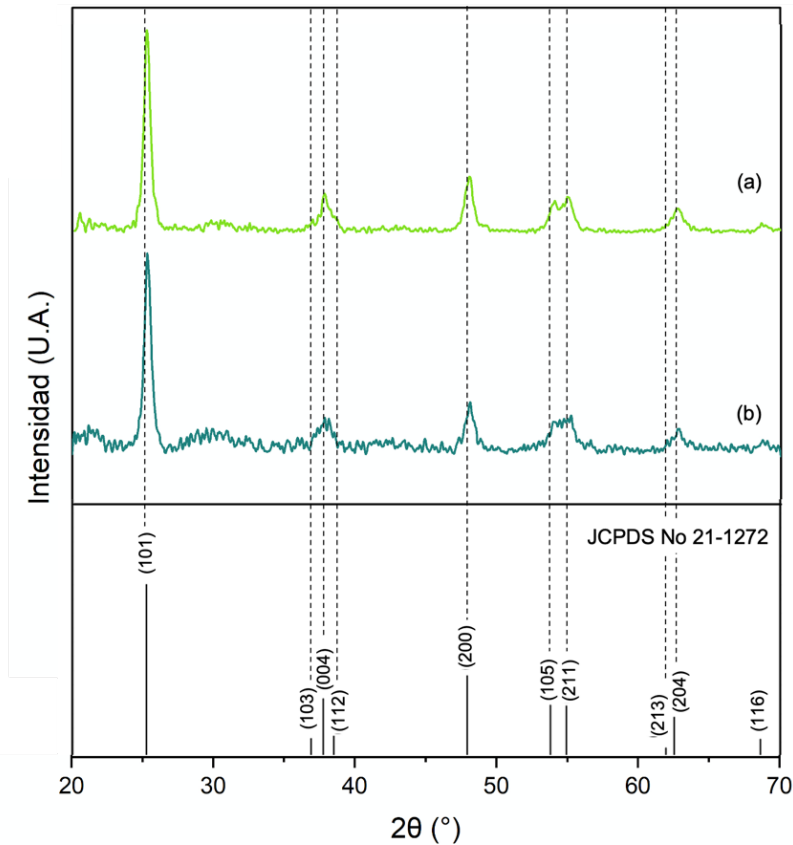


Figura 3.2. Difractograma de difracción de Rayos X normalizados de las esferas de TiO₂ sintetizadas con PVP de peso molecular de a) 10,000 g/mol y b) 40,000 g/mol. Las líneas de referencias corresponden a la tarjeta JCPDS No. 21-1272 (anatasa).

A partir de los difractogramas, y con ayuda de la ecuación de Scherrer [2], se calculó el tamaño del cristalito de las muestras. La ecuación de Scherrer se define como:

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM(\cos(\theta))} \quad (3.1)$$

donde D representa el tamaño del cristalito en nm, k es la constante de forma del cristal (k=1), λ es la longitud de onda de la radiación usada, FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y θ es la posición del pico de difracción. Los valores de anchura media y posición del pico se obtuvieron con

ayuda del software OriginPro 2022, haciendo un ajuste de los picos principales a una curva Lorentziana. Los resultados del tamaño del cristalito cuantificado se observan en la Tabla 3.1 tomando la cara cristalina (101) como la posición del pico de difracción. Por lo tanto, se observa que el aumentar el peso molecular del polímero empleado en la síntesis se incrementa el tamaño del cristalito en las esferas.

Tabla 3.1. Tamaño del cristalito de las esferas de TiO₂ obtenidas.

Muestra de TiO ₂ con PVP	Tamaño del cristalito (nm)
10,000 g/mol	12.68
40,000 g/mol	12.92

Es necesario comentar aquí que para hacer la medida del tamaño del grano de manera más precisa hay que considerar la contribución del equipo [3]. Esto produce un ensanchamiento de los picos de difracción conocido como el ancho instrumental, el cual es el ensanchamiento intrínseco debido al instrumento, y que presentan todos los picos de difracción. Para calcularlo se realiza una medida de difracción en las mismas condiciones que la muestra usando un material patrón, el cual puede ser LaB₆ o Al₃O₃, cuyo tamaño de grano supere los 200 nm [3], y después se calcula el ancho del material y se resta la contribución instrumental. Por lo tanto, si no se realiza de esta manera, la medida de tamaño de grano de la muestra será más grande.

Esto, por lo tanto, se trata de la realización de la calibración del equipo de difracción de rayos X. Desafortunadamente, no se hizo esta medición en el presente trabajo. Sin embargo, se considera que lo que se está presentando en este trabajo de tesis sobre el tamaño de grano se realizó bajo las mismas condiciones y con el mismo equipo, por lo tanto, las medidas del tamaño del grano contienen todos el mismo "error" de medición. De esta manera se considera que la comparación que se hace entre ellos es relativa pero de cierta manera real de las diferencias o igualdades que se puedan dar.

3.1.2. Microscopía electrónica de barrido y EDS

En la Figura 3.3 se presenta las imágenes de SEM obtenidas por electrones secundarios y retrodispersados, y se observa que existe una distribución de tamaño homogénea. Esta distribución cambia ligeramente al modificar el peso molecular del polímero en la síntesis. En la Figura 3.4a se observa que para las estructuras sintetizadas con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol, los tamaños de las esferas oscilan entre 243.27 ± 76.15 nm, mientras que para las estructuras sintetizadas con el PVP de peso molecular de 40,000 g/mol (Figura 3.4b), los tamaños de las esferas se encuentran entre 381.76 ± 99.82 nm. Por lo tanto, las esferas de TiO_2 tienen tamaños de entre 200 y 400 nm conformadas por el conglomerado de cristalitos de entre 12 y 13 nm.

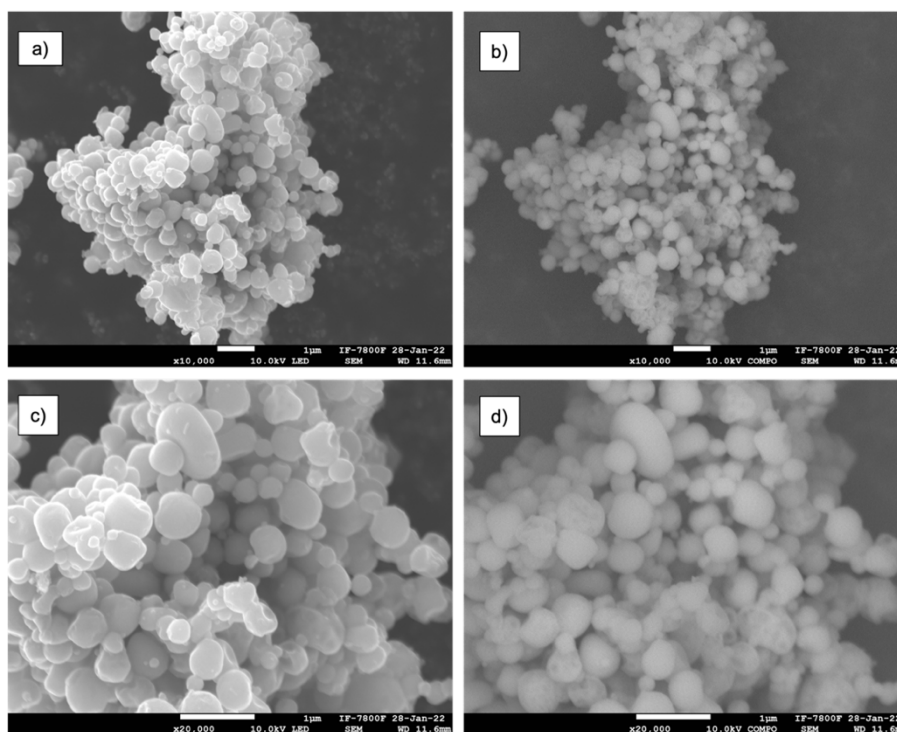


Figura 3.3. Micrografías SEM de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol a 10,000x con a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados, y a 20,000x con c) electrones secundarios y d) electrones retrodispersados.

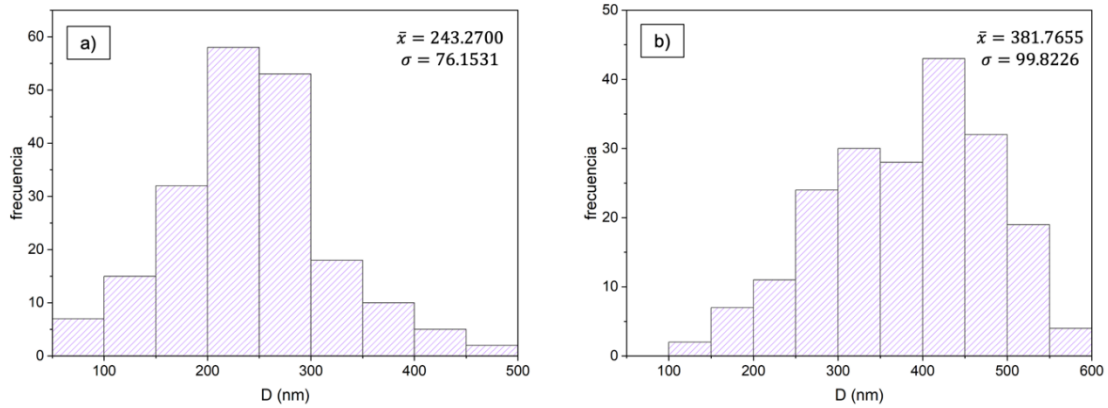


Figura 3.4. Distribución de tamaño de las estructuras esféricas de TiO₂ sintetizada con PVP de peso molecular de a) 10,000 g/mol, y b) 40,000 g/mol.

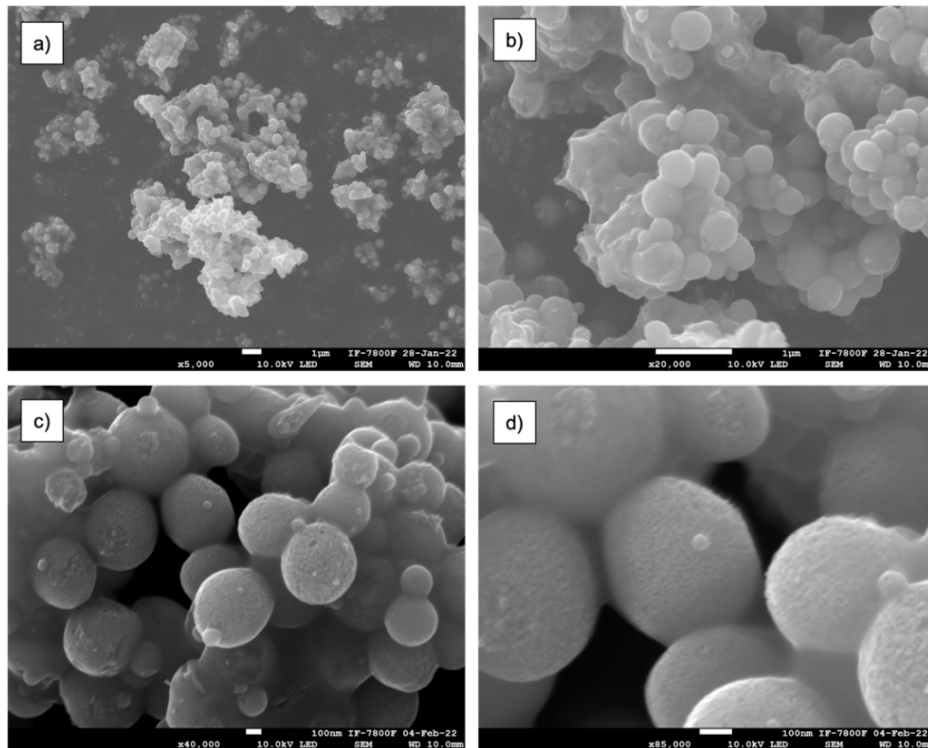


Figura 3.5. Micrografías SEM de electrones secundarios de las esferas obtenidas en la muestra de TiO₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 40,000 g/mol a diferentes ampliaciones a) 5,000x, b) 20,000x, c) 40,000x, y d) 85,000x.

La Figura 3.5 presenta las imágenes de SEM a mayor amplificación, y en las Figura 3.5 c y d es posible observar la textura granular en la superficie de las esferas. Esto confirma que cada esfera está constituida de granos más pequeños (los cristalitos). En la Figura 3.6 se presentan las imágenes de las esferas en amplificaciones de 85,000x y 150,000x. En estas imágenes se demuestra que el tamaño de los cristalitos que conforman las esferas es del orden de 12 nm aproximadamente, lo cual es comparable con el tamaño del cristalito estimado con la ecuación de Scherrer. Es importante notar en la Figura 3.6d que la imagen de SEM de electrones retrodispersados no indican un cambio en la composición química, tal como se confirma con el análisis EDS.

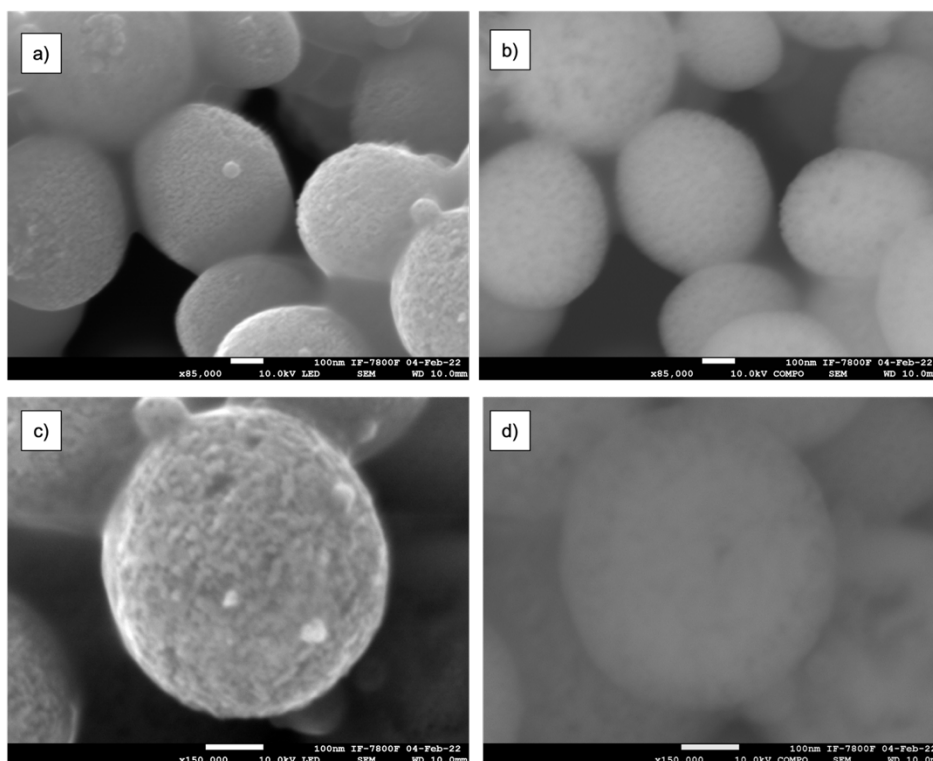


Figura 3.6. Micrográficas SEM de las esferas obtenidas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 40,000 g/mol. a) electrones secundarios a 85,000x, b) electrones retrodispersados a 85,000x, c) electrones secundarios y a 150,000x, y d) electrones retrodispersados a 150,000x.

La Figura 3.7 presenta el análisis por EDS de las esferas de TiO₂. El espectro de EDS está constituido por las líneas características de rayos X del titanio, oxígeno y carbono. La señal de carbono, considerando que no hay presencia de residuos de compuestos orgánicos provenientes de los precursores utilizados, proviene de la cinta doble cara de carbono que se usó en la preparación de la muestra para fijar el polvo al portamuestra. El porcentaje en peso atómica obtenido (%at) se muestra en la Tabla 3.2 junto con los valores de éste reportados en la literatura.

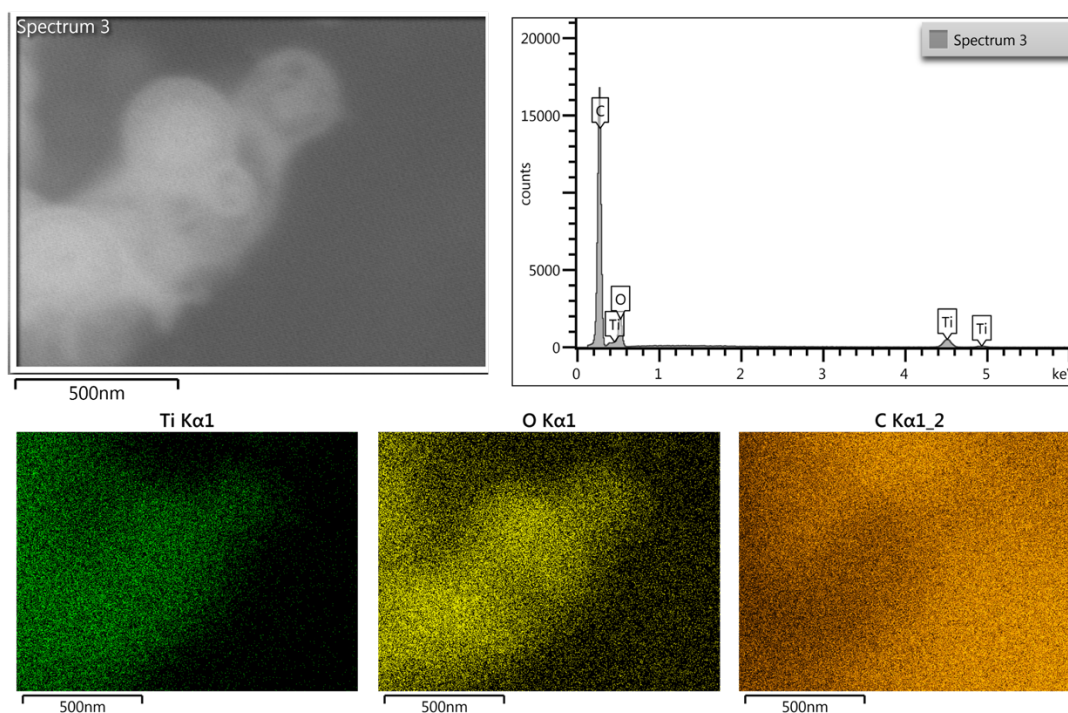


Figura 3.7. Imagen de SEM de electrones secundarios, espectro de EDS y mapeos químicos de las esferas observadas en la muestra de TiO₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol.

Tabla 3.2. Valores de EDS en porcentaje atómico (%at) del TiO₂ reportados en la literatura [3] y obtenidos experimentalmente.

Reportada			Experimental		
% Ti	% O	Relación atómica	%Ti	%O	Relación atómica
33.33	66.67	1:2	23.44	76.55	1:3.26

El análisis de EDS realizado a mayor amplificación se presenta en la Figura 3.8. Nótese que ningún otro elemento adicional a los observados en la figura se registra en las esferas; las esferas son de TiO_2 . De esta forma se confirma sin ambigüedad los resultados obtenidos por DRX: la composición química de las esferas es TiO_2 (anatasa).

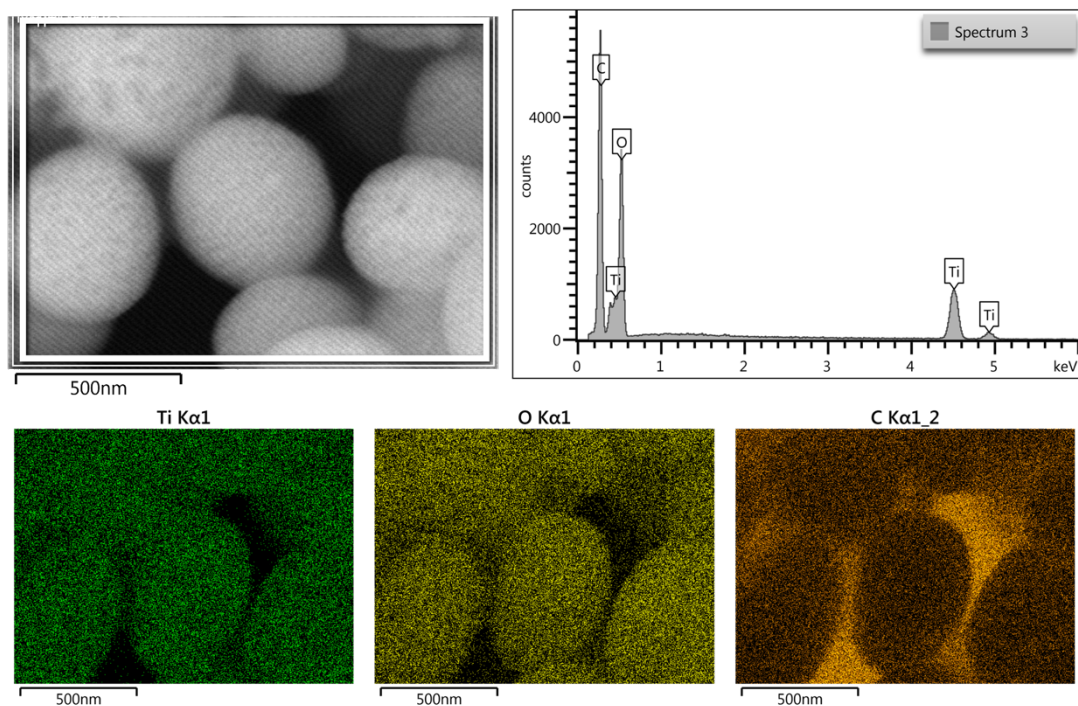


Figura 3.8. Imagen de SEM de electrones secundarios a mayor amplificación, espectro de EDS y mapeos químicos de las esferas observadas en de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 40,000 g/mol.

Tabla 3.3. Valores de EDS en porcentaje atómico (%at) del TiO_2 reportados en la literatura [3] y obtenidos experimentalmente.

Reportada			Experimental		
% Ti	% O	Relación atómica	%Ti	%O	Relación atómica
33.33	66.67	1:2	24.73	75.26	1:3.04

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 3.9 presenta las imágenes de TEM de campo claro y el patrón de difracción de electrones de área selecta, de las esferas observadas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. En las imágenes de TEM, se puede ver que existen residuos seguramente por la preparación de la muestra. La indexación de los patrones de difracción corresponde al dióxido de titanio en su fase anatasa. En las imágenes de TEM también se observa que las muestras esféricas están constituidas de pequeñas partículas de aproximadamente 10 nm (Figura 3.9 y Figura 3.10).

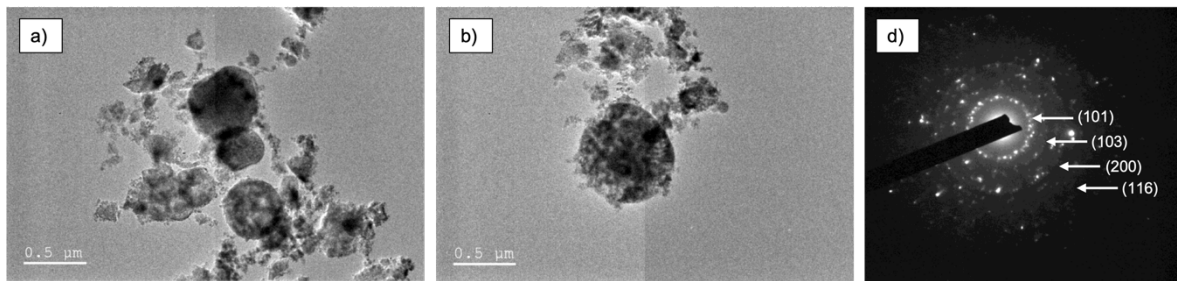


Figura 3.9. Imágenes de TEM de campo claro de las esferas observadas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. c) Patrón de difracción de área selecta.

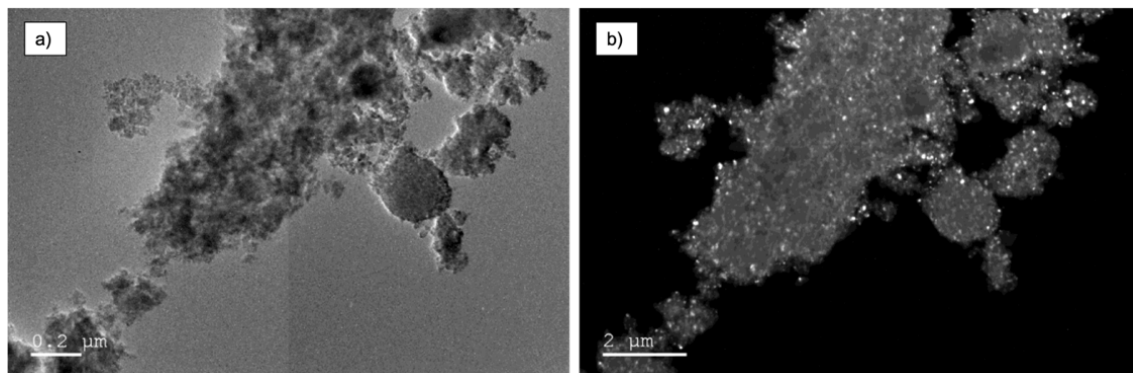


Figura 3.10. Micrografías TEM de las esferas y del material de residuo de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol analizadas con a) campo claro, y b) campo oscuro.

En las Figura 3.11 y Figura 3.12 se presentan las imágenes de TEM en campo claro y campo oscuro de las esferas. Obsérvese las partículas de tamaño nanométrico, principalmente en su orilla. Estas partículas fueron analizadas con más detalle por TEM en el modo de alta resolución (HRTEM) (Figura 3.12d).

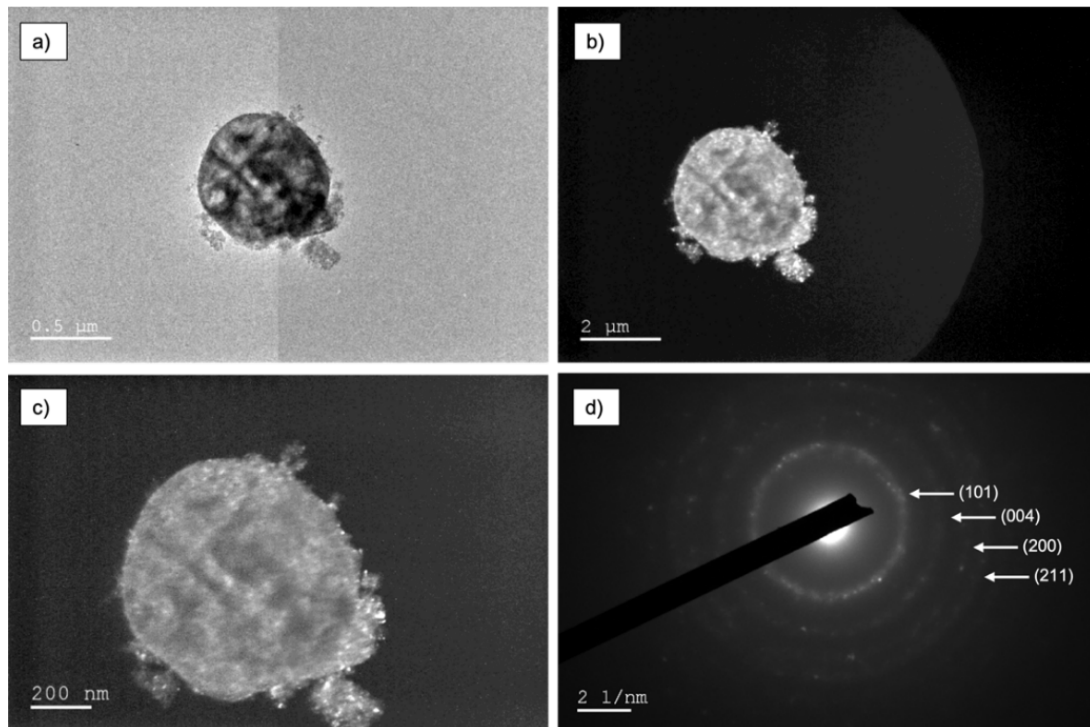


Figura 3.11. Imágenes de TEM de una de las esferas de la muestra de TiO₂ sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. a) imagen de campo claro, b) y c) imágenes de campo oscuro, y d) SAED.

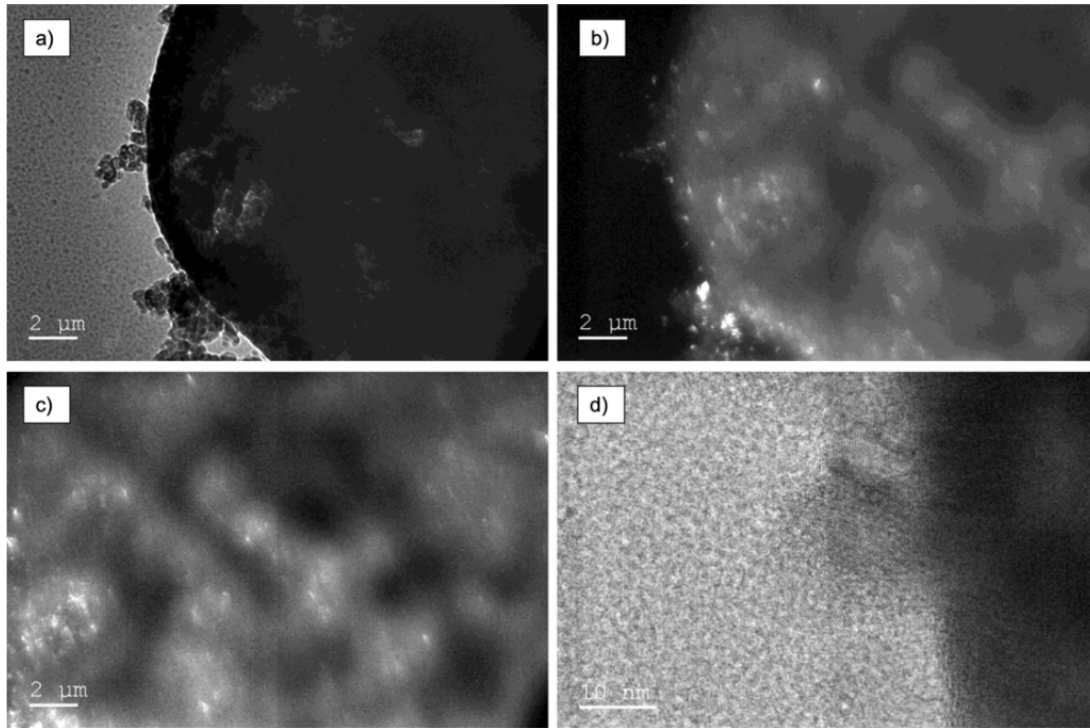


Figura 3.12. Imágenes de TEM de una de las esferas observadas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. a) imagen de campo claro, b) y c) imágenes de campo oscuro, y d) Imagen de TEM en alta resolución (HRTEM).

Las imágenes de HRTEM de las partículas observadas en la Figura 3.13 fueron analizadas digitalmente con ayuda del software DigitalMicrograph. En este caso se realizó el procesamiento de imágenes y se obtuvieron las distancias interplanares correspondientes a las líneas (planos) observadas en las imágenes. De esta manera se identificaron los planos cristalinos presentados en la Figura 3.13. Aquí se seleccionó un área de aproximadamente 4 nm y se le obtuvo su transformada de Fourier, posteriormente se aplica una máscara para simular la apertura del objetivo anular. La transformación inversa de Fourier da como resultado las periodicidades presentadas en la Figura 3.13. Todas las periodicidades observadas corresponden al plano (101) de la fase anatasa.

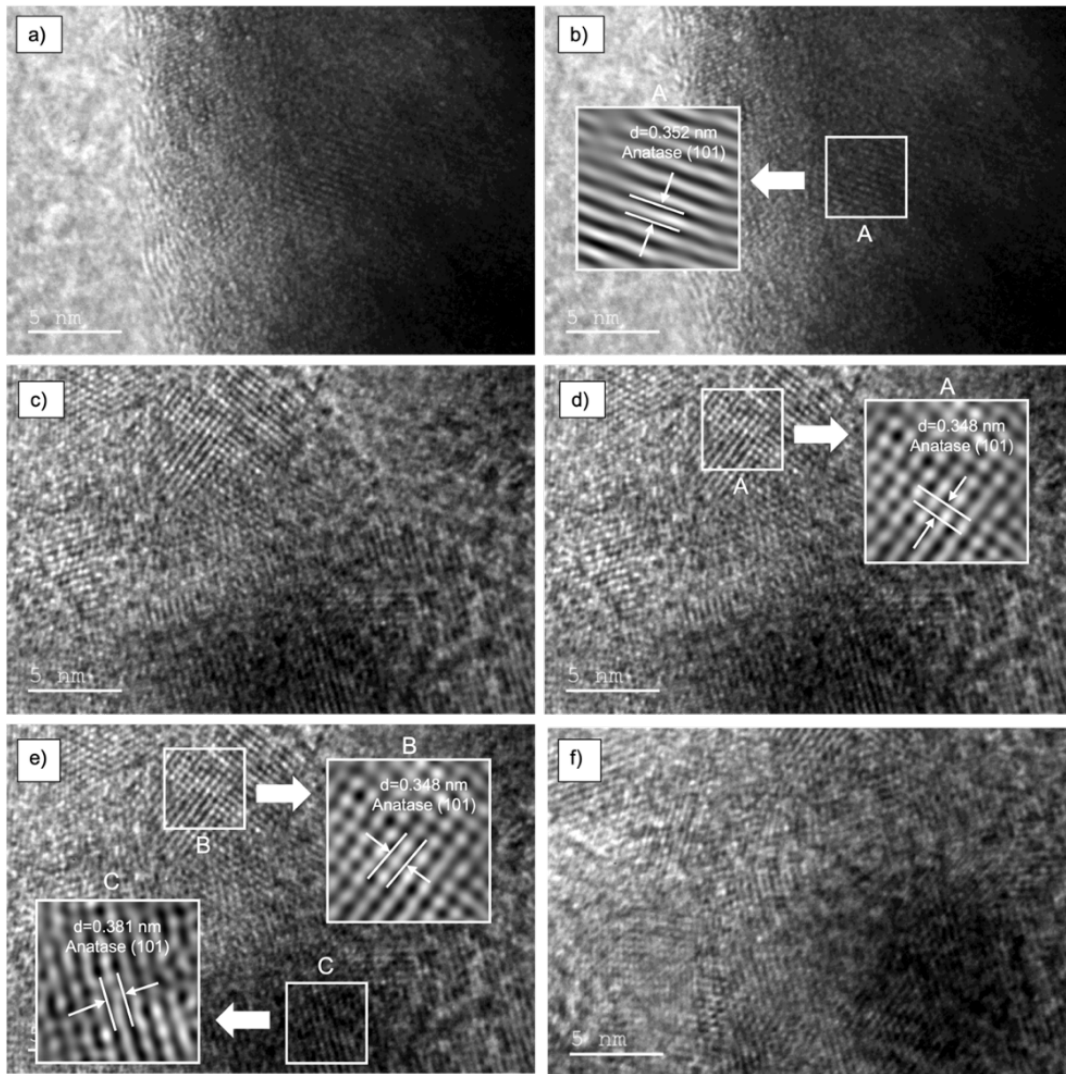


Figura 3.13. Imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) de las partículas observadas en las orillas de las esferas de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol. Las imágenes de los recuadros presentados en b), d) y e) son imágenes procesadas.

3.2. Partículas con morfología fibrilar

3.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X obtenidos de las fibras de TiO_2 se muestran en la Figura 3.14. De la misma manera que para el análisis de las esferas, estos difractogramas fueron identificados e indexados con la ficha JCPDS 021-1272 (anatasa). En la Figura 3.14 se presentan los ángulos y sus correspondientes índices de Miller de los picos con valores de 2θ alrededor de 25.23° (101), 36.86° (103), 37.72° (004), 38.46° (112), 47.89° (200), 53.77° (105), 54.89° (211), 62.51° (204).

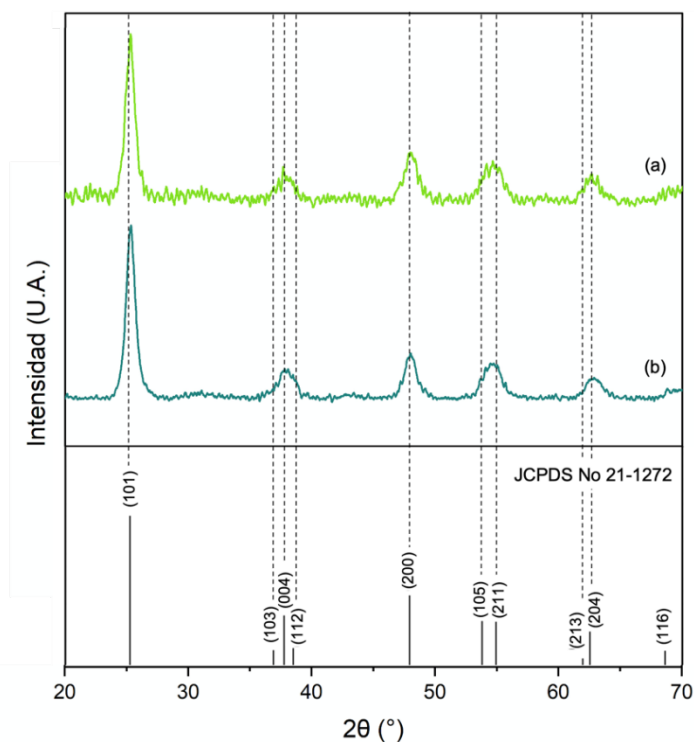


Figura 3.14. Difractogramas de difracción de rayos X normalizados de las fibras de la muestra de TiO_2 sintetizadas con PVP de peso molecular de a) 360,000 g/mol y b) 1,300,000 g/mol. Líneas de referencias corresponden a la tarjeta JCPDS No. 21-1272 (anatasa).

Siguiendo con la metodología utilizada para el análisis de las muestras de TiO_2 con morfología de esferas, se cuantificó el tamaño del cristalito con ayuda de la ecuación de Scherrer. Los resultados del tamaño del cristalito se presentan en la Tabla 3.4, tomando el plano cristalino (101) como la posición del pico de difracción.

Tabla 3.4. Tamaño del cristalito de las fibras de TiO_2 obtenidas.

Muestra de TiO_2 con PVP	Tamaño del cristalito (nm)
360,000 g/mol	12.97
1,300,000 g/mol	14.83

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido y EDS

En la Figura 3.15 se observa la morfología de las fibras observadas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. En este caso la muestra se colocó en la sección transversal para obtener una imagen en 3D de estas fibras.

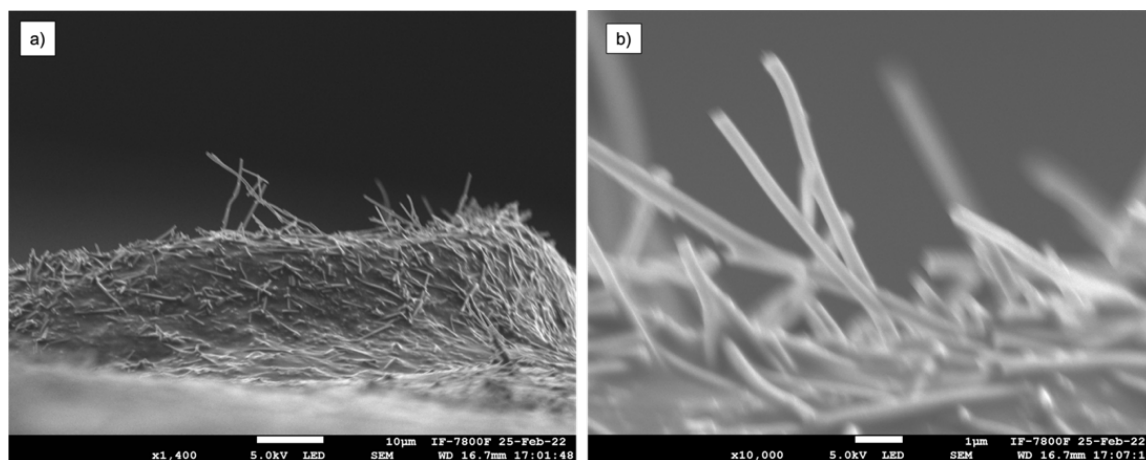


Figura 3.15. Imágenes de SEM tomadas con una rotación de 90° para obtener la imagen en sección transversal de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol a una amplificación de a) 1,000x, y b) 10,000x.

La Figura 3.16 presenta imágenes de SEM a diferentes ampliaciones de las fibras observadas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. La Figura 3.17 indica que los diámetros de las fibras oscilan entre los 200.19 ± 69.40 nm para el caso de las estructuras sintetizadas con PVP de peso molecular de 360,000 g/mol, y de $258.70 \text{ nm} \pm 58.45$ nm para las estructuras sintetizadas con el PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. Cabe mencionar que las fibras son muy largas, alcanzando longitudes de milímetros, lo que abarca más del área de la imagen de SEM.

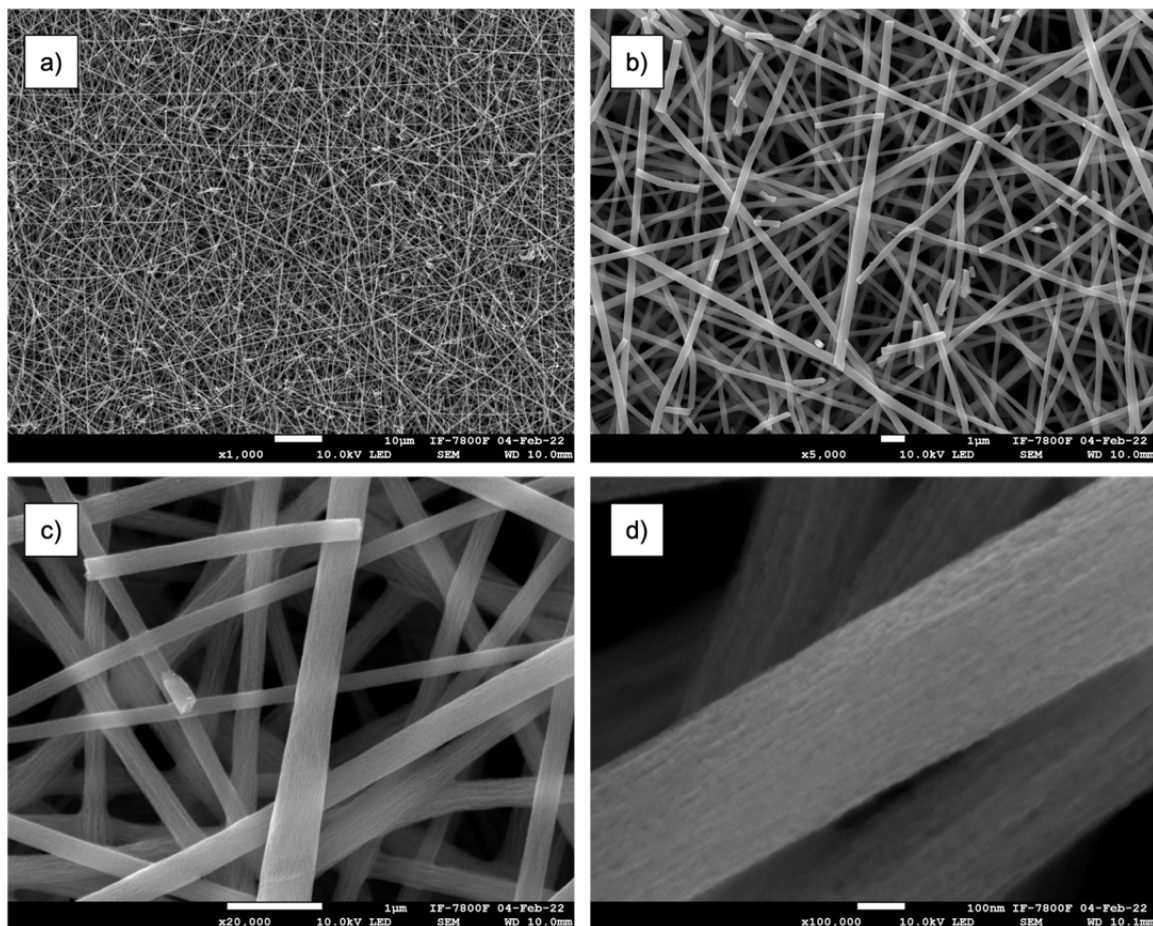


Figura 3.16. Imágenes de SEM de las fibras observadas en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol a diferentes ampliaciones a) 1,000x, b) 5,000x, c) 20,000x, y d) 100,000x.

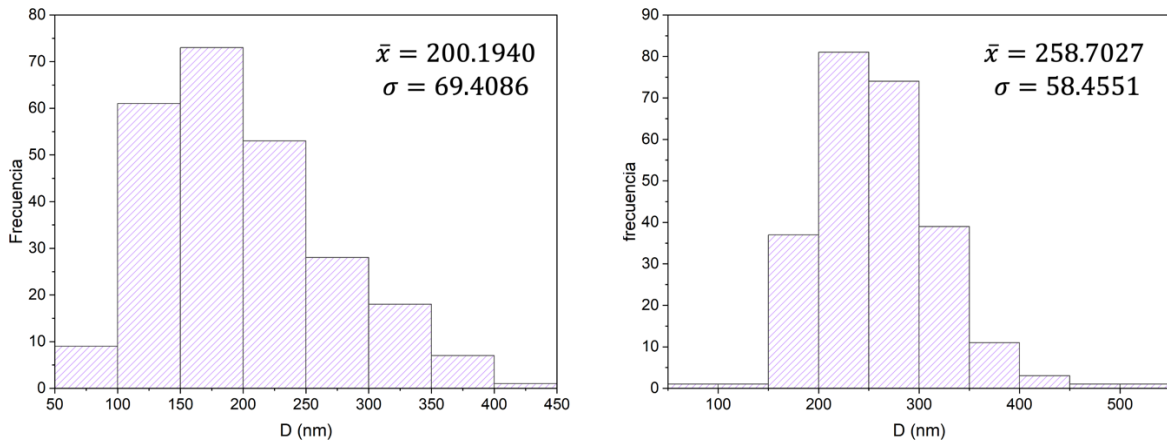


Figura 3.17. Distribución de tamaño del diámetro de las fibras observadas en las muestras de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de a) 360,000 g/mol, y b) 1,300,000 g/mol.

La Figura 3.18 presenta las imágenes SEM de las fibras a mayor amplificación. Aquí se observa que, al igual que en el caso de las esferas, la superficie de las fibras presenta un contraste de líneas paralelas al eje mayor. Es decir, la superficie de las fibras presenta cierta morfología la cual está constituida de pequeñas “sub-fibras” cuyas secciones transversales están alrededor de 10 nm aproximadamente. Otro punto importante de notar es que las fibras son completamente sólidas, i.e. no están “huecas”, como se ve en la Figura 3.18c. Además, las imágenes de electrones retrodispersados (Figura 3.18d) indicaron que, al igual que en el caso de las esferas, no hay ningún cambio aparente en la composición química de las fibras.

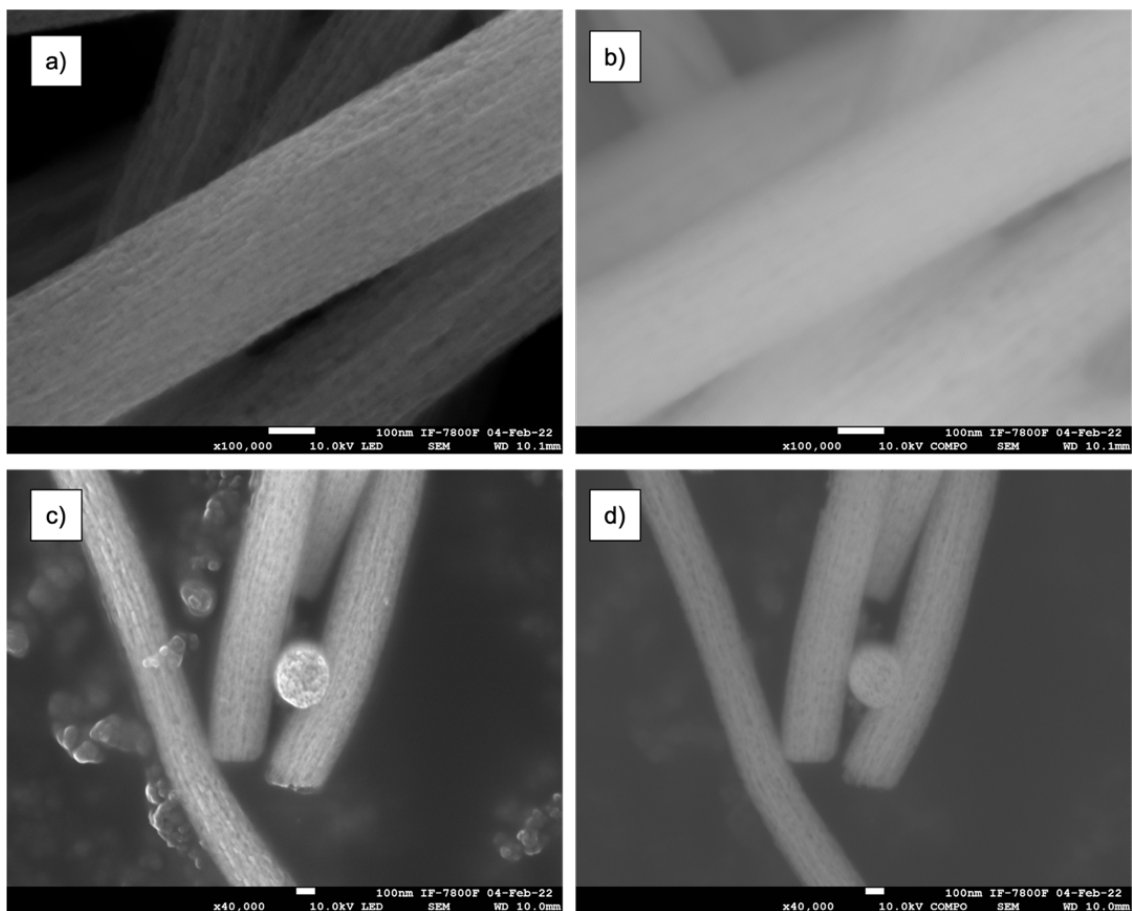


Figura 3.18. Micrografías SEM de la de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol a 100,000x con a) electrones secundarios, b) electrones retrodispersados, y a 40,000x con c) electrones secundarios, y d) electrones retrodispersados.

La composición química de las fibras se presenta en la Figura 3.19 y en la Tabla 3.5. Por lo tanto, las fibras, al igual que las esferas, están compuestas de titanio y oxígeno, tal como lo indicó el patrón de difracción de rayos X. Haciendo el cálculo de la composición se obtiene una relación atómica de 1:1.8, que se aproxima a la relación 1:2 del TiO_2 reportado en la literatura [4]. En las Figura 3.19 y Figura 3.20 se presentan los mapeos químicos de las fibras. Estos mapeos indican que el oxígeno y el titanio están distribuidos homogéneamente en las fibras. El carbono registrado proviene de la cinta de carbono que se utilizó para la preparación de las muestras.

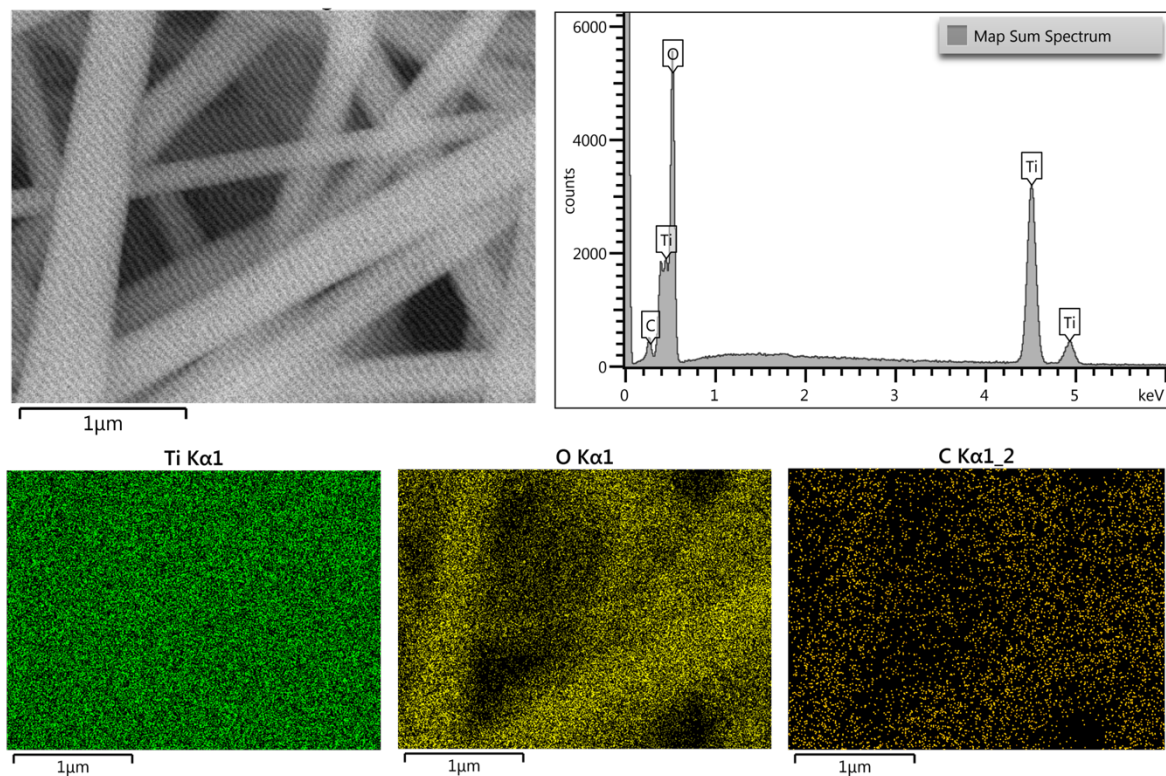


Figura 3.19. Espectro de EDS representativo de las fibras de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol y sus correspondientes mapeos químicos.

Tabla 3.5. Valores en peso atómico (%at) de las fibras de TiO_2 reportados en la literatura [3] y obtenidos experimentalmente.

Reportada			Experimental		
% Ti	% O	Relación atómica	%Ti	%O	Relación atómica
33.33	66.67	1:2	35.71	64.28	1:1.8
			22.90	77.01	1:3.36

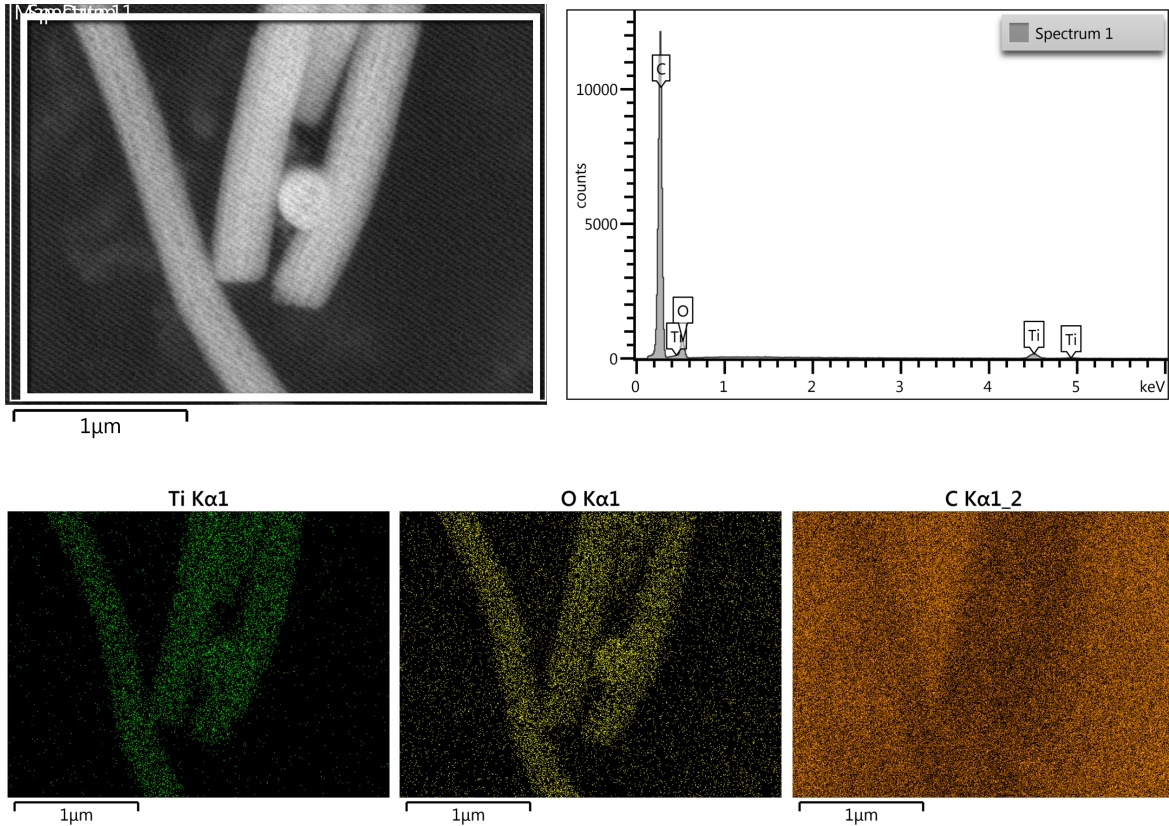


Figura 3.20. Espectro de EDS representativo de las fibras de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol y sus correspondientes mapeos químicos.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 3.21 presenta las imágenes de TEM en campo claro y en campo oscuro de un segmento de una fibra. En estas imágenes se observa que la fibra tiene un espesor de alrededor de 270 nm. La indexación del SAED presentado en la Figura 3.21c indica que el material de la fibra corresponde al TiO_2 fase anatasa. Nótese el contraste de líneas paralelas al eje mayor de las fibras. Estas corresponden, como comentamos anteriormente, a la estructura de “sub-fibras” que se encuentran en la superficie de las fibras, y las cuales tienen secciones transversales de alrededor de 10 nm aproximadamente.

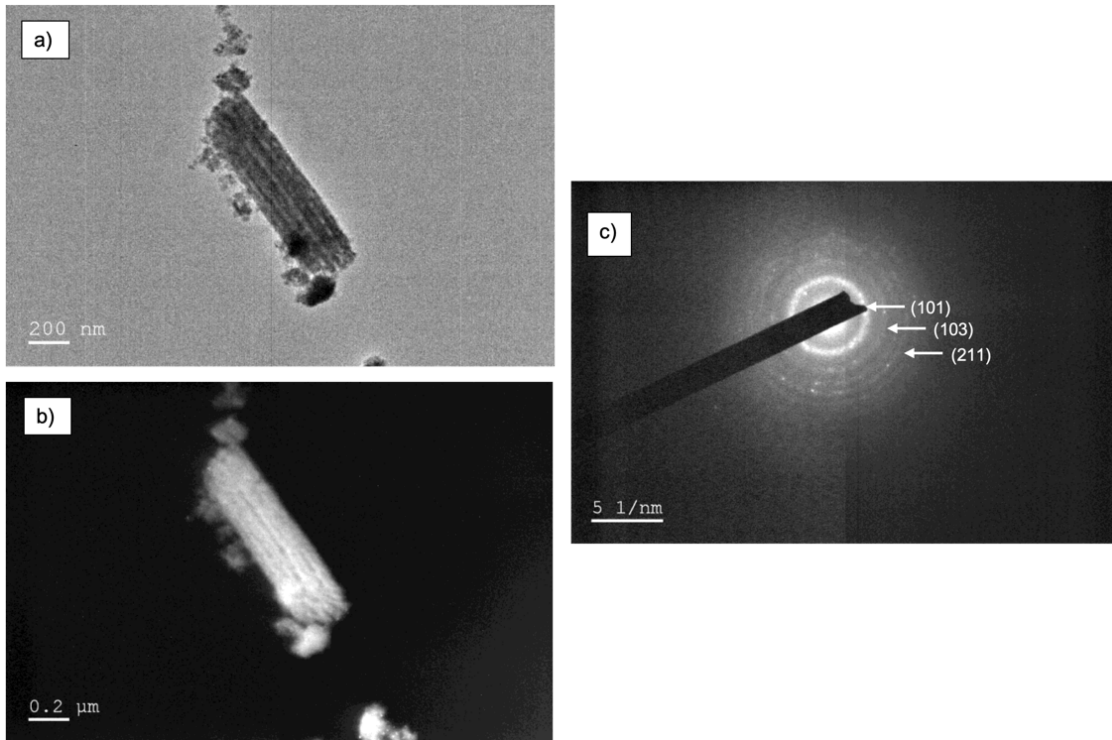


Figura 3.21. Imágenes de TEM de las fibras de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a) campo claro, b) campo oscuro, y c) SAED.

En la Figura 3.22 se presenta las imágenes TEM en el modo de HRTEM. Estas imágenes indican que las fibras están constituidas de pequeños filamentos con espesores de aproximadamente 10 nm y que corren a lo largo de la fibra. Al observar la orilla de la fibra, se observa la presencia de nanopartículas que tienen de igual manera un tamaño aproximado de 10 nm. Las periodicidades presentadas en las Figura 3.22 y Figura 3.23 corresponden a la fase anatasa en la dirección (101), principalmente. La distancia de los planos (101) de la anatasa tiene una distancia interplanar de 3.52 Å.

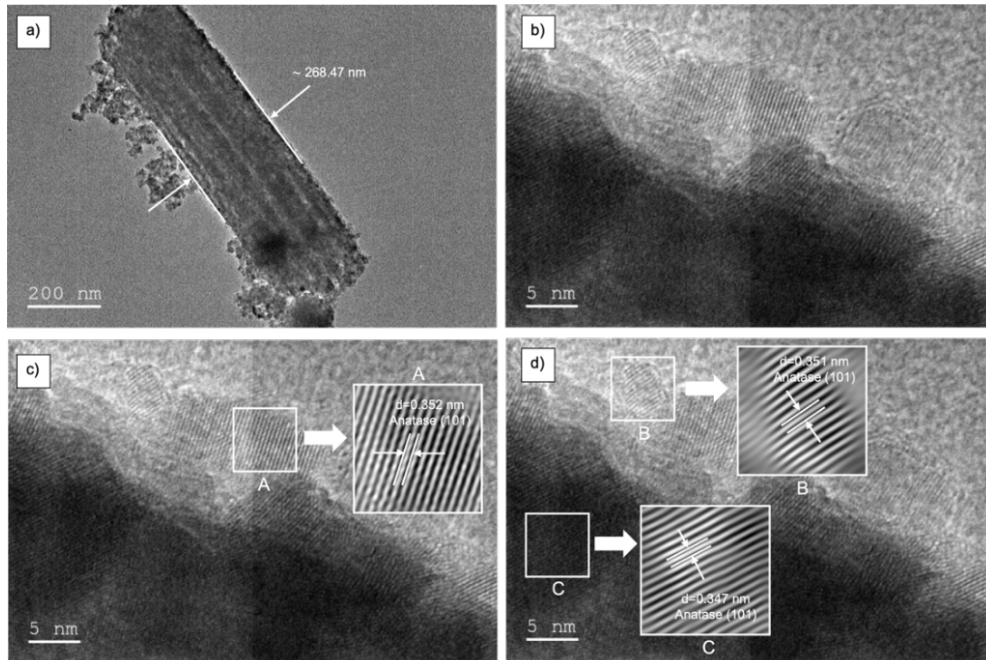


Figura 3.22. Imágenes de HRTEM de la fibra observada en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a) campo claro, b) HRTEM. Los insertos en c) y d) son imágenes procesadas.

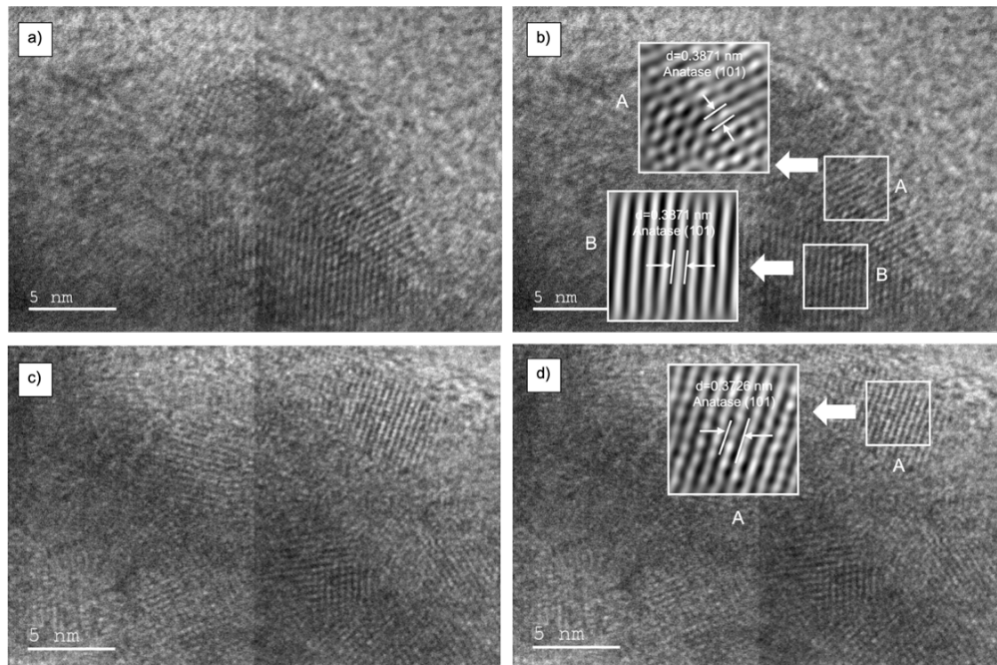


Figura 3.23. Imágenes de HRTEM de la fibra observada en la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. Los insertos en b) y d) son imágenes procesadas.

3.3. Dureza y daño por radiación electrónica

Las fibras y las esferas tienen una dureza alta. Esto se deduce de la Figura 3.24 donde se presentan residuos de varias fibras producto del método de la muestra (molida en un mortero). Lo mismo sucedió con las esferas, tal y como se presenta en la Figura 3.25. Estas figuras indican que tanto las fibras como las esferas son un material duro, tal y como se espera del dióxido de titanio. Haciendo una burda analogía con las fibras la “pasta de espaguetis”, y las esferitas de la “pasta de munición”, el cual no es flexible y se fractura si le aplicamos un esfuerzo, nos da una idea de la dureza.

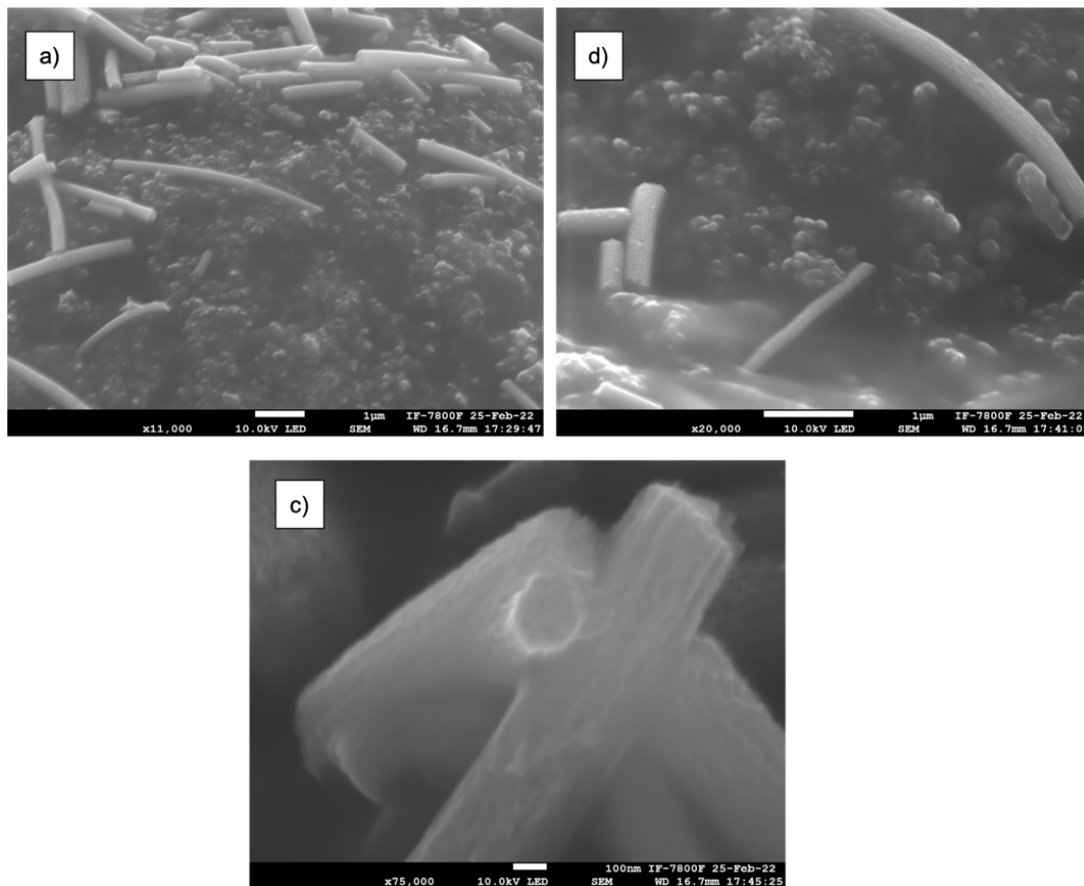


Figura 3.24. Imágenes de SEM de pedazos de fibras de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a) 11,000x, b) 20,000x, y c) 75,000x.

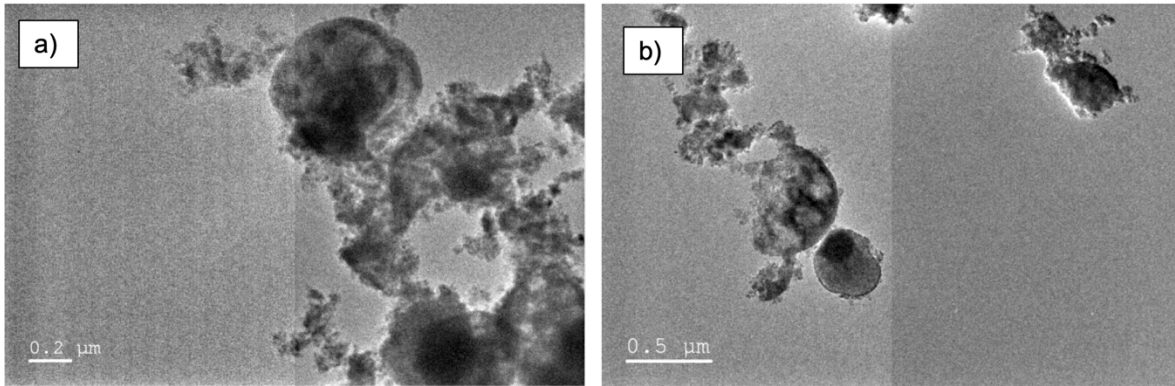


Figura 3.25. Imágenes de TEM de pedazos de esferas de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 10,000 g/mol.

Adicional a esto, en la Figura 3.26 se observa que, dependiendo del peso molecular del polímero usado en el método de síntesis del material, las fibras empiezan a tener un contraste diferente. En este caso se presenta un proceso de “soldadura” de las fibras.

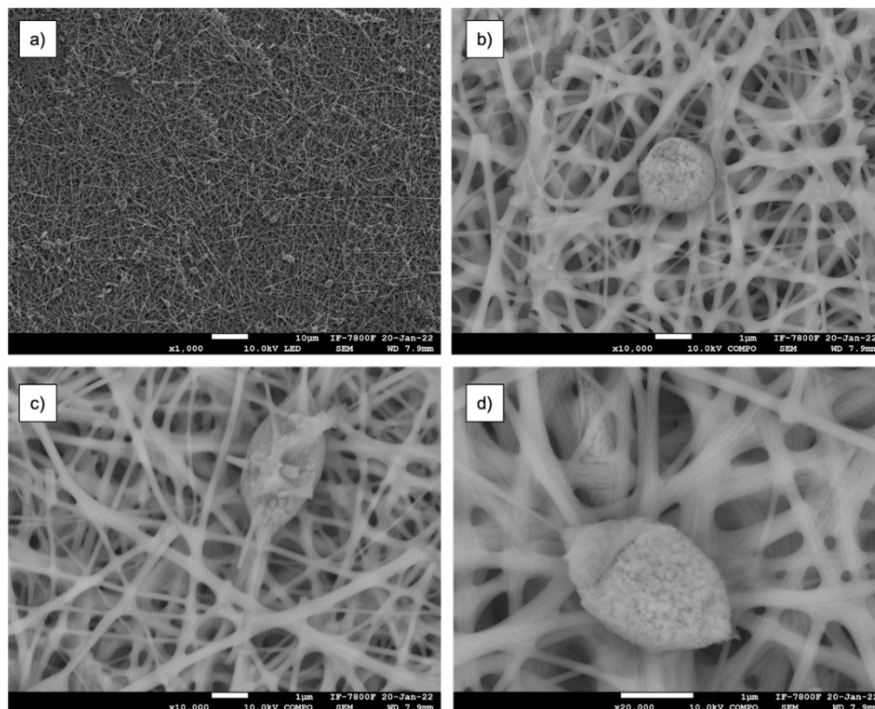


Figura 3.26. Imágenes de SEM de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 360,000 g/mol a diferentes ampliaciones. a) 1,000x, b) y c) 10,000x, y d) 20,000x.

Por otro lado, durante la observación de las muestras en el TEM se observó el proceso de daño por radiación electrónica. En la Figura 3.27 se presentan el daño por radiación electrónica que se observó en las fibras, en particular se presenta el “melting” o derretimiento/fundición del material. En la Figura 3.27a se presenta el inicio de la observación del material y, a medida que pasa el tiempo, la fibra comienza a engrosarse. Esto se ve claramente al comparar las Figura 3.27 a y d donde se presenta el engrosamiento del material (principalmente el señalado con unas flechas). Por lo tanto, la interacción del haz electrónico con el material de las fibras hace que se presente un daño por radiación electrónica.

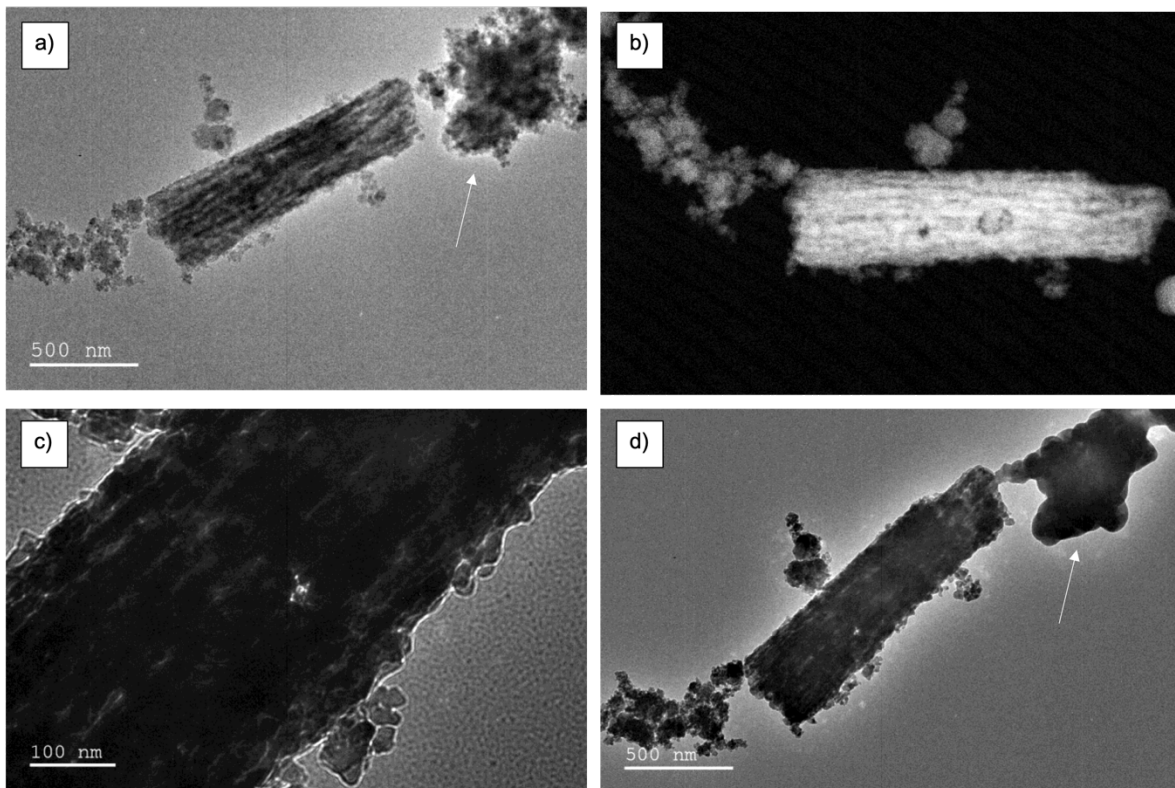


Figura 3.27. Imágenes de TEM de la fibra de la muestra de TiO_2 sintetizada con PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol. a), c) y d) campo claro, y b) campo oscuro. Nótese el cambio producido por el haz electrónico durante el tiempo de observación (indicado por la flecha).

Referencia Bibliográfica del capítulo 3

- [1] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa y S. Yoshikawa, «Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers,» *ACS applied materials & interfaces*, vol. 1, nº 5, pp. 1140-1143, 2009.
- [2] F. T. L. Muniz, M. A. R. Miranda, C. Morilla y J. M. Sasaki, «The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction,» *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, vol. 72, nº 3, pp. 385-390, 2016.
- [3] L. Martínez Goyeneche, *Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X*, Santander, España: Universidad de Cantabria, 2018.
- [4] F. Parrino, F. R. Pomilla, G. Camera-Roda, V. Loddo y L. Palmisano, «Properties of titanium dioxide,» *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*, pp. 13-66, 2021.

CAPÍTULO 4. Discusión

De acuerdo con los resultados mostrados en el capítulo 3, los materiales producidos por electrohilado se obtuvieron en dos tipos de formas: en esferas y en fibras. Las esferas al igual que las fibras están constituidas de pequeñas partículas de alrededor de 10-12 nm aproximadamente.

Las fibras se forman por un haz de hilos de sección transversal nanométrica, mientras que en las esferas se conforman por un conjunto de partículas nanométricas. La Figura 4.1 presenta esquemáticamente la morfología de las fibras y las esferas.

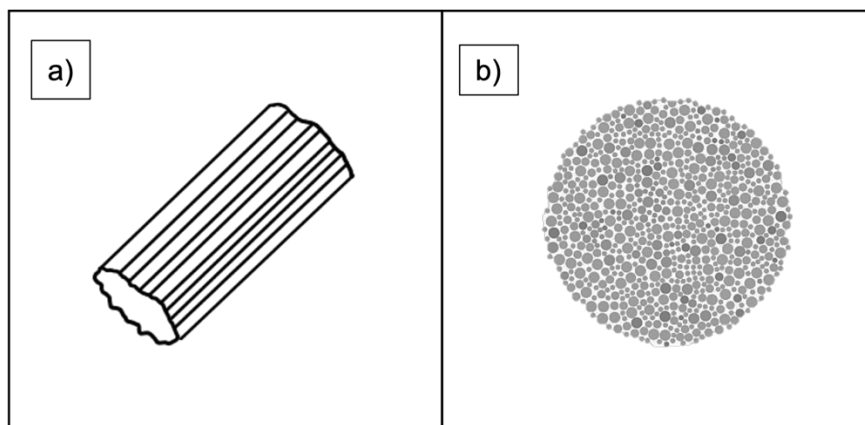


Figura 4.1. Representación esquemática de la morfología de las fibras (a) y de las esferas (b).

Los resultados de EDS indicaron que tanto las estructuras de las fibras como de las esferas están conformadas principalmente titanio y oxígeno, en la configuración de TiO_2 en su forma anatasa, en concordancia con los resultados de rayos x. En el análisis realizado por EDS no se observaron elementos adicionales como impurezas, al menos dentro de los límites de redisolución del equipo de la

técnica de EDS. Por lo tanto, concluimos que son estructuras de fibras y esferas de dióxido de titanio (TiO_2).

Un resultado que se desprende de estas estructuras es la modificación del área superficial. Si se considera que las estructuras fueran lisas, podríamos hacer un cálculo muy simple para calcular el área superficial. Ya que el diámetro promedio de las esferas es de 312.51 nm, podemos encontrar el área superficial. Lo mismo se calcula para el caso de las fibras. Estos valores se presentan en la Tabla 4.1.

Ahora, considerando que existe un aumento en el área superficial debido a las partículas de 12 nm que las cubren, mencionadas en el inicio, da un diámetro de 324.51 nm. De la misma manera se hace con las fibras, y obtenemos un diámetro final para las fibras de 241.45 nm (teniendo un diámetro inicial de 229.45 nm). En la Tabla 4.1 se muestran los cálculos para obtener el área superficial de las muestras considerando tanto una superficie lisa como una rugosa. La rugosidad se ha tomado como 6nm en promedio.

Ahora bien, si queremos obtener el área superficial específica (SSA) que es una propiedad del material y que tiene una importancia particular en caso de adsorción en catálisis heterogénea y reacciones de superficie, se utiliza la relación desarrollada por el físico alemán Joseph Sauter en 1926 [1] para obtener el diámetro de una partícula en función de la razón volumen/área superficial. En el caso de una partícula esférica, su área y volumen son:

$$A_p = 4\pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2 = \pi D_p^2 \quad (4.1)$$

$$V_p = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^3 = \frac{1}{6}\pi D_p^3 \quad (4.2)$$

Entonces, el cociente entre el volumen y el área es:

$$\frac{V_p}{A_p} = \frac{D_p}{6} \quad (4.3)$$

De aquí, el área de la partícula esférica es $A_p = 6 V_p / D_p$. Ahora, la densidad de la partícula es $\rho_p = M_p / V_p$, por lo que $V_p = M_p / \rho_p$. Sustituyendo, A_p resulta:

Tabla 4.1. Cálculo del área superficial para las fibras y las esferas con superficie lisa y con superficie rugosa, respectivamente (ver el texto).

<p>Para las esferas:</p> $A_T = 4\pi r^2$ $V_T = \frac{4}{3}\pi r^3$	<p>Para las fibras:</p> $A_T = 2\pi r(L + r)$ $V_T = \pi r^2 L$
<p>Para una superficie lisa:</p> $A_{T_1} = 4\pi(156.25nm)^2$ $A_{T_1} = 306,796 \text{ nm}^2$	<p>Para una superficie lisa:</p> $A_{T_1} = 2\pi(114.72nm)(L + 114.72nm)$ $= 82,694.58nm^2 + 720.83nm(L)$ <p>Considerando una $L = 1000 \text{ nm}$</p> $A_{T_1} = 803,524 \text{ nm}^2$
<p>Para una superficie rugosa:</p> $A_{T_2} = 4\pi(162.25nm)^2$ $A_{T_2} = 330,810 \text{ nm}^2$	<p>Para una superficie rugosa:</p> $A_{T_1} = 2\pi(120.72nm)(L + 120.72nm)$ $= 91,566.86nm^2 + 758.50nm(L)$ <p>Considerando una $L = 1000 \text{ nm}$</p> $A_{T_1} = 850,066 \text{ nm}^2$
<p>Diferencial de área:</p> $\Delta A = A_{T_2} - A_{T_1}$ $\Delta A = (330,810 - 306,796) \text{ nm}^2$ $\Delta A = 24,014 \text{ nm}^2$	<p>Diferencial de área:</p> $\Delta A = A_{T_2} - A_{T_1}$ $\Delta A = (850,066 - 803,524) \text{ nm}^2$ $\Delta A = 46,542 \text{ nm}^2$

$$A_p = 6 \frac{M_p}{\rho_p D_p} \quad (4.4)$$

Definimos el área superficial específica como:

$$SSA = \frac{A_p}{M_p} = \frac{6}{\rho_p D_p} \quad (4.5)$$

Ahora, con respecto a las unidades. SSA tiene unidades de m^2/g , así que ρ_p tiene unidades de g/m^3 y D_p tiene unidades de m . Si queremos dar la densidad en unidades de g/cm^3 y el diámetro de la partícula en nm , la relación del área superficial específica queda:

$$SSA = \frac{A_p}{M_p} = \frac{6 \times 10^3}{\rho_p D_p} \quad (4.6)$$

Para una partícula cilíndrica, la relación de Sauter cambia ligeramente. En este caso su área y volumen son:

$$A_p = 2\pi r(r + L) = \pi D_p \left(\frac{D_p}{2} + L \right) \quad (4.7)$$

$$V_p = \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2 L = \frac{1}{4} \pi D_p^2 L \quad (4.8)$$

Entonces, el cociente entre el volumen y el área es:

$$\frac{V_p}{A_p} = \frac{D_p}{4 \left(1 + \frac{D_p}{2L} \right)} \quad (4.9)$$

De aquí, el área de la partícula esférica es $A_p = 4 V_p \left(1 + \frac{D_p}{2L} \right) / D_p$. Ahora, nuevamente tomando la densidad de la partícula queda $V_p = M_p / \rho_p$. Sustituyendo, A_p resulta:

$$A_p = 4 \frac{M_p \left(1 + \frac{D_p}{2L} \right)}{\rho_p D_p} \quad (4.10)$$

El área superficial específica queda en este caso como:

$$SSA = \frac{A_p}{M_p} = \frac{4 \left(1 + \frac{D_p}{2L}\right)}{\rho_p D_p} \quad (4.11)$$

Ahora, nuevamente nos referimos a las unidades. Tomando la densidad en unidades de g/cm^3 y el diámetro de la partícula en nm , la relación del área superficial específica queda:

$$SSA = \frac{A_p}{M_p} = \frac{4 \times 10^3}{\rho_p D_p} \quad (4.12)$$

ya que el término $\left(1 + \frac{D_p}{2L}\right)$ es prácticamente 1.

El tamaño promedio de los cristalitas para las esferas es de 12.8 nm, y para las fibras es de 13.9 nm, mientras que la densidad del material en ambos casos es de $3.893 g/cm^3$. El valor calculado de SSA de los materiales sintetizados se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Cálculo del área superficial específica para las fibras y las esferas.

<p>Para las esferas:</p> $SSA = \frac{6 \times 10^3}{(3.893 g/cm^3)(12.8 nm)}$ $SSA = 120.40 m^2/g$	<p>Para las fibras:</p> $SSA = \frac{4 \times 10^3}{(3.893 g/cm^3)(13.9 nm)}$ $SSA = 73.92 m^2/g$
---	---

Considerando que el área superficial específica es grande, se prueba que cuenta con la propiedad catalítica del material. Esto permite obtener una respuesta positiva del material sintetizado, y se tiene un alto potencial para funcionar como un excelente catalizador heterogéneo en transformaciones químicas adecuadas. Por lo tanto, las fibras y las esferas deben de ser las responsables de las propiedades catalíticas que presenta estos materiales [2], [3].

Referencias Bibliográficas del capítulo 4

- [1] J. Sauter, «Die Grössenbestimmung der in Gemischnebeln von Verbrennungskraftmaschinen vorhandenen Brennstoffteilchen,» *VDI-Forschungsheft Nr. 279 (1926) und Nr. 312 (1928) ISSSN 0042-174X*.
- [2] B. Nath y T. F. Barbhuiya, «Studies on the density and surface area of nanoparticles from *Camellia sinensis*, A natural source.,» *J. Chem. Pharm. Res*, vol. 6, nº 11, pp. 608-610, 2014.
- [3] C. M. de Oliveira, A. L. A. Lage, D. C. da Silva Martins, N. D. S. Mohallem y M. M. Viana, «High surface area TiO₂ nanoparticles: impact of carboxylporphyrin sensitizers in the photocatalytic activity.,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, p. 100774, 2020.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados y la discusión realizada en este trabajo se presentan las siguientes conclusiones.

La metodología implementada permite obtener nanoestructuras de TiO_2 reproducibles, además de que en la caracterización estructural se demuestra que son estructuras de TiO_2 fase anatasa.

El peso molecular del polímero (PVP) empleado en la síntesis del material cambia de manera significativa la morfología de las estructuras sintetizadas, a mayor peso molecular se obtienen de forma sencilla fibras y conforme se disminuye el peso molecular del polímero se consigue la formación de esferas.

Del análisis morfológico se determinó que las condiciones establecidas en las técnicas de electrospinning y electrospray permiten la obtención de fibras y esferas granulares con diámetros entre 200.19 a 258.70 nm y 243.27 a 381.76 nm, respectivamente.

Las fibras sintetizadas con PVP de peso molecular de 360,000 g/mol no formaron fibras definidas como los sintetizados con el PVP de peso molecular de 1,300,000 g/mol, sino que presentan una fusión entre algunas partes de las estructuras.

Las estructuras observadas presentan un proceso de daño por radiación electrónica.

Con todo esto, podemos asegurar que la hipótesis presentada en este trabajo, el cual fue: las características morfológicas de las nanoestructuras de dióxido de titanio (TiO_2) permite incidir de manera significativa en sus propiedades fisicoquímicas, estas características dependen del peso molecular del polímero empleado en la disolución (dado que cambia la viscosidad y tensión superficial de esta) entonces manejando el peso molecular de la disolución obtendremos

diferentes morfologías del TiO_2 , es correcta, asimismo se concluye que el método de síntesis propuesto es una alternativa que posibilita la obtención de nanoestructuras de TiO_2 para futuras aplicaciones en el área medioambiental.