

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“Efecto de la solubilidad de Sn en la cristalografía y propiedades
Catalíticas de la Titania sintetizada vía Sol-Gel”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. MANUEL AGUILAR FRANCO



TUTOR: Dr. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ

AÑO: 2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

Presidente: Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko
Vocal: Dr. José Manuel Saniger Blesa
Secretario: Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Primer Suplente: Dr. David Enrique Ruiz Trejo
Segundo Suplente: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Sitio donde se desarrolló la Tesis:

Laboratorio de refinamiento de estructuras cristalinas

Instituto de Física.

Universidad Nacional Autónoma de México

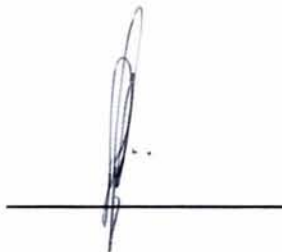
DIRECTOR DE TESIS


Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez



SUSTENTANTE

I. Q. Manuel Aguilar Franco



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Manuel Aguilar Franco
FECHA: 17 - Mayo - 2004
FIRMA: 

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Física y en especial al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo y la formación profesional.

De manera muy especial, al Dr. José Gpe. Pérez Ramírez por su asesoría, comentarios, apoyo y paciencia para sacar adelante el proyecto.

Agradezco a Antonio Morales Espino por su apoyo en la síntesis por sol-gel y comentarios durante el trabajo.

Agradezco a la M. en C. Jacqueline Cañetas Ortega y al M. en C. Carlos Raúl Magaña Zavala, técnicos académicos encargados de los microscopios electrónicos de barrido del LACMIF, por el apoyo brindado en este proyecto.

Agradezco a la Q. Margarita Portilla Bauza, responsable del equipo de análisis térmico de la USAI de la Facultad de Química, por su valioso apoyo.

Una mención para Pedro Mexía Hernández por su apoyo incondicional en la preparación de muestras para microscopía.

A mis sinodales de tesis: Dr. Vladimir Basiuk, Dr. José Saniger, Dra. Elizabeth Chavira, Dr. Enrique Ruiz y Dr. Gustavo Tavizón por los comentarios recibidos, para enriquecer este trabajo.

Finalmente, dedico la tesis a Marina, a toda mi familia y amigos que han compartido este proceso.

Efecto de la solubilidad de Sn en la cristalografía y propiedades catalíticas de la titania sintetizada vía sol-gel

Índice

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	5
I. ANTECEDENTES	
• 1.1 TiO ₂	6
• 1.2 Polimorfismo	8
• 1.3 Métodos de síntesis	12
• 1.4 Técnica de Sol-Gel	12
• 1.5 Semiconductores	14
• 1.6 Fotocatálisis	18
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
• 2.1 Preparación de las muestras	19
• 2.2 Procedimiento	19
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
• 3.1 Difracción de rayos-X	20
3.1.1 Medición de la difracción de rayos-X	23
3.1.2 Interpretación de patrones de difracción	23
3.1.3 Condiciones experimentales en DRX	23
• 3.2 Refinamiento de la estructura cristalina	23
3.2.1 Método de Rietveld	25
3.2.2 Descripción de la técnica de Rietveld	27
3.2.3 Códigos usados para el refinamiento	29
• 3.3 Análisis térmico	29
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TG)	29
3.3.2 Análisis térmico diferencial (DTA)	30
3.3.3 Condiciones experimentales de los análisis térmicos	31
• 3.4 Microscopía electrónica	31
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
3.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X	32
3.4.3 Condiciones experimentales de microscopía electrónica	33

• 3.5 Adsorción física y propiedades texturales de sólidos	34
3.5.1 Método BET	37
3.5.2 Determinación del área específica	39
3.5.3 Método BHJ	39
3.5.4 Distribución del diámetro de poro	40
3.5.5 Condiciones experimentales para la determinación de las propiedades texturales	41
• 3.6 Espectrofotometría ultravioleta-visible	42
3.6.1 Reflectancia difusa	44
3.6.2 Condiciones experimentales para la reflectancia difusa	44
• 3.7 Propiedades ácidas	47
3.7.1 Deshidratación de isopropanol	47
3.7.2 Condiciones experimentales para la deshidratación de isopropanol	48
• 3.8 Fotocatálisis	48
3.8.1 Degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina	48
3.8.2 Condiciones experimentales para la degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina	49
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	
• 4.1 Difracción de rayos-X	50
• 4.2 Refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld	54
• 4.3 Análisis térmicos	66
• 4.4 Microscopía electrónica de barrido	69
• 4.5 Propiedades texturales	73
• 4.6 Espectrofotometría ultravioleta-visible	81
• 4.7 Propiedades ácidas	86
• 4.8 Degradación fotocatalítica de la 2,4-dinitroanilina	90
5. CONCLUSIONES	99
6. BIBLIOGRAFÍA	101

Resumen

En este trabajo se sintetizaron vía sol- gel nanopartículas entre 7 y 80 nm de titania dopada con 1, 5 y 10 % mol de estaño con el fin de observar el efecto de éste en la transformación de fases de la titania, así como el efecto en sus propiedades texturales y catalíticas.

La caracterización de los materiales sintetizados se dividió de la siguiente manera:

- Los materiales se sometieron a tratamiento térmico de 200, 400, 600 y 800 ° C durante 12 hrs.
- Las fases obtenidas fueron anatasa, rutilo, brookita y casiterita, las cuales se estudiaron mediante difracción de rayos-X método de polvos, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X y termoanálisis. Se determinó la formación de una solución sólida de SnO₂ en TiO₂, con un límite de solubilidad del 10 % en mol de Sn a temperaturas menores de 600 °C. Es importante hacer notar que para la presente solución sólida, el entorno local formado por los átomos de estaño, titanio y oxígeno se adaptan para producir dos fases estables: una solución de Sn en anatasa, de sistema cristalino tetragonal con grupo espacial I4₁/amd, desde 400 °C, una solución de Sn en rutilo con sistema cristalino tetragonal y grupo espacial P4₂/mnm, hasta 800 ° C.
- Las estructuras cristalinas presentes en el sistema se refinaron mediante el método de Rietveld, de este análisis se obtuvo información cuantitativa acerca del tamaño promedio de cristal en cada fase, parámetros de red, posiciones atómicas y concentraciones de cada fase en peso por ciento. A partir de este mismo análisis se encontró que la formación de la solución sólida del Sn tanto en anatasa como en rutilo, provoca un incremento en los parámetros de red y cambios en la posición atómica de oxígeno en función de la cantidad del dopante.
- Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron mediante isothermas de adsorción de nitrógeno mediante el método BET observándose que el área superficial de los sólidos disminuye de 251.14 a 7.15 m²/g, a medida que la temperatura de tratamiento térmico de la muestra aumenta.
- Se determinó la brecha de banda mediante espectroscopía de absorción UV- VIS (reflectancia difusa.) Este estudio revela los cambios en la brecha de banda de 2.7 eV a 3.16 eV ocasionados por el estaño.
- Las propiedades catalíticas del sistema titania-estaño fueron determinadas en la reacción de descomposición de 2- propanol, observándose que al incrementar la temperatura de tratamiento todas las muestras disminuyen la selectividad a propeno y se incrementa la selectividad a acetona, esto indica que con el incremento de temperatura durante el tratamiento térmico se mejoran las propiedades básicas (Incremento del porcentaje de acetona) y se abaten las propiedades de tipo ácido (disminución del porcentaje de propeno), la máxima basicidad lograda en todas las muestras es obtenida a la temperatura de tratamiento de 600 ° C, y el mayor valor corresponde a la muestra con 1% de estaño.
- Finalmente los materiales sintetizados se estudiaron como fotocatalizadores en la degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina y se encontró que pueden ser útiles para la degradación de este tipo de compuestos.

Introducción

El óxido de titanio, TiO_2 , es un semiconductor al que sus propiedades físicas y químicas lo han hecho un material muy atractivo para múltiples aplicaciones, especialmente en catálisis: como catalizador¹⁻² en la reducción catalítica de óxido nítrico³, en la oxidación selectiva de H_2S a azufre⁴ o como soporte para catalizadores⁵. Es usado en fotoelectroquímica, en fotocatalisis, porque puede descomponer compuestos orgánicos durante el tratamiento de agua y aire bajo iluminación de luz UV⁶⁻⁹. La titania también ha sido usada en la construcción de dispositivos para celdas solares y en la disociación del agua para producir hidrógeno¹⁰⁻¹².

La titania puede existir en diferentes polimorfos¹³⁻¹⁵. Solamente tres de ellos, brukita, anatasa y rutilo, se obtienen cuando las muestras se preparan a presiones relativamente bajas y sin usar ningún dopante en los reactivos precursores¹⁶.

Para las aplicaciones mencionadas anteriormente, la fase cristalográfica más estudiada ha sido la anatasa, por su gran área superficial, mayor tamaño de brecha de energía y la cantidad de grupos hidroxilo en su superficie^{17,18}; Esto último disminuye la velocidad de recombinación del par hueco-electrón cuando es usado como fotocatalizador.

La anatasa puede obtenerse mediante diferentes métodos de síntesis: por precipitación, sol-gel o síntesis hidrotérmica¹⁹⁻²¹. En muchos casos la anatasa coexiste con brukita; ambas se transforman hacia el polimorfo de rutilo mediante su calcinación a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ²² dependiendo de las condiciones de síntesis²³⁻²⁵. La formación de rutilo, sin embargo, puede ser promovida a menores temperaturas por diferentes métodos, alguno de ellos es el uso del método sol-gel con iones de platino presentes durante la síntesis²⁶, o mediante el sembrado de semillas de rutilo en la solución durante la síntesis.

El rutilo también se produce durante la oxidación de TiCl_4 cuando está presente un pequeño porcentaje de agua²⁷. Recientemente, se ha reportado que la oxidación de TiCl_3 produce rutilo a temperatura ambiente²⁸.

La obtención de rutilo a través de tratamientos térmicos a altas temperaturas produce cristales grandes con área superficial pequeña y prácticamente no tiene grupos hidroxilo en su superficie, lo cual reduce sus aplicaciones²⁹. A pesar de ello, se ha demostrado que el rutilo es más activo que la anatasa³⁰ en reacciones de fotooxidación y sus aplicaciones no dependen del tamaño de cristal ni del área superficial.

Recientemente se han preparado muestras ricas en rutilo a baja temperatura, en un caso por termólisis de soluciones muy ácidas³¹, en otro caso, mediante tratamiento hidrotérmico de soluciones básicas³² y en el caso más reciente se obtuvo de soluciones ácidas tratadas bajo condiciones hidrotérmicas³³.

El fotocatalizador comercial disponible, TiO_2 (Degussa P-25), tiene una gran concentración de ambas fases, anatasa y rutilo, las que muestran alta actividad para muchas reacciones. Ésta ha sido explicada asumiendo un efecto de sinergia entre las fases anatasa y rutilo³⁴. Pese a ello se ha puesto muy poca atención hacia el rutilo en contraste con la anatasa.

La actividad fotocatalítica del rutilo puede ser aumentada mediante la adición de otros metales para formar soluciones sólidas tales como $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ó $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ ^{35,36}. La formación de una solución sólida disminuye la velocidad de fotogeneración por la recombinación del par hueco-electrón, la cual aumenta la brecha de banda del sólido y su potencial fotocatalítico de óxido-reducción.

Las propiedades electrónicas del TiO_2 dependen de su distribución atómica, y pueden ser modificadas si la titania se dopa con diferentes elementos^{26,37}. Las propiedades macroscópicas del rutilo pueden ser explicadas mediante la variación local de su estructura cristalina cuando es dopado con otro catión.

A su vez el óxido de estaño, SnO_2 , tiene un amplio intervalo de aplicaciones en ciencias, tecnologías e industrias. En catálisis, sensores de gas, cerámicos, plásticos, y biomedicina^{38,39}.

Recientemente, se ha reportado que el óxido de estaño tiene grandes posibilidades para usarse como ánodo en baterías de Litio⁴⁰. Ese tipo de baterías son los dispositivos más prometedores para satisfacer los requerimientos actuales y en un futuro cercano para almacenar energía y como soporte para las fuentes alternativas de energía.

El SnO_2 se ha sintetizado, tradicionalmente, de dos maneras: hidrólisis de sales de estaño (IV) en soluciones acuosas y oxidación de Sn (0) con ácido nítrico concentrado caliente. Ambos métodos producen compuestos hidratados de SnO_2 ³⁸.

En este trabajo, se presenta la caracterización de la solución sólida entre TiO_2 y SnO_2 obtenida mediante el método sol-gel, con la intención de analizar la evolución de sus propiedades texturales y cristalográficas como función de la temperatura de tratamiento térmico y el contenido del dopante, en este caso estaño.

Se espera que este trabajo sea útil para quienes se interesen en encontrar las aplicaciones de la titania con estructura tipo rutilo como, material potencial para aplicaciones similares a las de anatasa.

Objetivo general

- Analizar el efecto de la adición del estaño en las temperaturas de transformación de las fases de la titania.

Objetivos específicos

- Llevar a cabo la caracterización cristalográfica del sistema binario TiO_2 - Sn.
- Identificar y cuantificar la concentración de fases presentes en el sistema binario TiO_2 - Sn.
- Determinar el intervalo de solubilidad del estaño en titania sintetizada vía el método sol-gel.
- Analizar el efecto del estaño en las propiedades texturales de la titania.
- Analizar el efecto del estaño en las propiedades catalíticas de la titania en la reacción de deshidratación de isopropanol.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de la titania dopada con estaño en la fotodegradación de la 2,4 dinitroanilina.

1. Antecedentes

1.1 TiO₂

El óxido de titanio es un material de alta tecnología, el cual tiene muchas aplicaciones: En catálisis presenta actividad para muchas reacciones orgánicas e inorgánicas, térmicas y fotoquímicas. Puede ser soporte y fase activa al mismo tiempo⁴¹. Por ejemplo, en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco para producir nitrógeno elemental⁴². En este proceso la titania está impregnada con otros óxidos, que usualmente son molibdeno⁴³, tungsteno⁴⁴ o vanadio⁴⁵. En la recuperación⁴⁶ de azufre de las líneas de hidrocarburos las cuales contienen disulfuro de carbono, carbonilos de sulfuro, y ácido sulfhídrico⁴⁷. También se usa para la oxidación catalítica de ácido sulfhídrico⁴⁸ a dióxido de azufre. En el proceso de epoxidación⁴⁹ catalítica de estireno y propileno. En la polimerización de olefinas⁵⁰, es decir para fabricar polietileno de alta densidad. En la oxidación de fenol⁵¹. En la oxidación de orto-xileno a anhídrido ftálico⁵².

En 1971 Fujishima y Honda^{53,54} demostraron el uso de fotoelectrodos semiconductores para la descomposición fotoasistida de la molécula de agua en una celda fotoelectroquímica, los autores emplearon la titania en su fase rutilo como semiconductor. Esto, coincidiendo con la crisis del petróleo, motivó que muchos especialistas y grupos de investigación se volcaran al estudio de esta temática, dependiente del estudio de los materiales utilizados como fotoelectrodos⁵⁵⁻⁵⁷.

La titania provee una ruta interesante para el tratamiento de aguas residuales al destruir contaminantes orgánicos⁵⁸, por ejemplo en la oxidación fotocatalítica heterogénea de naftaleno⁵⁹ y la degradación de compuestos fenólicos⁶⁰.

También es usado en la fabricación de diversos tipos de dispositivos: electrónicos⁶¹, ópticos⁶², sensores de oxígeno⁶³ para medir el contenido de oxígeno en los gases desprendidos por las máquinas de combustión interna (en este caso el elemento sensor consiste de una cerámica porosa de titania, la cual contiene partículas finas de platino), membranas para celdas solares⁶⁴, entre otros.

La titania pura estequiométrica es un aislante eléctrico, sin embargo, cuando está reducida ($\text{TiO}_{1.70-1.75}$) da lugar a un material que tiene la conductividad eléctrica del grafito²⁷. Las características anteriores hacen de la titania un material útil en electroquímica⁶⁵, con diferentes tipos de electrodos⁶⁶: electrodos para celdas de cloro, para electrocloración de agua, para protección catódica de acero, para celdas de combustible, para recuperar metales (especialmente en presencia de fluoruros), para electroplatinado, para almacenar energía, para electrodiálisis y para síntesis electro-orgánica⁶⁷.

También se usa en recubrimientos⁶⁸ y vidrios para absorber radiación ultravioleta⁶⁹. El recubrimiento puede ser aplicado mediante depósitos químicos y físicos de vapor, o por sol-gel obteniendo películas. La titania es virtualmente transparente en el visible, pero opaca en la región ultravioleta del espectro. La parte final del espectro de absorción del rutilo se extiende hacia la región visible, lo cual explica su ligero tono crema. La fuerte absorción en la región ultravioleta es la responsable de la durabilidad de las pinturas que contienen titania.

En muchas aplicaciones no se ha cuidado el hecho de que las muestras son una mezcla de polimorfos de titania, por lo cual la interpretación de los resultados en algunos casos es incorrecta.

1.2 Polimorfismo

La titania tiene tres polimorfos^{41, 70, 71} rutilo, anatasa y brokita, de ellos la única fase termodinámicamente estable es el rutilo⁷², la fase cristalina inicial que generalmente se forma mediante una preparación por sol-gel es la anatasa, pero frecuentemente aparece brokita como fase secundaria minoritaria. Estas dos últimas fases se transforman a rutilo cuando se tratan a altas temperaturas. La temperatura de transición se ve influenciada por impurezas catiónicas^{70, 73-80}, impurezas aniónicas^{81, 82}, tamaño de grano⁸³, atmósfera de reacción^{84, 85}, y otros factores⁸⁶.

Con respecto a las impurezas catiónicas, la incorporación de cationes dopantes de valencia menor a 4⁺ se considera que aceleran la transición anatasa-rutilo, porque provee un mecanismo de compensación de carga para formación de vacancias de oxígeno que mejoran el transporte de átomos en la estructura de anatasa y aceleran la transformación de fase. Por otro lado, la incorporación de cationes dopantes con valencia mayor a 4⁺ se considera que retardan la transición mediante la formación de cationes Ti³⁺ intersticiales, que detienen el transporte atómico en la estructura de anatasa. Una forma de saber si los cationes dopantes se incorporan en la estructura de la anatasa es observando los cambios en los parámetros de red de la estructura cristalina, pero a la fecha pocos artículos han tomado en cuenta esto^{87, 88}.

En este trabajo se hizo un seguimiento de la cristalografía de cada fase mediante el refinamiento de su estructura cristalina para ver el efecto del catión en los parámetros de red.

Dado que el efecto de cationes dopantes con valencia diferente a 4⁺ se complica por la formación de vacancias de oxígeno y/o Ti³⁺ intersticial o bien por la deformación de la red debido a la incorporación de cationes con radios iónicos diferentes al de Ti⁴⁺. Se han separado los factores y se han examinado de manera independiente⁷².

Para que un catión pueda incorporarse a la estructura de anatasa su radio iónico no debe ser muy diferente al de Ti^{4+} ($r = 0.0605\text{nm}$), por ejemplo, Ge^{4+} ($r = 0.053\text{ nm}$), y Sn^{4+} ($r = 0.069\text{ nm}$). Los iones cuyo radio iónico sea significativamente diferente al de Ti^{4+} no pueden entrar a la estructura de anatasa pero pueden coexistir con ella, tales como Si^{4+} ($r = 0.040\text{ nm}$) y Ce^{4+} ($r = 0.087\text{ nm}$)⁸⁹.

En todas las fases un átomo de Ti^{4+} ocupa el centro de un octaedro rodeado por seis iones de oxígeno en un arreglo trigonal, es decir cada átomo de oxígeno está coordinado por tres átomos de titanio. Las diferentes fases cristalinas se distinguen por el número de aristas y vértices de ese octaedro que comparten. Se comparten tres aristas en brukita; cuatro en anatasa y dos en rutilo. En cuanto a los vértices, se comparten cinco en brukita; cuatro en anatasa y seis en rutilo^{71,90}, figuras 1.2.1 a 1.2.3.

Tanto el rutilo como la anatasa tienen estructura cristalina tetragonal, conteniendo seis y doce átomos por unidad de celda respectivamente. En ambos casos el octaedro está ligeramente distorsionado, con dos enlaces $Ti-O$ ligeramente más grandes que los otros cuatro y con alguno de los ángulos $O-Ti-O$ desviado de 90° . La distorsión es más grande en la anatasa que en el rutilo. Las estructuras de sus cristales se han descrito frecuentemente en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 que tienen aristas comunes⁹¹.

La tercera forma del TiO_2 , brukita, tiene una estructura más complicada. Tiene ocho unidades fórmula en la celda unitaria de una red ortorrómbica. Las distancias interatómicas y las longitudes de enlace $O-Ti-O$ son similares a las de rutilo y anatasa, la diferencia esencial es que hay seis diferentes distancias de enlace $Ti-O$ con intervalos de 1.87 a 2.04 \AA .

En consecuencia hay 12 diferentes ángulos de enlace O—Ti—O con intervalos de 77° a 105°. El poliedro representativo de brukita se forma juntando los octaedros deformados compartiendo tres aristas⁹². Figura 1.2.1.

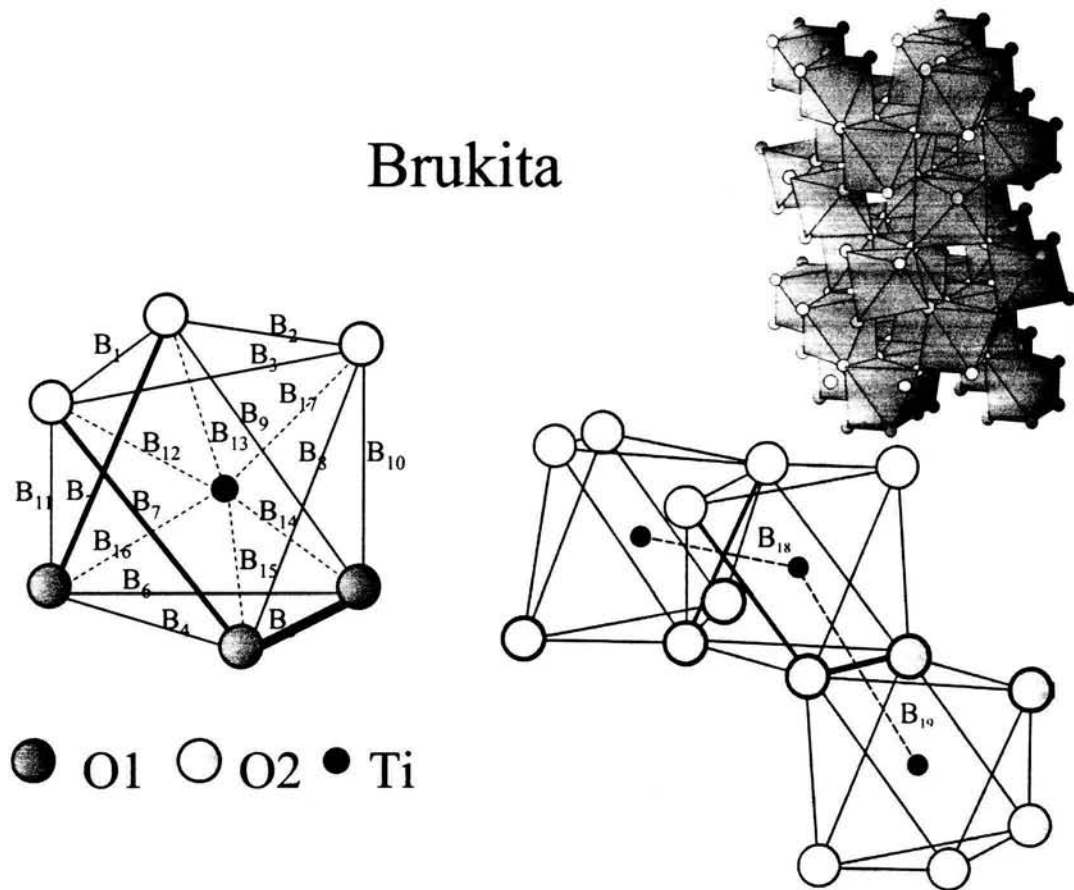


Figura 1.2.1. Octaedro representativo de brukita

Anatasa

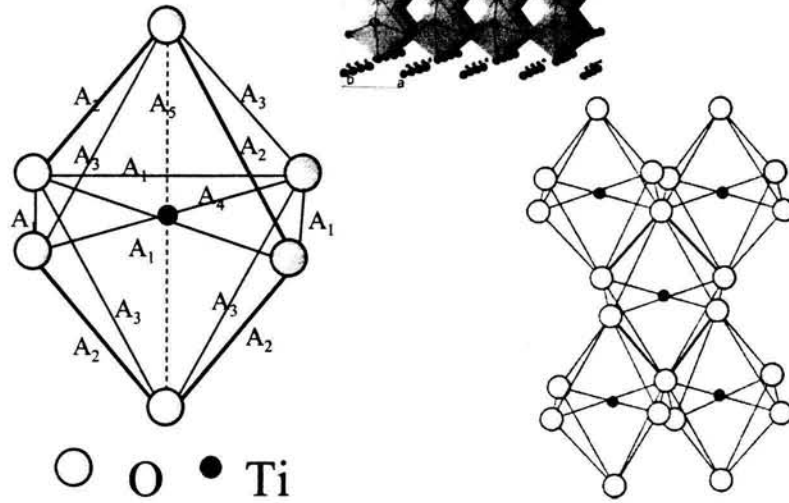


Figura 1.2.2. Octaedro representativo de anatasa

Rutilo

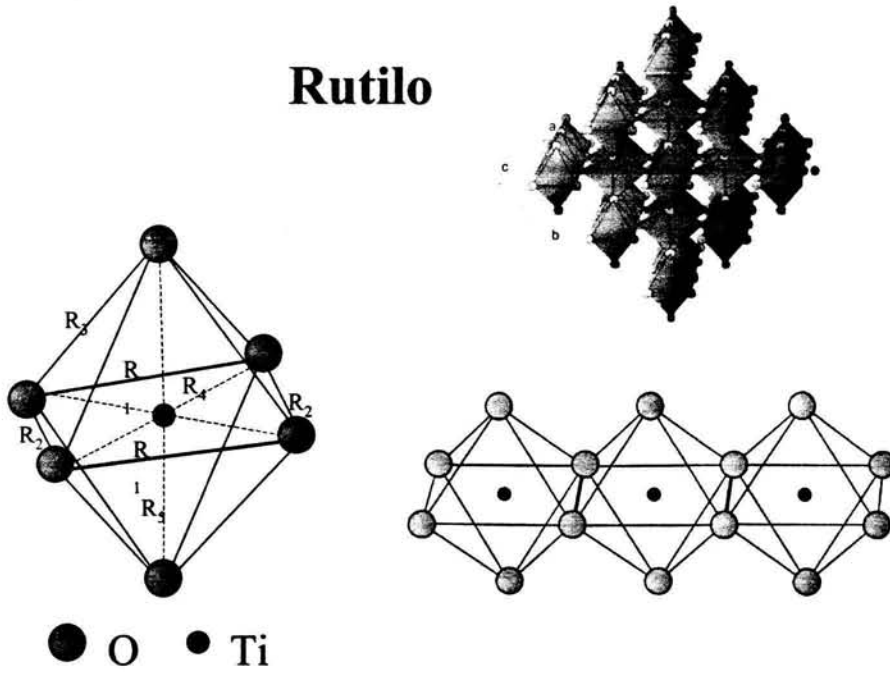


Figura 1.2.3. Octaedro representativo de rutilo

1.3 Métodos de síntesis

La titania nanoestructurada puede ser sintetizada mediante diferentes métodos de síntesis:

1. condensación de gas inerte⁹³
2. oxidación a la flama de $TiCl_4$ ⁹⁴
3. oxidación hidrotérmica de titanio metálico^{95,96}
4. hidrólisis por precipitación de alcóxidos o cloruros de titanio^{47,97-101}
5. oxidación de $TiCl_4$ en fase gaseosa¹⁰²
6. oxidación directa de $TiCl_3$ ²⁸
7. tratamiento hidrotérmico^{103,104}
8. microemulsión o micelas invertidas¹⁰⁵⁻¹⁰⁸
9. rocío pirolítico de sales de alcóxidos de titanio
10. sol-gel¹⁰⁹⁻¹¹⁷.

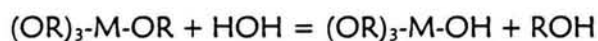
1.4 Método sol- gel

La técnica sol-gel¹⁰⁹ inicia con la hidrólisis de un compuesto organometálico (alcóxido)^{109,111}. El compuesto hidrolizado se polimeriza vía condensaciones de agua, alcohol y es secado para remover el agua y el solvente. Se usa un ácido o una base para catalizar la reacción de polimerización. Posterior a la etapa de secado, se lleva a cabo un tratamiento térmico para modificar el producto final.

Bajo el proceso sol-gel ocurren dos reacciones simultáneas cuando un precursor alcóxido reacciona con el agua¹¹⁸: hidrólisis y policondensación.

El proceso es el siguiente: Se mezcla la disolución del alcóxido en alcohol, $M-(OR)_4$ en ROH, con una disolución de agua y alcohol para realizar las siguientes reacciones:

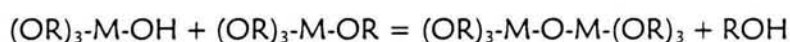
Reacción de Hidrólisis¹¹⁹:



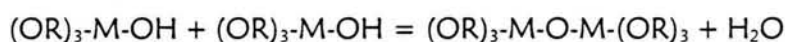
La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como solvente común un alcohol, el cuál también se obtiene como producto. Se tendrán diferentes tipos de intermediarios, los oligómeros del ácido correspondiente y oligómeros de éter que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura y una microestructura cristalina no homogénea dentro del sólido amorfo.

Reacciones de polimerización¹²⁰:

Condensación del alcohol:



Condensación de agua:



Donde:

M es un metal como Si, Al, Ti, etc.

R es un grupo alquil ($-C_xH_{2x+1}$) en muchos casos $-C_2H_5$ ó $-CH_3$.

Cuando se usa etanol como solvente en la reacción de condensación de agua, reaccionan los grupos etoxi (M-Oet) con los grupos hidroxilo (M-OH) para formar los metaloxanos (M-O-M). Esta reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades, además, tiene gran influencia sobre la gelación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción se puede llegar, por un lado a la precipitación y, por otro, a la formación del gel^{121, 122}.

Dentro del método sol-gel es importante considerar y entender los efectos de las condiciones a las que se obtienen los materiales, como la relación H_2O / alcóxido^{109, 123}, pH de reacción²², influencia del solvente, tiempo de gelación, efecto de los grupos alquil y tipo de precursor utilizado¹²⁴. Estos factores serán los responsables de las características fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

A continuación se presenta un esquema de las etapas del proceso sol-gel.

1. Formación
 - a) Disolución del precursor (sal metálica o alcóxido) en un solvente.
 - b) Adición de agua y ácido o base para la hidrólisis y polimerización.
 - c) Formación del gel.
2. Añejamiento del gel
3. Remoción del solvente
4. Formación del aerogel o xerogel
5. Tratamiento térmico (calcinación del gel)

1.5 Semiconductores

Cuando se describieron las propiedades de la titania se mencionó que la titania pura estequiométrica es un aislante eléctrico, sin embargo, cuando está reducida ($\text{TiO}_{1.70-1.75}$) da lugar a un material semiconductor. En esta sección se amplía este punto.

Por sus propiedades para conducir la corriente eléctrica, todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: conductores metálicos, semiconductores y aislantes.

En los conductores la banda de valencia está llena y la banda de conducción está sólo parcialmente llena, por lo tanto, aún cuando la energía de los electrones sea muy pequeña, siempre habrá conducción eléctrica¹²⁵.

En el caso de los aislantes, las bandas de valencia y conducción, se encuentran separadas por una brecha de energía, E_g , de una anchura muy grande, en comparación con la energía que los electrones pueden adquirir por agitación térmica, es decir $E_g \gg kT$.

En el caso de los semiconductores las bandas de valencia y de conducción están separadas por una brecha de una anchura comparable a la energía térmica que poseen los electrones de la banda de valencia, es decir $E_g \cong kT^{126}$. Esto permite que a temperaturas relativamente bajas pueda existir una cierta conductividad.

Es conveniente notar que, en el caso de los conductores metálicos, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura, debido a que la agitación térmica de los átomos de la red cristalina hace que disminuya la movilidad de los electrones. En el caso de los aislantes y de los semiconductores, al elevar la temperatura la conductividad aumenta, ya que el número de electrones que pueden atravesar la banda prohibida crece aún cuando la movilidad disminuye.

Al excitar los electrones, que se encuentran en la banda de valencia del semiconductor, con energía suficiente, éstos pasan a la banda de conducción. Debido a esto surgen enlaces incompletos en la banda de valencia; estos enlaces incompletos reciben el nombre de huecos. Los huecos tienen carga eléctrica positiva de igual magnitud que la del electrón. Debido a este proceso, el semiconductor tiene la capacidad de conducir la corriente eléctrica¹²⁷.

En el proceso de excitación de los electrones, los pares electrón-hueco se forman de tal manera que en el equilibrio son iguales en número. Posteriormente, durante el proceso de relajación, se recombinan los electrones con los huecos.

Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Aquellos semiconductores en los cuáles la conducción de la corriente eléctrica se debe exclusivamente a la formación de pares electrón-hueco o cuando la influencia de las impurezas es despreciable, reciben el nombre de semiconductores intrínsecos, mientras que los extrínsecos generan corriente eléctrica debido a la presencia de impurezas.

Debido a que las cantidades pequeñas de impurezas en el cristal suministran electrones a la banda de conducción o capturan electrones de la banda de valencia formando huecos¹²⁸, tienen una gran importancia los semiconductores extrínsecos.

En un semiconductor extrínseco se pueden presentar dos tipos de impurezas: i) impurezas donadoras, que tienen la característica de que estos átomos pueden ceder electrones a la banda de conducción del cristal. Los semiconductores que contienen estas impurezas reciben el nombre de semiconductores por exceso o del tipo "n". ii) Impurezas aceptoras, que tienen la propiedad de capturar electrones de la banda ocupada del cristal. Los semiconductores que contienen este tipo de impurezas se denominan semiconductores por defecto o del tipo "p". La presencia de impurezas dentro del semiconductor, origina que en su brecha se generen niveles energéticos. En el caso de impurezas que donan electrones, los niveles energéticos se encuentran dentro de la brecha y cerca de la banda de conducción; en este caso el nivel de Fermi (estado monoeléctrico real) en el que termina la ocupación de los estados de energía en el cero absoluto se desplaza hacia la banda de conducción. Para el caso en el que existen impurezas aceptoras en el semiconductor, los niveles se encontrarán dentro de la brecha, pero cerca de la banda de valencia; en este caso el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de valencia¹²⁹.

La mayor parte de los óxidos estequiométricos de metales de transición son dieléctricos. En estos materiales, los niveles "d" de valencia de los iones metálicos están vacíos debido a la transferencia de electrones hacia los niveles "2p" del oxígeno.

Sin embargo, los niveles "3d" o "4d" del ión metálico pueden ser ensanchados dentro de las bandas que están parcialmente llenas, por lo tanto, el movimiento de los electrones en las bandas "d" hace posible la conducción eléctrica. Esta es la razón por la que el TiO presenta la capacidad de conducir la corriente eléctrica¹³⁰.

En el caso del TiO_2 , si los electrones d participan en el enlace, los dos electrones de este nivel ya no estarán en él, sino en el "2p" del oxígeno extra, formando un enlace iónico. Dado que el nivel "3d" del TiO_2 puro y estequiométrico está vacío, este óxido es un dieléctrico. Sin embargo, las desviaciones en la estequiometría pueden producir huecos en la banda "2p" del oxígeno o electrones de conducción en la banda "3d" del titanio y hacer al TiO_2 un semiconductor extrínseco del tipo "n"; generalmente debido a la deficiencia de oxígeno del material¹³¹⁻¹³³. De esta manera, se pueden presentar diversos tipos de transiciones dependiendo de la estructura electrónica (estructura de bandas) que presente el material.

Se han utilizado diversos métodos teóricos¹³⁴⁻¹³⁸ en la determinación de la estructura de bandas del TiO_2 . Recientemente Glassford y Chelikowsky¹³⁹⁻¹⁴¹ calcularon la estructura de bandas del rutilo con una buena concordancia con los resultados experimentales de absorción y fotoelectroquímica^{142, 143}.

El rutilo presenta una estructura de bandas directa a lo largo de las direcciones de alta simetría, con una brecha de 3.02 eV¹⁴⁴. También presenta subbandas dentro de las bandas de valencia y de conducción, debidas principalmente a las interacciones spin-spin, spin-órbita, y a la hibridación de los orbitales "2p" del oxígeno con los orbitales "3d" del titanio^{139, 141, 145}. En contraste con el caso del rutilo hay pocas investigaciones teóricas de la fase anatasa^{146, 147}. Se sabe que el nivel de Fermi en la anatasa es más alto que en el rutilo en alrededor de 0.1 eV¹⁴⁸. La brecha reportada experimentalmente para anatasa es de 3.23¹⁴⁴ y la reportada para brukita es de ≈ 3.14 eV¹⁴⁹. Se sabe que películas delgadas de anatasa han mostrado una amplia brecha de absorción óptica, una menor masa efectiva del electrón y una mayor movilidad de acarreadores de carga que las películas de rutilo^{150, 151}.

1.6 Fotocatálisis

La contaminación del agua por compuestos orgánicos es un problema grave en la sociedad actual, no sólo de México. Existen contaminantes orgánicos persistentes disueltos en agua, procedentes de los efluentes residuales de procesos químicos industriales y del uso intensivo de pesticidas en actividades agrícolas; Por ejemplo, el fenol y clorofenol de la industria papelera, colorantes azo, y colorantes tipo antraquinona, así como anilina de la industria textil. El proceso de fotocatálisis permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, para que sin ninguna etapa intermedia provoque una serie de reacciones químicas (redox) que den lugar a la eliminación en un solo paso de la materia orgánica y de metales pesados disueltos en el agua proveniente de vertidos urbanos, industriales y agrícolas.

La oxidación fotocatalítica heterogénea, como se conoce a la fotocatálisis, forma parte de una serie de tecnologías avanzadas que comprenden la generación de especies reactivas oxidantes en medio acuoso. Estas especies reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO₂, agua e iones inorgánicos.

La fotocatálisis¹⁵² consiste en la activación de un semiconductor, generalmente óxido de titanio (TiO₂), con radiación ultravioleta de energía igual o superior a la correspondiente a la brecha de energía de 3.2 eV, para el caso de anatasa. En este proceso se forma un par hueco/electrón como consecuencia del paso de un electrón de la banda de valencia a la de conducción:



El par hueco/electrón activo puede: a) reaccionar con el agua, formando radicales OH• muy reactivos sobre la superficie del semiconductor que posteriormente reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en el agua; b) oxidar directamente los compuestos orgánicos, degradándolos.

2. Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de muestras

Se sintetizó, vía el método sol-gel¹⁰⁹, titania dopada con Sn en concentraciones de 1, 5 y 10% en mol. Los reactivos utilizados fueron: n-butóxido de titanio IV (Aldrich 97%), agua destilada, etanol (alcohol etílico absoluto J. T. Baker 99.9%) y como catalizador de hidrólisis se utilizó ácido clorhídrico, HCl. La relación molar agua/alcóxido fue de 4 y la relación molar de ácido/alcóxido fue de 0.2 para HCl, la cual produce una oxo reacción de 98%^{109,118}.

La síntesis se realizó en un matraz de bola de 250 ml con tres boquillas en las cuales se colocó respectivamente un adicionador para la introducción de agua, gota a gota, un termómetro y tapones. Así mismo se colocó una perla magnética de agitación para el mezclado de la solución; se montó el matraz en una parrilla eléctrica con agitación magnética regulable.

2.2 Procedimiento

El n-butóxido de Titanio (Aldrich 97%) se disolvió a temperatura ambiente en alcohol etílico absoluto (J. T. Baker 99.9%). Después de homogeneizar la solución, mientras se agitaba continuamente, se agregó la cantidad apropiada de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98.9%) disuelto en alcohol etílico. A continuación se agregó la cantidad apropiada de HCl hasta tener un pH de 3. Posteriormente a esta fase se incorporó, gota a gota, a la solución agua y etanol, bajo continua agitación durante 4 h, hasta que la muestra geló. Los geles se secaron a temperatura ambiente en un vacío dinámico de 10 Torr, obteniendo finalmente un polvo amarillo, cuya tonalidad es variable en relación con el porcentaje de estaño. Para su análisis se tomaron 5 gramos de muestra de cada sistema para tratarlos térmicamente a 200, 400, 600 y 800 °C durante 12 h.

3. Técnicas de caracterización

3.1 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una herramienta que se aplica en la investigación de la estructura de materiales. Esta técnica se comenzó a emplear en 1912, cuando Max Von Laue demostró que los cristales difractan rayos-X, siendo la forma en que la difracción ocurre, lo que revela la estructura del cristal.

Un cristal se define como un sólido compuesto por átomos ordenados en un arreglo periódico con simetría traslacional en tres dimensiones. No todos los sólidos son cristalinos, algunos son amorfos (por ejemplo el vidrio), es decir, no presentan algún arreglo periódico regular a largo alcance entre sus átomos.

Los materiales cristalinos pueden constar de un solo cristal (monocristales) o de muchos cristales (policristalinos) que tienen dimensiones de algunos micrómetros o de algunos nanómetros; esto depende de la historia de preparación de la muestra. Cuando el material consta de un solo cristal su difractograma de rayos-X es un conjunto de puntos, esta técnica se conoce como difracción de mono cristal¹⁵³⁻¹⁵⁵. Cuando el material es policristalino sus cristales se encuentran orientados al azar y el difractograma en este caso no es un conjunto de puntos discretos, sino que por cada uno de los puntos en el caso del monocristal se genera un círculo con un radio que corresponde a la distancia entre el centro del difractograma y la posición del punto de difracción. Este último caso se conoce como difracción de rayos-X por el método de polvos¹⁵³⁻¹⁵⁵.

Los rayos-X se producen al incidir un haz de electrones sobre el ánodo de algún metal puro, por ejemplo, cobre, molibdeno, cobalto, cromo, níquel, plata o hierro. El tubo de rayos-X se encuentra en un vacío permanente, los electrones son producidos por un filamento de tungsteno incandescente, constituyendo el cátodo; para acelerarlos hacia el ánodo se emplea una diferencia de potencial.

En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia, por la que pasa, provoca dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el medio ambiente ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Los requisitos para que se de la difracción son: 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos espacialmente en una forma muy regular.

En 1914 Brägg, con el fin de explicar los ángulos observados por los haces difractados por un cristal (experimento de Laue), propuso una explicación sencilla: Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente se obtienen rayos difractados únicamente cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considerando que:

1. La dispersión es elástica, es decir que la longitud de onda del fotón no es modificada con la reflexión (dispersión coherente.)
2. Los planos son equidistantes.

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes es $2d\sin\theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente, figura 3.1.1.

Por otro lado, una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

donde :

n : orden de la reflexión de rayos-X ($n= 1,2,3\dots$)

λ : longitud de onda

d : espacio entre los planos cristalográficos

θ : ángulo de incidencia del haz de rayos-X

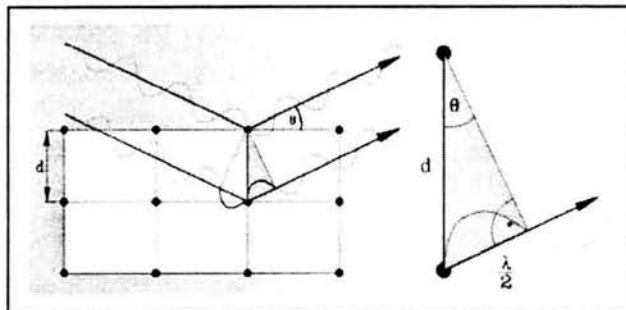


Figura 3.1.1 Interpretación grafica de la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

La ecuación anterior se conoce como la ley de Bragg.

3.1.1 Medición de la difracción de rayos-X

Preparación de la muestra. Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a polvo fino y homogéneo. En tal forma, el enorme número de pequeños cristalitas se orienta en todas las direcciones posibles. Así, cuando un haz de rayos-X atraviesa el material, puede esperarse que un número importante de policristales se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión de cualquier posible espaciamiento interplanar.

3.1.2 Interpretación de patrones de difracción

Los difractogramas son característicos para cada material y la identificación de los compuestos se basa en la posición de los picos (en términos de θ ó 2θ) y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción θ está determinado por el espacio (distancia interplanar) entre una familia de planos, ésta información se encuentra en una base de datos llamada JCPDF ¹⁵⁶.

3.1.3 Condiciones experimentales en DRX

Los patrones de difracción de las muestras colocadas en un portamuestras de vidrio fueron medidos a temperatura ambiente con radiación $\text{CuK}\alpha$ en un difractómetro de rayos-X Bruker Advance D-8 de configuración θ - θ y un monocromador de grafito en el haz secundario. La intensidad de la difracción fue medida entre 15° y 110° , con un paso en 2θ de 0.02° con 2.2s por punto.

3.2 Refinamiento de la estructura cristalina

Desde el descubrimiento de la difracción de rayos-X por materiales cristalinos por M. von Laue¹⁵⁷, se aplicó la difracción de rayos-X para caracterizar las diferentes fases presentes en un material¹⁵⁸. Lo primero que se descubrió es que a cada fase cristalina corresponde sólo un difractograma de rayos-X.

Con esto, la cristalografía, ciencia que estudia los arreglos cristalinos en los sólidos, alcanzó un gran desarrollo. Una de las primeras tareas de los cristalógrafos fue la de obtener la cristalografía de las fases cristalinas típicas¹⁵⁸.

Obtener la cristalografía de una fase significa determinar su celda unitaria y la distribución de los átomos en ella. Para casi todas las fases cristalinas conocidas ha sido posible determinar su estructura cristalina y en los casos en que esto no ha sido posible, se consideran problemas abiertos que están en espera de solución. La determinación de la estructura cristalina se facilita cuando la muestra es un monocristal¹⁵⁹ en cuyo caso han sido desarrolladas diferentes técnicas, algunas de las cuales han sido aplicadas con éxito aún para muestras policristalinas¹⁶⁰.

Con el conocimiento generado sobre la estructura cristalina de las diferentes fases se han desarrollado bases de datos que hoy en día se usan para la identificación de las fases presentes en cualquier material.

Una vez que la estructura cristalina de una fase es conocida, existe el interés de analizar su evolución con el tratamiento térmico o con otros parámetros que la modifiquen. Conocer esta evolución es importante porque de ello dependerá entender muchas de las propiedades de los materiales, en donde la fase se encuentra inmersa. El efecto del tratamiento térmico, los parámetros de red, que definen las dimensiones de la celda unitaria, pueden modificarse ligeramente, o las posiciones de los átomos en la celda unitaria, o la ocupación de los diferentes sitios, generando vacancias. Todos estos pequeños cambios pueden determinarse refinando la estructura cristalina.

3.2.1 Método de Rietveld

Con la intención de cuantificar la concentración de las fases cristalinas presentes, así como obtener el tamaño promedio de cristal de cada fase presente en los materiales sintetizados se utilizó el método de Rietveld.

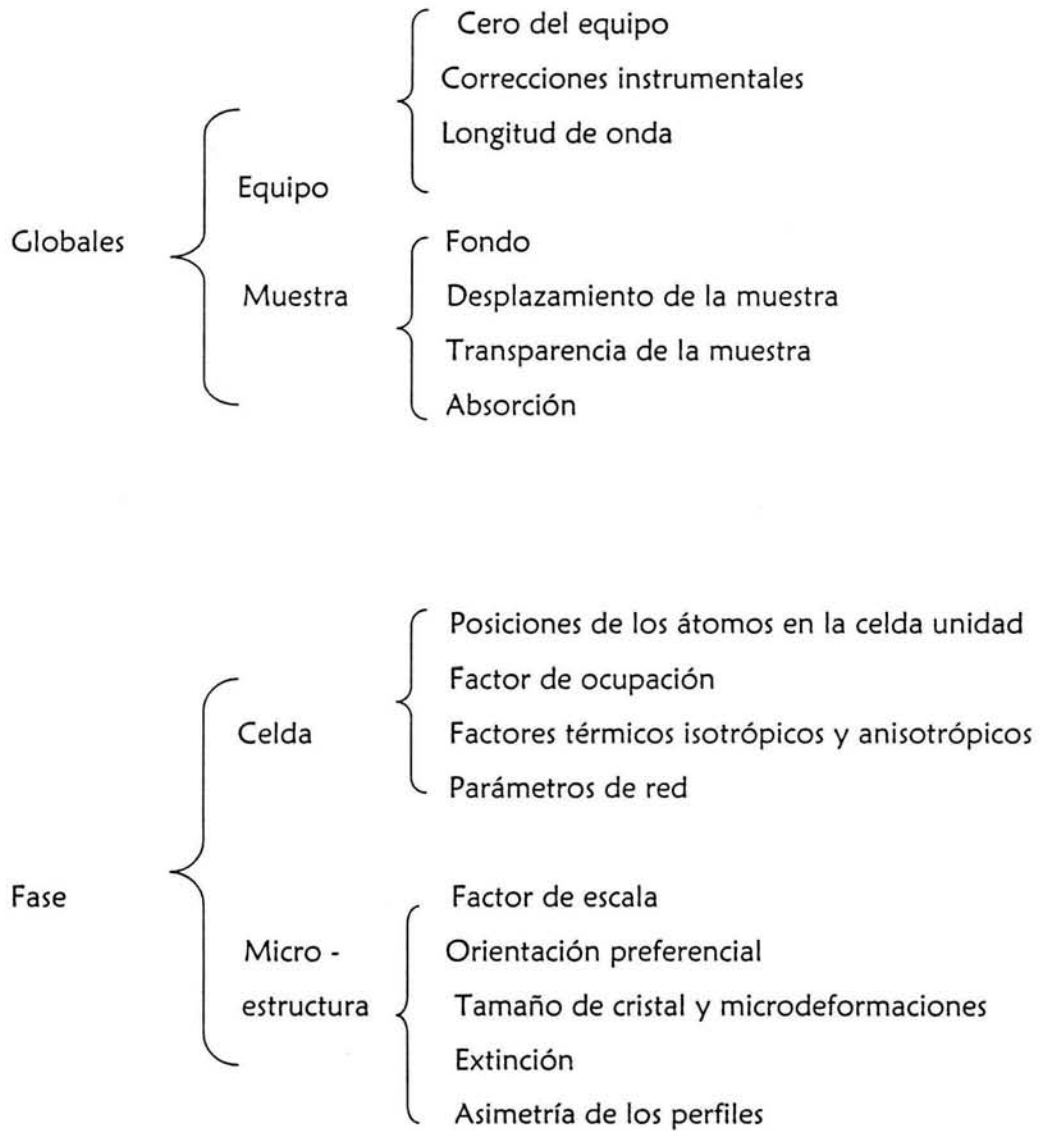
La idea del método fue propuesta por Hugo Rietveld ^{161,162} en los 60's y modificó la forma de pensar sobre cómo resolver los patrones complejos con muchas superposiciones. Uno de los resultados que elevaron el método a la palestra mundial fue la resolución de la estructura del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ cuando ésta aún no había podido ser resuelta por los métodos tradicionales de monocristal.

Un hecho que permitió que este método se desarrollara de forma tan intensa fue sin duda la generosa actitud del profesor Rietveld de distribuir su programa de forma gratuita entre la comunidad científica, tradición que se ha mantenido entre muchos investigadores.

El método de Rietveld se basa en ajustar un difractograma teórico a uno experimental, mediante el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre el patrón de difracción experimental y el patrón calculado.

Este patrón calculado se fundamenta en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad simétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentraciones, tamaño de cristal, microdeformaciones, etc.), instrumentales (cero del equipo, aberraciones de la óptica, etc.).

Parámetros



3.2.2 Descripción de la técnica de Rietveld

Para refinar una estructura cristalina se procede de la manera siguiente: Se obtiene el difractograma de rayos-X de la muestra que se está analizando; en seguida, se identifican todas las fases presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas. Con esta información cristalográfica, que contiene parámetros constantes y parámetros variables (como los parámetros de red y las coordenadas de algunos átomos), y un modelo para el arreglo experimental, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es mínima.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados es la función S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

en donde

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad del difractograma de polvos medida en el punto i ; i normalmente representa a un ángulo de difracción, una distancia o una energía, y_{ci} es la intensidad calculada en el punto i . La suma es sobre todos los puntos para los que se ha medido el difractograma.

Para modelar la intensidad y_{ci} del difractograma en el punto i se toma en cuenta que el respectivo difractograma experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo, y la producida por las fases cristalinas. Estas contribuciones quedan representadas en la siguiente ecuación

$$y_{ci} = s \sum_K L_K / F_K \phi (2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3)$$

En donde:

s es el factor de escala,

K representa los índices de Miller, (h, k, l) , asociados a un pico de difracción,

L_K corresponde a la polarización de Lorentz,

ϕ es la función que modela el perfil de los picos de difracción,

P_K es la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra,

A es el factor de absorción,

F_K es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg K , y

y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

Criterios de ajuste.

Como la función que se minimiza es S_y (definida en la ecuación 2), con ella se genera el residuo

$$R_{WP} = [S_y / (\sum w_i y_i^2)]^{1/2} \quad (4)$$

Cuyo valor se emplea como criterio para determinar la calidad del ajuste entre los difractogramas experimental y teórico. Para tener una mejor idea de qué tan bien se está modelando una estructura cristalina se define otro residuo dado por:

$$R = \sum | [I_K(\text{obs})]^{1/2} - [I_K(\text{calc})]^{1/2} | / \sum [I_K(\text{obs})]^{1/2} = R_F \quad (5)$$

En donde I_K es la intensidad asignada al pico de difracción K después del refinamiento.

3.2.3 Códigos usados para el refinamiento

Las estructuras cristalinas de las muestras empleadas en el presente trabajo fueron refinadas por el método de Rietveld usando el código FULLPROF98¹⁶³; el perfil de los picos fue modelado con funciones Pseudo-Voigt¹⁶⁴ que contienen el tamaño promedio de cristal y microesfuerzos como dos de sus parámetros característicos¹⁶⁵.

Las desviaciones estándar, las cuales muestran la última variación de un número, están dadas entre paréntesis. Debe tenerse presente que esta desviación estándar no es una estimación del análisis como un todo, sino únicamente de los errores mínimos probables basados en su distribución normal ¹⁶⁶.

3.3 Análisis térmico

Bajo la denominación de Análisis térmico se engloba al conjunto de técnicas basadas en la medida de la relación dinámica entre alguna propiedad de la materia y la temperatura. Entre ellas destacan las técnicas basadas en cambios de peso, como es la Termogravimetría (TG), las basadas en los intercambios de calor, como son el Análisis Térmico Diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés), y las técnicas basadas en las propiedades mecánicas, como es el Análisis Termomecánico (TMA, por sus siglas en inglés) ¹⁶⁷.

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico es el estudio continuo de la variación de masa de una muestra, sometida a un cambio térmico en condiciones de operación controladas. Es una técnica por medio de la cual se registra la variación de peso de la muestra al incrementar la temperatura de la misma. El cambio de peso puede ser registrado en forma continua y se grafica en función de la temperatura. Las variaciones de peso son el resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos¹⁶⁸.

Las principales causas para la variación de peso son:

1. Evaporación de moléculas de agua fisisorbidas y/o quimisorbidas en los poros del material; donde puede determinarse el grado de humedad y de hidratación.
2. Volatilización, perdiendo moléculas de sustancias volátiles que pudieran estar absorbidas en la muestra.
3. Descomposición de compuestos orgánicos, los cuales al sufrir una reacción de pirólisis provocan procesos de deshidrogenación y descarbonización.
4. Combustión de compuestos orgánicos por reacción con el O_2 dando lugar a CO_2 y H_2O .
5. Aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado generalmente por reacciones de oxidación en un intervalo de temperatura alto.
6. El efecto del tamaño de la muestra, atmósfera de arrastre y velocidad de calentamiento.

3.3.2 Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial es el estudio continuo de la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos a un cambio térmico en condiciones de operación controladas¹⁶⁹.

La finalidad de estos estudios, que suelen realizarse en forma simultánea, apunta hacia alguno de los siguientes propósitos: Estudios de transiciones de fase, apoyo en la identificación de fases cristalinas, estudios de deshidratación, estimación de la entalpía y apoyo al desarrollo de diagramas de fase.

3.3.3 Condiciones experimentales de los análisis térmicos

Los cambios de temperatura y pérdida de peso asociados a las transformaciones de fase se determinaron por termogravimetría y análisis térmico diferencial, el equipo utilizado en este trabajo para realizar los análisis fue un termoanalizador simultáneo TG-DTA Mettler Toledo Star modelo 851e, en un intervalo de temperatura desde la ambiente hasta 1200°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min bajo atmósfera de aire.

3.4 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una herramienta muy poderosa para el análisis de materiales, permite ver en detalle muestras de tamaños muy pequeños. Dentro del estudio microestructural de una muestra, el microscopio es fundamental.

El funcionamiento de un microscopio electrónico se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con los átomos de la muestra, lo que produce varias formas de radiación¹⁷⁰, figura 3.4, cada una de ellas proporciona cierto tipo de información, lo que da lugar a técnicas de análisis diferentes.

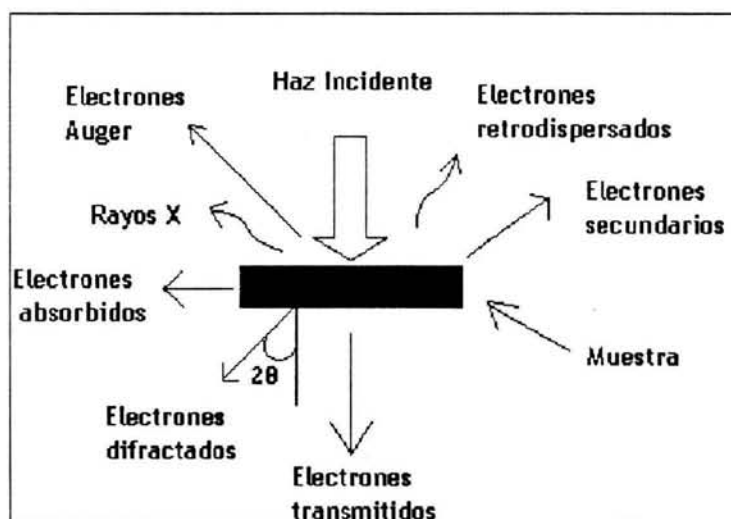


Figura 3.4 Tipos de radiación producida por la interacción de un haz de electrones con una muestra.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica es particularmente útil no solo para conocer la topología, tamaño de partícula y morfología a escala microscópica de un material, sino que además en ciertos casos es posible determinar las variaciones de composición química e identificar las diferentes fases de una microestructura, las cuales se identifican por el cambio de contraste en la imagen obtenida.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para examinar y analizar las características microestructurales de la superficie de los objetos sólidos. La razón principal por la cual se utiliza el MEB es la resolución que se puede obtener, con valores del orden de 5 nm (50 Å). En equipos más avanzados se pueden llegar a resoluciones de aproximadamente 2.5 nm (25 Å). Otra característica importante del MEB es su profundidad de foco, la cual proporciona un perfil tridimensional de la imagen de la muestra¹⁷¹.

Las imágenes MEB se generan a través de la recolección de los electrones secundarios y los retrodispersados producidos en la interacción del haz con la muestra. Los electrones secundarios permiten la obtención de imágenes en pantalla con una alta resolución. La apariencia tridimensional, así como el sombreado que dan los relieves a las imágenes creadas, es debida a los electrones secundarios.

3.4.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Utilizando el haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido, se pueden realizar análisis químicos elementales midiendo la energía y la distribución de la intensidad de las señales de rayos-X generadas en el material por el haz de electrones incidente. Existen varios métodos para detectar y medir estas señales, así como para convertirlas a una forma útil para realizar análisis cualitativos y cuantitativos. Esto se realiza mediante el acoplamiento de un espectrómetro de dispersión de energía al MEB para obtener la composición química elemental del material de estudio.

La señal de rayos-X característicos que proveniente de la muestra pasa a través de una ventana delgada de berilio, llegando a un detector de estado sólido de Si (Li), el cual está a la temperatura del N₂ líquido. Mediante esta técnica ahora es posible detectar las señales provenientes de elementos con números atómicos pequeños ($Z \geq 10$ con ventana de Be y $Z \geq 4$ sin ventana, o con una ventana muy delgada).

La absorción de cada fotón individual de rayos-X conduce a la expulsión de un fotoelectrón, el cual pierde la mayor parte de su energía en el proceso de formación de pares hueco-electrón, y éstos a su vez forman pulsos eléctricos, los cuales se convierten en pulsos de voltaje por medio de un preamplificador sensitivo de carga. Esta señal se amplifica y ajusta mediante un amplificador principal y finalmente pasa a un analizador multicanal (MCA), donde se clasifican los pulsos por voltaje. La distribución de voltaje se puede desplegar sobre un tubo de rayos catódicos o un registrador X-Y. La señal del MCA en la mayoría de los instrumentos pasa directamente a una computadora para procesar los datos y obtener un espectro con picos de identificación y programas para la cuantificación¹⁷².

El método de EDS brinda un análisis químico confiable de muy pequeñas cantidades de material. El diámetro del lugar del análisis es cercano a 2 μ m y la penetración del haz es de aproximadamente 6 μ m.

3.4.3 Condiciones experimentales de microscopía electrónica

Las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron con un microscopio electrónico analítico de transmisión Marca Jeol modelo 100 CX.

Para obtener la morfología de las muestras y el análisis elemental se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-5600LV con análisis de dispersión de energía de rayos-X.

3.5 Adsorción física y propiedades texturales de sólidos

En el contexto de las propiedades texturales de sólidos catalíticos el área específica se refiere al área geométrica e interna que posee un material, la cual se encuentra expuesta a un gas (N_2 , Kr, etc.) medida en metros cuadrados por gramo (m^2/g). Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente la superficie del sólido estudiado. Se define la existencia de la monocapa por la culminación de la curva de volumen adsorbido vs P/P_0 (donde P es la presión atmosférica y P_0 es la presión de saturación del adsorbato), obteniéndose un número N de moléculas adsorbidas que completan la monocapa. Uno de los métodos que se usan con más frecuencia para esta operación está basado en la adsorción de N_2 a $77^\circ K$, debido a su baja reactividad, fácil condensación y acceso a los poros del material (dimensiones moleculares)¹⁷³.

Para el caso del nitrógeno, el área transversal promedio que se utiliza¹⁷⁴ es $\sigma_0 = 0.16 \text{ nm}^2$. De esta forma, si se utilizan M gramos de muestra para medir la isoterma de adsorción, el área A que se obtiene es:

$$A = \frac{N_s \sigma_0 \cdot 10^{18} \text{ m}^2/g}{M} \quad (6)$$

en donde :

N_s = número de moléculas adsorbidas

σ_0 = área transversal molecular en nm^2

M = masa de la muestra en gramos

El área A que se obtiene de esta manera, depende del gas utilizado como adsorbato y, por esta razón, existe una tendencia a emplear al nitrógeno como gas de referencia, refiriendo a dicho gas todas las áreas medidas por este método.

Las técnicas experimentales para la determinación de las propiedades texturales están basadas en la atracción tipo Van der Waals de las moléculas del adsorbato por la superficie de un sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interface entre el gas y el sólido.

Este fenómeno universal y espontáneo ha recibido el nombre de adsorción, el cual debe distinguirse de absorción, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido.

El estudio de los sólidos por medio de la adsorción comenzó con Langmuir (1916)¹⁷⁵, quien dedujo que las moléculas de gas adsorbidas sobre una superficie sólida forman una cobertura completa con una capa de grosor molecular, la monocapa, cuando es expresada por unidad de masa. Más tarde Brunauer, Emmett y Teller (1938)¹⁷⁶, sugirieron una extensión a ésta teoría, suponiendo que la adsorción puede llegar más allá de una monocapa, lo que resulta en una adsorción tipo multicapa, esta es la teoría BET. La teoría BDDT (Brunauer, Deming y Teller 1940)¹⁷⁷ es una extensión de la teoría BET, y se usa todavía para la interpretación de los datos en la determinación del área específica en sólidos no porosos divididos finamente.

La energía con la que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas permite clasificar a la adsorción en física y química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida y es del orden de 2-6 Kcal/mol. Sin embargo, en la adsorción química la fuerza de interacción es más intensa y localizada, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que sólo intervienen algunas moléculas del sólido (100 –200 kcal/mol).

Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse tan sólo por evacuación, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aún este procedimiento puede ser insuficiente. La teoría BET se aplica al caso de adsorción física.

Las isothermas de adsorción son clasificadas por la IUPAC¹⁷⁸ de acuerdo con el esquema de la teoría BDDT (figura 2.5.1). Se pueden distinguir seis tipos, pero solo cuatro de ellos son comúnmente encontrados en la caracterización catalítica¹⁷⁹.

Algunas isothermas presentan el fenómeno de histéresis y la forma de ésta provee información acerca de la estructura porosa del sólido, la forma de la histéresis se clasifican en cuatro tipos¹⁸⁰, H1 a H4 (figura 2.5.2). La presencia de histéresis generalmente implica que la condensación capilar ha tenido lugar.

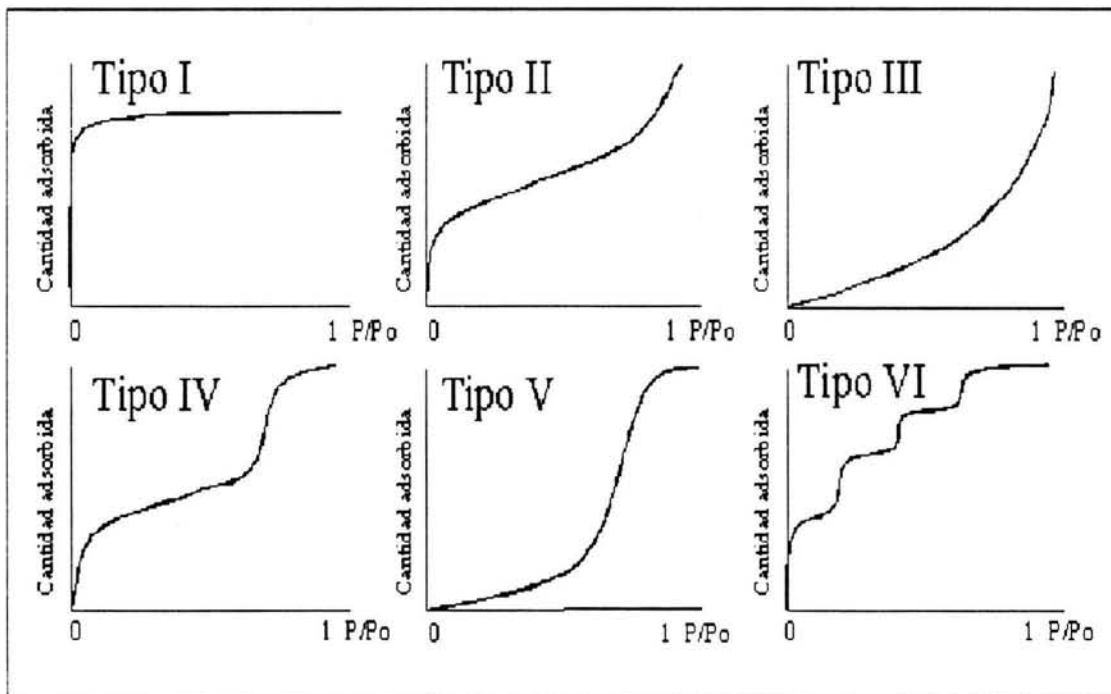


Figura 3.5.1 Isothermas de adsorción de acuerdo con el esquema de la teoría BDDT

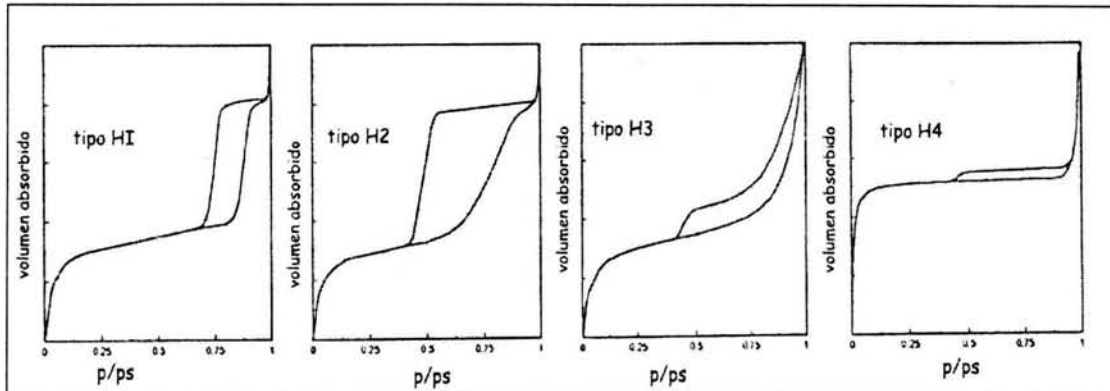


Figura 3.5.2 Forma de histéresis de las isothermas de adsorción

3.5.1 Método BET

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas está basada en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método BET.¹⁸¹ La penetración de los poros del sólido por un líquido generalmente mercurio a temperatura ambiente, es la técnica alterna más utilizada, fuera del método BET.

El método BET, no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por los autores mencionados anteriormente. Los variados métodos resultan de las diversas técnicas experimentales que se utilizan para obtener isothermas de adsorción. Como se dijo anteriormente, el punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido; en condiciones de equilibrio termodinámico hay un número N_a de moléculas que pueden convertirse a un volumen adsorbido V_a en condiciones normales de temperatura T y presión P mediante la ley de gases ideales:

$$PV_a = N_aRT \quad (7)$$

Y R es la constante de los gases. El método BET supone que la adsorción es física, en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Basándose en estas condiciones, una derivación cinética o estadística, permite obtener la ecuación linealizada para la isoterma de BET.¹⁷⁶

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

En donde V_a es el volumen del gas adsorbido (adsorbato) a la presión P en condiciones normales de temperatura y presión (NTP), V_m es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa completa, C es una constante que depende de la temperatura y P_0 es la presión de saturación del adsorbato.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas es una de las herramientas más importantes y de las de mayor uso en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales.

Los datos de adsorción del gas son generados, midiendo en el equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa (P/P_0), donde la P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión saturada en el equilibrio. La forma de la gráfica V_a o V_d versus P/P_0 varía en la forma (pendientes) y el tamaño, dependiendo de los poros y los tipos de agregación de las muestras.

3.5.2 Determinación del área específica

Una característica textural de gran importancia en la preparación del sólido catalítico es el área específica de éste accesible al adsorbato. Calculando el volumen de la monocapa completa del gas adsorbido y conociendo el área transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de una molécula de Nitrógeno es de 16.2 \AA^2 . Si la muestra tiene un área específica pequeña (menor o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$), es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón o Argón en lugar de nitrógeno, el área transversal para el Kriptón es igual a 21.0 \AA^2 .

Entonces, el área específica de una muestra, si se utiliza al nitrógeno como adsorbato, se calcula a partir de la ecuación:

$$A \text{ (m}^2/\text{g)} = \frac{\sigma \text{ (\AA}^2\text{)E-20 X 6.023E23 X } V_m \text{ (cc/g)}}{22.414\text{E03}} \quad (9)$$

al sustituir el valor de σ para el nitrógeno y el volumen de la monocapa V_m , la ecuación se reduce a:

$$A \text{ (m}^2/\text{g)} = 4.35 / \text{intersección} + \text{pendiente} \quad (10)$$

3.5.3 Método BJH

Para obtener la distribución de diámetros de poro a partir de los datos de adsorción, se necesita proceder con más cuidado. Hasta ahora, el método utilizado con mayor frecuencia es el BJH¹⁸¹ (Barret, Joyner y Halenda, 1951) basado en un modelo de poros cilíndricos y es esencialmente una aproximación numérica basada en la ecuación integral de Wheeler (1955)¹⁸².

3.5.4 Distribución del diámetro de poro

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. La cuantificación del área específica de los poros del sólido, es muy importante, debido a que ahí es dónde se lleva a cabo el fenómeno catalítico, por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas de los reactivos difundirse en su interior. Lo anterior se logra a partir del cálculo de la distribución del diámetro de poros; para obtenerla se procede como sigue: Una vez que la isoterma de adsorción termina, se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción, observándose la histéresis. La evacuación se hace poco a poco para obtener puntos de equilibrio y tener una serie de puntos experimentales. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poro.

Algunas de las isotermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción dando lugar a la formación de los llamados rizados de histéresis que representan las cantidades obtenidas o por la adición o desorción progresiva en el sistema. De acuerdo a Ramsay ¹⁸³ las fuerzas de tensión superficial creadas en un gel durante la remoción del disolvente pueden provocar en el sólido ampliar la estructura interna o colapsarla al aumentar la coordinación de las partículas.

La porosidad vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total de sólido, es desarrollada debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella cuando la estructura reticular del gel llega a ser lo suficientemente endurecida que resiste las fuerzas comprensivas de la tensión superficial.

Los sistemas porosos en los sólidos son de distintas clases. Los poros individuales pueden variar grandemente en tamaño y forma dentro de un sólido dado y entre un material y otro. Una característica importante de los poros es su amplitud o ancho del poro¹⁸⁰. Una clasificación aceptada por la IUPAC es la siguiente :

- i) Microporos Tamaño menor de 2 nm, ultramicroporos tamaño mayor a 0.7 nm
- ii) Mesoporos Entre 2 y 50 nm
- iii) Macroporos tamaño mayor de 50nm (500 Å)

En los microporos, el potencial de interacción es significativamente más alto que en los poros anchos debido a la proximidad de las paredes y la cantidad de adsorbato adsorbida a una presión dada.

En los mesoporos, la condensación capilar con su característico rizo de histéresis tiene lugar, mientras que en el rango de los macroporos, los poros son tan amplios que es posible explorar la isoterma en detalle debido a que la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

3.5.5 Condiciones experimentales para la determinación de las propiedades texturales

Las áreas específicas, el volumen y diámetro promedio de poros de los sólidos examinados en este estudio fueron obtenidos en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP 2000 por medio de la adsorción de nitrógeno a 77K (-196 ° C), previo a la fisorción las muestras fueron desgasificadas por dos horas a 270 ° C. La estimación del área específica se realizó mediante el método BET utilizando presiones relativas (P/Po) de nitrógeno de acuerdo al método ASTM-D-3663.

La distribución de tamaño y forma del poro está estrechamente relacionada con la forma de la curva de histéresis de acuerdo con la IUAPAC¹⁷⁶⁻¹⁷⁸, el análisis de las isothermas de adsorción – desorción fue completado tomando como criterio la inspección de la forma de la curva de histéresis basado en la llamada *DBC* (descending boundary curve)¹⁸⁴.

3.6 Espectrofotometría ultravioleta visible.

El análisis en la región ultravioleta visible es una técnica que forma parte del campo de estudio de la espectroscopía molecular, la cual estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gama de frecuencias y /o longitudes de onda y por esta razón se dividen en diferentes regiones (llamadas regiones espectrales) entre las cuales se encuentra definido el UV-Vis.

Cuando la radiación pasa de un vacío a la superficie de una porción de materia, el vector de la radiación actúa recíprocamente con los átomos y moléculas del medio. No obstante, la naturaleza de la acción mutua puede variar según las propiedades de la materia. Como consecuencia, la radiación puede ser transmitida, absorbida, reflejada o dispersada.

La espectroscopía consiste en el análisis de la radiación electromagnética absorbida, emitida o reflejada por átomos, moléculas u otras especies químicas. La absorción y emisión de la radiación electromagnética se asocia con cambios en los estados de energía de las especies. La espectrofotometría UV-Vis usa radiación electromagnética de la región ultravioleta y visible para promover energéticamente electrones de valencia en una molécula hacia un estado de energía excitado. Un espectrofotómetro de UV-Vis mide entonces la absorción de la energía para promover el electrón de la molécula a una longitud de onda específica o sobre un intervalo de longitudes de onda.

La cantidad de radiación electromagnética absorbida por una especie en solución depende de su concentración, la longitud de la trayectoria de la radiación electromagnética y la absorptividad molar específica de la especie. Esto se define como la ley de Lambert-Beer, la cual indica que la absorbancia de una solución, gas o sólido es directamente proporcional a la concentración de especies absorbentes cuando la longitud de la trayectoria luminosa es fija, y directamente proporcional a la trayectoria del haz luminoso cuando la concentración es fija.

La espectrofotometría UV-Vis, es una técnica de análisis que permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta-visible (200-800nm) en sólidos finamente pulverizados y es un método muy simple para evaluar la estructura de bandas de la mayoría de los semiconductores.

En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón y lo traslada desde un estado de baja energía hasta un estado de alta energía.

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción α , el cual está definido como la disminución relativa de la intensidad de luz a lo largo de la trayectoria de propagación (espesor de la muestra). Generalmente, y de una manera sencilla, el coeficiente de absorción se expresa mediante la ley de Lambert-Beer¹⁸⁵.

$$A = \alpha b l \quad (11)$$

donde:

A es la absorbancia

α es el coeficiente de absorción

b es la concentración de especies absorbentes

l es la longitud de la trayectoria

3.6.1 Reflectancia difusa

El espectro de absorción es la medida más directa, y quizás, el método más simple para evaluar la estructura de bandas de los semiconductores.

Si la muestra es un sólido se utilizan preferiblemente mediciones de reflectancia difusa, para lo cual la luz penetra perpendicularmente la muestra y es posteriormente reflejada y colectada por un detector ubicado a 45° del rayo incidente. El fenómeno de reflectancia difusa involucra, en el caso de un material no absorbente ($k=0$), sólo la dispersión de fonones.

La reflectancia difusa se usa para estudiar las posibles transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción, además de otras transiciones posibles debidas a impurezas¹⁸⁶.

El cálculo de la brecha de banda (E_g), usando la espectroscopía UV – Vis es entonces un método alternativo para el estudio de la deficiencia estequiométrica y por lo tanto de los defectos en el material.

En este trabajo se estudió el comportamiento de las muestras TiO_2-Sn en toda la región UV – Vis (200-800 nm) del espectro electromagnético, ya que en esta región se presentan las transiciones fundamentales de la banda de valencia a la banda de conducción.

3.6.2 Condiciones experimentales para espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Los espectros de absorción de UV-vis de los sólidos sintetizados en este trabajo fueron obtenidas con en un espectrofotómetro Cary – III de Varian con una esfera de integración acoplada para estudios de reflectancia difusa. Se usó una muestra de MgO con una reflectancia del 100% como referencia.

A partir de los espectros de reflectancia difusa de los materiales de TiO₂-Sn, se calcularon los valores de la brecha (E_g). La evaluación de la brecha (E_g) en las muestras se calculó con la ayuda de la ecuación:

$$E_g = h\nu - \alpha^2 / A^2 \quad (1)$$

Donde:

α Es el coeficiente de absorción

$h\nu$ es la energía del fotón

De esta ecuación se tiene que α^2 es directamente proporcional a $(h\nu - E_g)$, cuando α^2 es igual a cero se tiene que $h\nu = E_g$ por lo que se puede relacionar la brecha de esta última.

En la práctica es la extrapolación de una cuerda que pasa por la mayoría de los puntos experimentales (del espectro de UV-Vis del material TiO₂-Sn), donde el ascenso de la absorción es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas (en donde el coeficiente de absorción es igual a cero). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la brecha del semiconductor.

El procedimiento matemático es como sigue:

De espectroscopía tenemos:

$$\underline{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad (2)$$

$\underline{\nu}$ es el número de onda

$$\nu = \underline{\nu}c \quad (3)$$

$$\nu = c/\lambda \quad (4)$$

ν es frecuencia

$$\text{De la ecuación: } h\nu = A (h\nu - E_g)^{m/2} \quad (5)$$

Donde $\alpha = h\nu$

m es la transición entre bandas

Cuando las transiciones son directas, el valor de $m = 1$, por lo que:

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

$$\alpha^2 = A^2 (h\nu - E_g) \quad (7)$$

$$\alpha^2 / A^2 = h\nu - E_g \quad (8)$$

$$E_g = h\nu - \alpha^2 / A^2 \quad (9)$$

Como $\alpha = 0$, se tiene que $E_g = h\nu$ (10)

Relacionando la ecuación 10 con la 2, tenemos

$$E_g = hc \underline{\nu} = hc / \lambda \quad (11)$$

Donde:

$$h = 6.62618 \times 10^{-27} \text{ erg seg}$$

$$c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ m/seg}$$

λ Es la longitud de onda de De Broglie. Se obtiene de los espectros de UV-Vis de los materiales $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ dada en cm^{-1}

E_g es la brecha del material.

$$E_g = hc/\lambda$$

$$E_g = 1237.86 \text{ eV.nm}/\lambda \text{ nm}$$

La aplicación de este método tiene una precisión de $\pm 0.01 \text{ eV}$.

3.7 Propiedades ácidas

Entre los varios métodos de evaluación de la acidez de un catalizador se encuentra la utilización de reacciones modelo, tales como las que involucran t-butanol, metilbutinol o isopropanol como reactivos, los que se descomponen dando productos cuya medida permite expresar la acidez o basicidad del catalizador. De esta forma la acidez de un catalizador (cantidad de sitios ácidos que posee) puede ser descrita por su habilidad o capacidad de deshidratar alcoholes, mientras que la deshidrogenación requiere la presencia tanto de sitios ácidos como básicos. La selectividad hacia deshidratación/deshidrogenación depende de muchos factores: estructura superficial, temperatura de reacción y pretratamiento de las muestras.

3.7.1 Deshidratación de isopropanol

La deshidratación de alcoholes es una reacción muy socorrida por su sencillez y la buena información que aporta sobre el comportamiento de diversos materiales sometidos a fenómenos químicos que involucran sitios que se comportan como ácidos o bases¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. La velocidad de reacción es una medida de la actividad específica y se define como los moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. El cálculo de la velocidad específica de la reacción se lleva a cabo según la siguiente reacción:

$$V = F/22400 \times P_v/760 \times 1000/m \times 273/T \times \%C_T/100$$

En donde:

F = Flujo de aire que pasa por el saturador

P_v = Presión de vapor del reactivo en el saturador (torr)

M = masa del catalizador en mg

$\%C_T$ = porcentaje de conversión total

V = velocidad de reacción en moles/gramo de catalizador

3.7.2 Condiciones experimentales para la reacción de deshidratación de isopropanol.

Se utilizó una planta para microreacción compuesta por un cromatógrafo de gases Hewlett packard 5890 series II con detector HP 5971 Mass selective, columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y dos metros de longitud empacada con carbowax al 8% sobre chromosorb W, presión parcial en el saturador de 22.31 torr, temperatura de 14 °C en el saturador, temperatura de reacción de 200 °C y presión atmosférica. La reacción se mantuvo con una conversión menor del 7 %.

3.8 Fotocatálisis

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se ha puesto en evidencia desde 1972 cuando Honda y Fujishima⁵⁴, descubrieron que, expuesto al sol, el dióxido de titanio, podía producir la disociación fotocatalítica del agua¹⁹⁰⁻¹⁹³, este efecto se basa en la utilización de la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida en el espectro electromagnético solar (200-400 nm) para provocar una reacción de oxidación. En este trabajo probaremos la titania dopada con Sn en la degradación de la 2,4 dinitroanilina.

3.8.1 Degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina

Las propiedades de la materia prima de los colorantes (halobencenos) demuestran que la 2,4 dinitroanilina es un compuesto sólido orgánico de color amarillo, polar; parcialmente soluble en agua, con punto de fusión de 187 ° C y es una base muy débil. Al igual que todas las aminas en medios ácidos forma sales y se reconvierte con facilidad en aminas libres. La 2,4 dinitroanilina presenta un pico de absorción Uv -Vis característico a 346 nm, el cual puede asignarse a la transición π - π^* del grupo cromóforo azo (-N =N-) y es el que se monitorea por medio de UV para determinar la degradación.

Se considera que la función que realizan los catalizadores es acelerar el proceso de recombinación de electrón–hueco con las partículas en la solución heterogénea, estas partículas son adheridas a la superficie del catalizador y mediante el periodo de radiación es posible la degradación por medio de un intercambio electrónico de una sustancia capaz de donar un par de electrones en este caso 2,4 DNA, a una especie capaz de aceptar el par de electrones (catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Sn}$).

El proceso fotocatalítico depende de la activación inicial del catalizador y de los radicales $\text{OH}\cdot$ Producidos. Se ha reportado¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ que estos radicales son fuertes oxidantes de compuestos aromáticos en solución acuosa y se forman principalmente en medios neutros y básicos, por lo cual pueden romper el anillo aromático de la 2,4 DNA en condiciones de pH neutras.

3.8.2 Condiciones experimentales de la degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitronilina

Se realizaron experimentos de fotólisis a temperatura ambiente. En un matraz de 1 litro se puso una solución acuosa, se agregaron 30 ppm de la 2,4-dinitroanilina, 100 mg del catalizador ($\text{TiO}_2 - \text{Sn}$). Bajo continúa agitación se irradió la solución en una caja cerrada con una lámpara de UV lamp Black-Ray modelo XX-15L, La cuál emite una radiación $\lambda = 254 \text{ nm}$ una intensidad de 1600 W/cm^2 . La intensidad de luz recibida por el recipiente fue de 1560 W/cm^2 . La velocidad de la reacción se monitoreó tomando alícuotas cada 10 minutos, las que se analizaron en un espectrofotómetro de UV–VIS Hewlett-Packard modelo 8452 equipado con un detector de arreglo de diodos. La concentración de la 2,4-dinitroanilina se calculó de la banda de absorción a 346 nm .

4. Resultados y análisis

4.1 Difracción de rayos-X

Las muestras obtenidas después de ser tratadas térmicamente a 200, 400, 600 y 800 °C durante 12 h, fueron caracterizadas por difracción de rayos-X. Los patrones de difracción de las muestras que contienen 1 % de estaño, fresca, con tratamiento térmico a 200, 400, 600 y 800 °C se presentan en la figura 4.1.1. En la identificación de fases cristalinas se encontró para este sistema sólo anatasa (PDF 21-1272) a 400 °C; anatasa y rutilo (PDF 21-1276) como fase minoritaria a 600 °C y rutilo junto con trazas de anatasa a 800 °C.

En el sistema con contenido de estaño de 5 %, figura 4.1.2, se identificaron las siguientes fases cristalinas: anatasa a 200 °C; anatasa y brukita (PDF 29-1360) a 400 °C ; anatasa y rutilo a 600 °C y únicamente rutilo a 800 °C.

El comportamiento de la muestra con un 10 % de estaño se presenta en la figura 4.1.3. En este sistema se identificó anatasa que inicia su cristalización a 200 °C; a 400 °C se identificó anatasa y brukita; a 600 °C se identifica anatasa, rutilo y casiterita (PDF 41-1445). A 800 °C las fases presentes son rutilo como fase mayoritaria y casiterita.

Todas las muestras sin tratamiento térmico (frescas) tienen un patrón de rayos-X característico de un material amorfo, lo que es indicativo de que se tuvo una buena condensación durante el proceso de síntesis, lo que evitó la formación de cristales de óxido. La presencia de residuos asociados a los precursores de titanio y dopante (estaño) impide el contacto entre los aglomerados de los óxidos metálicos para formar cristales, y estabiliza la estructura amorfa aún después de tratar térmicamente la muestra a 200 °C en el sistema con 1 % de estaño.

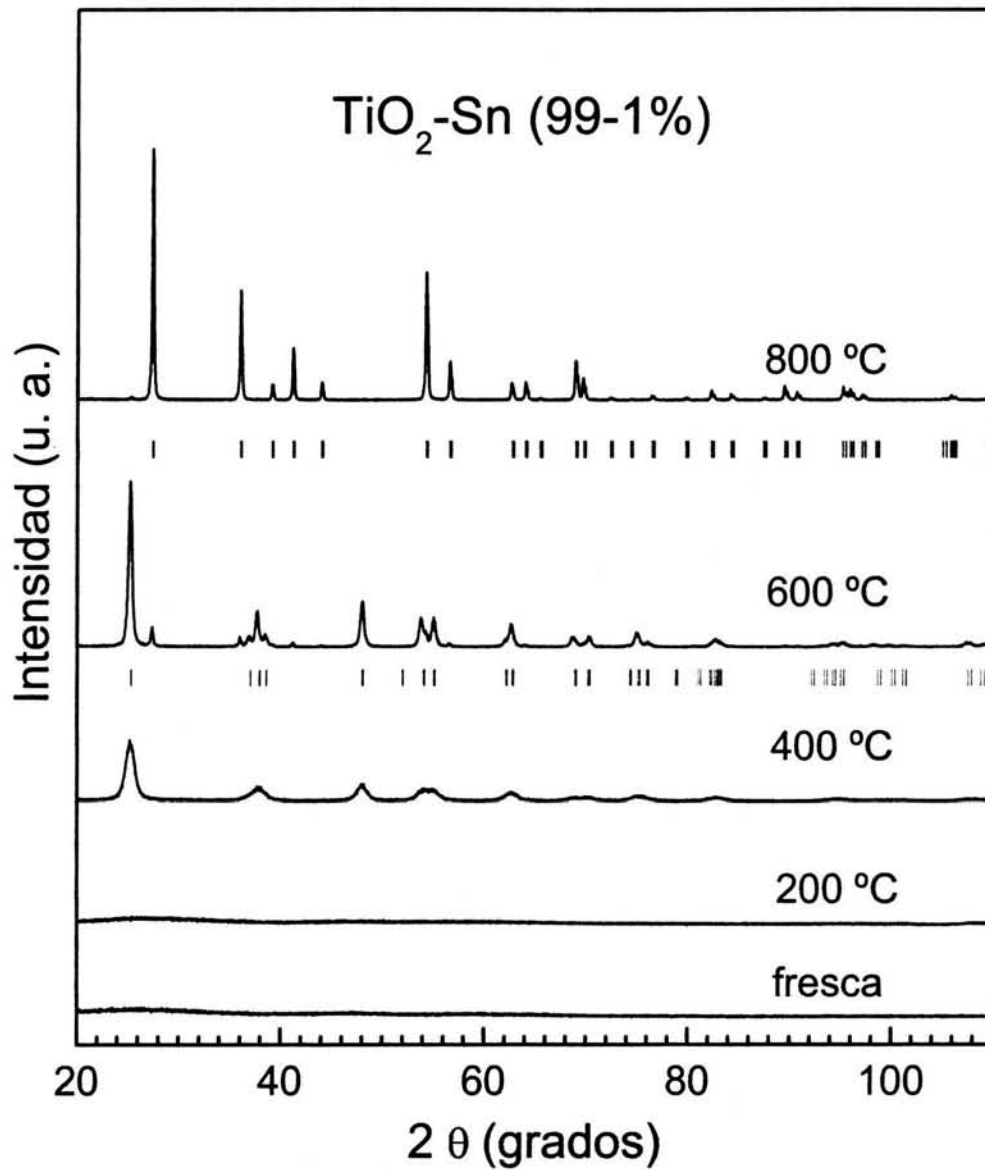


Figura 4.1.1 Patrones DRX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (99-1%) con tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Las marcas superiores corresponden a la fase rutilo y las inferiores a la fase anatasa.

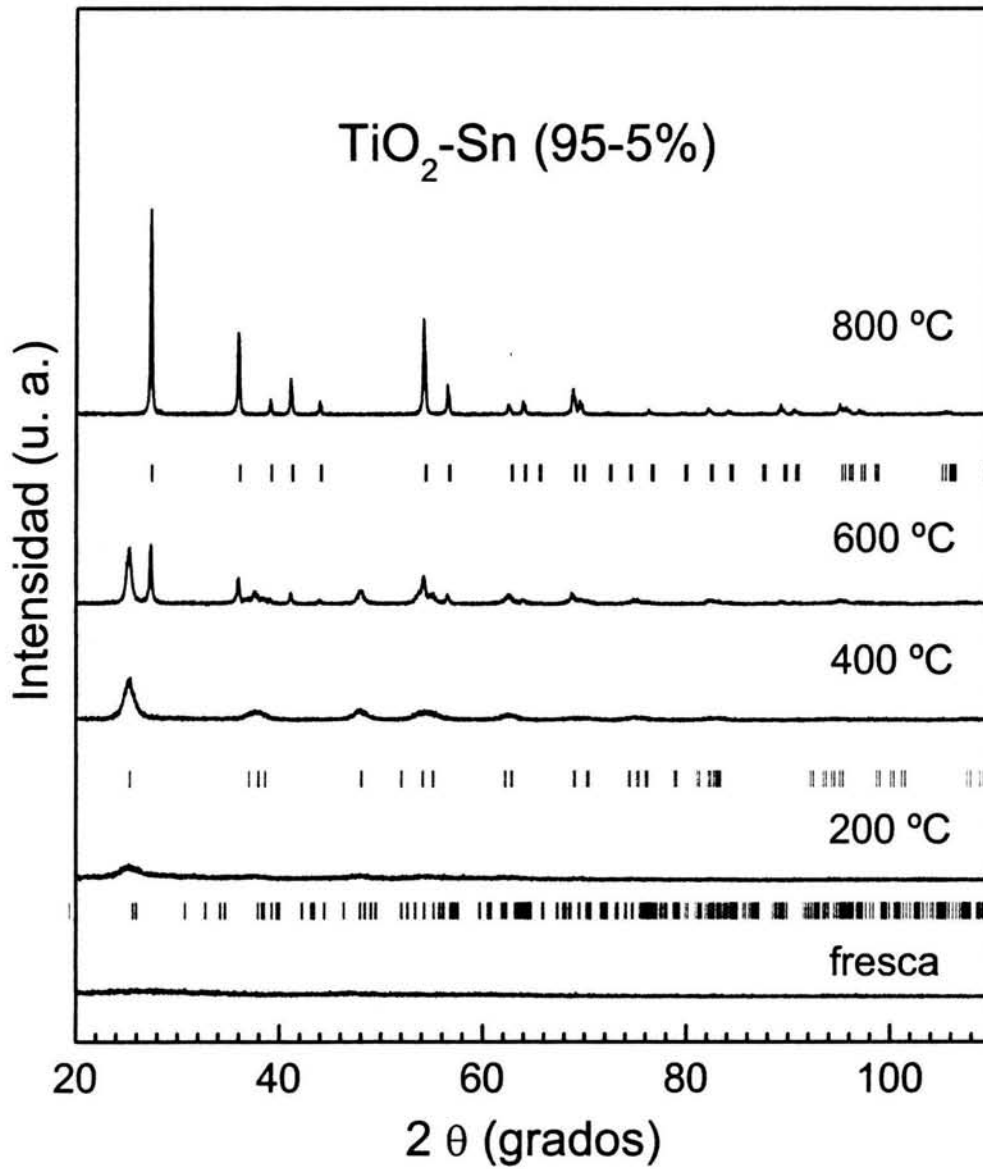


Figura 4.1.2 Patrones DRX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (95-5%) con tratamiento térmico hasta 800 °C. Las marcas superiores corresponden a la fase rutilo, las de en medio a la fase anatasa y las inferiores a la fase brukita.

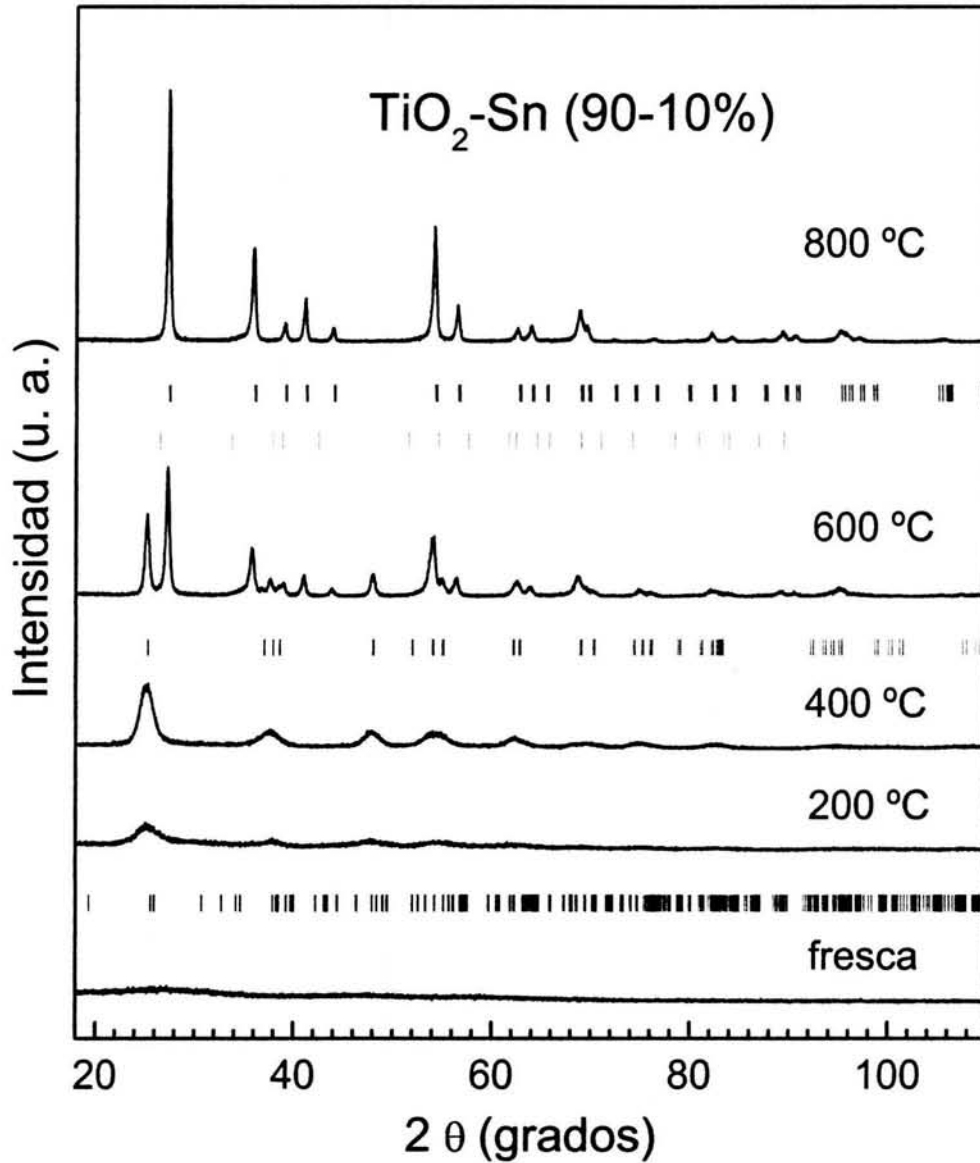


Figura 4.1.3 Patrones DRX de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (90-10%) con tratamiento térmico hasta 800 °C. Las marcas superiores corresponden a la fase rutilo, las siguientes a casiterita, las de en medio a la fase anatasa y las inferiores a la fase brukita.

Se observa que a medida que el contenido de estaño aumenta, el sistema con 5 % y 10 % de estaño, la anatasa inicia su cristalización a 200 °C. Esto último indica físicamente el efecto del estaño en la promoción de la transformación de amorfo a anatasa a menor temperatura, así como la formación de una solución sólida de Sn en titania con estructura de anatasa. A 400 °C aparece brukita y a 600 °C la proporción de rutilo aumenta con el contenido de Sn. Cuando se tiene un contenido de Sn de 10 % aparece casiterita desde los 600 °C.

4.2 Refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld

Del análisis por difracción de rayos-X se encontró que dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico de las muestras hay soluciones sólidas cristalinas con estructura de anatasa, rutilo, brukita o casiterita, a continuación se presenta el análisis cuantitativo de estas soluciones sólidas (figuras 4.2.1. y 4.2.2).

Para el refinamiento, la solución sólida de fase anatasa fue modelada con una celda unitaria tetragonal que tiene la simetría descrita por el grupo espacial $I4_1/amd$ (141) y las posiciones atómicas⁷¹ mostradas en la tabla 4.2.1. De acuerdo a esta Tabla las posiciones atómicas de titanio están fijas en la celda unitaria, mientras que el átomo de oxígeno tiene variable la coordenada z y sus parámetros de red son $a = 0.3785$ nm, y $c = 0.9514$ nm. Este polimorfo de la titania es de mayor simetría que la brukita y puede ser representado con un octaedro típico^{71, 91}.

Tabla 4.2.1. Anatasa, tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$ (141); Posiciones Atómicas:

Átomo	Sitio	X	Y	Z
Ti	4 ^a	0.0	0.75	0.125
O	8e	0.0	0.25	u

u = el valor inicial es de 0.08

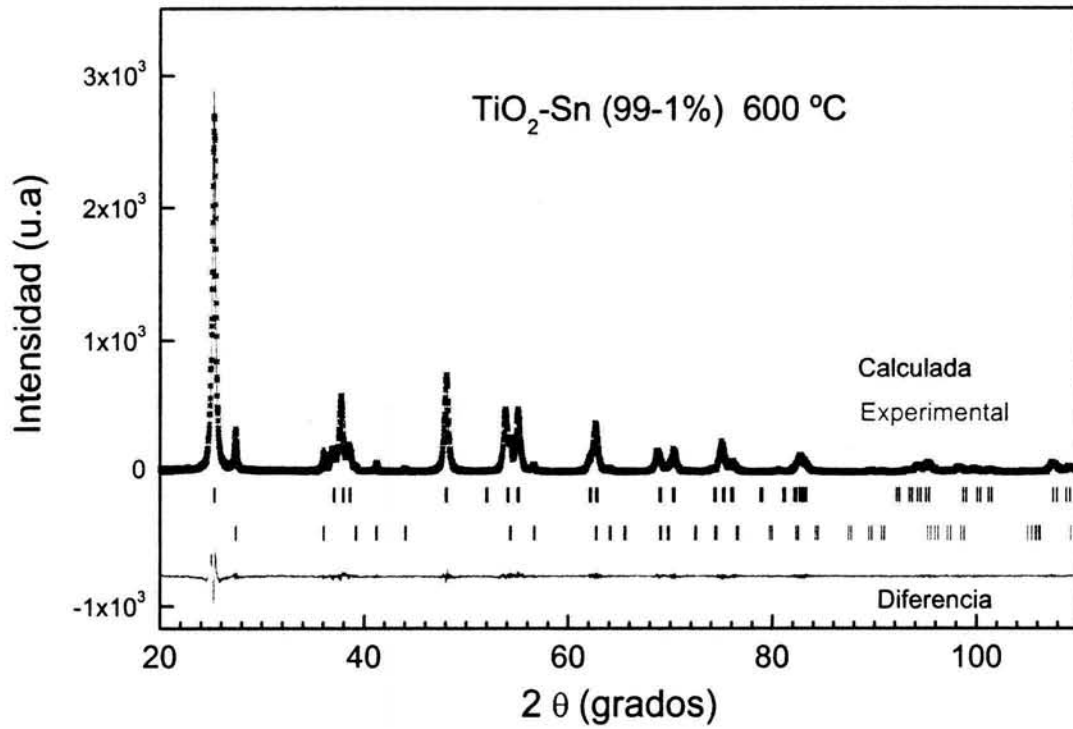


Figura 4.2.1 Refinamiento de la muestra con 1 % de Sn tratada térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$

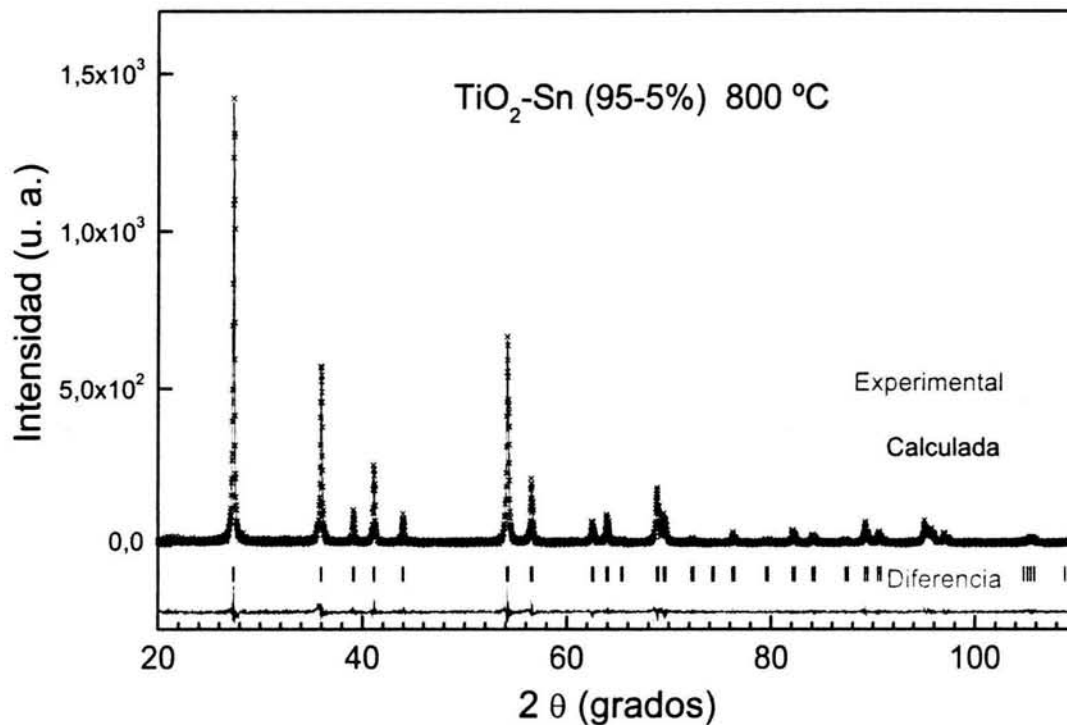


Figura 4.2.2 Refinamiento de la muestra con 5 % de Sn tratada térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$

La solución sólida con estructura cristalina de rutilo se refinó con una celda unitaria tetragonal⁷¹ que tiene la simetría descrita por el grupo espacial espacial $P4_2/mnm$ (136) y las posiciones atómicas descritas en la tabla 4.2.2. De acuerdo a esta tabla, la posición de los átomos de titanio es fija, mientras que los átomos de oxígeno tienen variables las coordenadas x y y , los cuales permiten una distorsión del octaedro formado con el átomo de titanio en su centro y los átomos de oxígeno en los vértices. Sus parámetros de red son $a = 0.45933\text{ nm}$ y $c = 0.29592\text{ nm}$.

Tabla 4.2.2. Rutilo, tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$ (136); Posiciones Atómicas:

Átomo	Sitio	X	Y	Z
Ti	2a	0.0	0.0	0.0
O	8e	v	v	0.0

v = son variables e iguales, el valor inicial es de 0.302

La brukita se refinó con una estructura cristalina ortorrómbica que tiene sus átomos en las posiciones dadas en la tabla 4.2.3 Tiene una simetría descrita por el grupo espacial $Pbca$ (61). Los átomos de oxígeno están en dos posiciones diferentes. Para el presente análisis se usaron los datos cristalográficos de brukita⁷¹ con parámetros de red $a = 0.9182$ nm, $b = 0.5456$ nm, y $c = 0.5143$ nm. La distribución atómica local de esta estructura puede ser descrita con un octaedro deformado⁹² con los átomos de titanio cerca del centro y los átomos de oxígeno en los vértices.

Tabla 4.2.3. Brukita, ortorrómbica, grupo espacial $Pbca$ (61); Posiciones Atómicas:

Átomo	Sitio	X	Y	Z
Ti	8c	0.127	0.113	0.873
O1	8c	0.01	0.155	0.180
O2	8c	0.23	0.105	0.465

La casiterita SnO_2 con estructura cristalina tipo rutilo se refinó con una celda unitaria tetragonal³⁵ que tiene la simetría descrita por el grupo espacial espacial $P4_2/mnm$ (136) y las posiciones atómicas descritas en la tabla 4.2.4 de acuerdo a esta tabla, la posición de los átomos de estaño están fijos a la celda unitaria, mientras que los átomos de oxígeno tienen variables las coordenadas x y y con parámetros de red $a = 0.4738$ nm y $c = 0.3188$ nm.

Tabla 4.2.4 Casiterita, tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$ (136); Posiciones Atómicas:

Átomo	Sitio	X	Y	Z
Sn	2a	0.0	0.0	0.0
O	8e	w	w	0.0

Mediante el refinamiento de las estructuras cristalinas, se obtuvo de manera detallada la cristalografía de las fases presentes, la concentración y tamaño promedio de cristal para cada fase. Resultados que se analizaron en función del tratamiento térmico de las muestras y el contenido de estaño.

Los resultados muestran que en el sistema con 1 % de Sn a 400 °C se tiene únicamente la solución sólida con estructura cristalina de anatasa con tamaño de cristal de 11.1 (1) nm (tabla 4.2.6). Este tamaño se incrementa cuando la muestra se trata a 600 °C. A esta temperatura, el análisis por Rietveld muestra que el 92 (2) % en peso de la muestra corresponde a la solución sólida con estructura de anatasa (tabla 4.2.5) y hay una pequeña proporción, 8.2 (7) % de la solución sólida con estructura de rutilo con tamaño de cristal de 47(2) nm como se observa en la tabla 4.2.6. En la muestra tratada a 800 °C rutilo es la fase mayoritaria con 99 (2) % y se observa una pequeña contribución de anatasa 0.8 (4) %.

En el sistema con 5 % de estaño se corrobora mediante el refinamiento la presencia de una solución sólida con estructura de brukita a 400 °C y muestra que solamente el 2.3 (3) % corresponde a esta fase (tabla 4.2.5). A 600 °C disminuye la concentración de la solución sólida de anatasa 62 (4) %, lo cual se debe a la transformación parcial a rutilo. A 800 °C la transformación a rutilo es completa estabilizándose la solución sólida con estructura de rutilo. La ausencia de señales adicionales indica que el estaño es soluble también en la fase rutilo de TiO_2 .

En el sistema con 10 % de estaño a 600 °C además de anatasa y rutilo inicia la segregación de casiterita, cuya concentración obtenida del refinamiento es de 19 (1) %.

Por lo tanto el límite de solubilidad de Sn en las fases de titanía se encuentra a temperaturas menores de 600 °C y a una concentración de estaño de 10 %. Es muy importante mencionar que la solución sólida de estaño en la anatasa no ha sido reportada en la literatura.

Tabla 4.2.5 Concentraciones de las fases (en peso) % en el sistema TiO₂-Sn

Muestra	Temp (°C)	Amorfo	Anatasa	Brokita	Rutilo	Casiterita
TiO ₂ -Sn (99-1%)	400	----	100.0	----	----	----
	600	----	92(2)	----	8.2(7)	----
	800	----	0.8(4)	----	99(2)	----
TiO ₂ -Sn (95-5%)	400	----	98(10)	2.3(3)	----	----
	600	----	62(4)	----	38(3)	----
	800	----	----	----	100.0	----
TiO ₂ -Sn (90-10%)	400	----	98(5)	2.0(2)	----	----
	600	----	32(2)	----	49(2)	19(1)
	800	----	----	----	86(3)	14(1)

Tabla 4.2.6 Tamaño promedio de cristal (nm) de las fases presentes en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ como función del contenido de Sn y la temperatura.

Muestra	Temp (°C)	Amorfo	Anatasa	Brookita	Rutilo	Casiterita
$\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (99-1%)	400	----	11.1(1)	----	----	----
	600	----	29.4(3)	----	47(2)	----
	800	----	55(17)	----	78.1(9)	----
$\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (95-5%)	400	----	9.2(3)	49(48)	----	----
	600	----	19.9(5)	----	43(2)	----
	800	----	----	----	73.20(3)	----
$\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (90-10%)	400	----	7.4(1)	83(5)	----	----
	600	----	23.0(4)	----	34(1)	45(12)
	800	----	----	----	46(1)	83(4)

En la tabla 4.2.5 se detallan las concentraciones de las fases en función de la temperatura de tratamiento y el contenido de estaño y en la tabla 4.2.6 se muestra el tamaño promedio de cristal en función de la temperatura y concentración del dopante. En esta última tabla puede verse que el tamaño promedio de cristal aumenta con la temperatura, pero se conserva en un régimen nanocrystalino y el tamaño promedio de cristal de rutilo es ligeramente más grande que el de anatasa.

En la solución sólida con estructura cristalina de anatasa, los parámetros de red crecen a medida que el tamaño de cristal y el contenido de estaño aumentan (tabla 4.2.7), y fueron mayores que los reportados⁷¹ para la fase pura de anatasa. Esto se debe a la sustitución de Ti^{4+} (0.0605 nm) con Sn^{4+} (0.0699 nm) en la estructura de anatasa. En contraste la coordenada z del oxígeno disminuye a medida que la temperatura y concentración de estaño aumenta.

Tabla 4.2.7 Parámetros de red y coordenada z del átomo de oxígeno en la fase anatasa en función de la temperatura y contenido de Sn.

Muestra	a(nm)	c(nm)	Z
TiO ₂ - Sn (99-1%)-400	0.37828(5)	0.9492(2)	0.0840(3)
TiO ₂ -Sn (99-1%)-600	0.37816(2)	0.95175(5)	0.0832(2)
TiO ₂ - Sn (99-1%)-800	0.3784(2)	0.950(2)	0.05(1)
TiO ₂ - Sn (95-5%)-400	0.3788(1)	0.9522(4)	0.0826(7)
TiO ₂ - Sn (95-5%)-600	0.37895(5)	0.9552(2)	0.0809(6)
TiO ₂ - Sn (90-10%)-400	0.37926(9)	0.9536(3)	0.0844(4)
TiO ₂ -Sn (90-10%)-600	0.37847(3)	0.9539(1)	0.0817(5)

En la solución sólida con estructura cristalina de rutilo los parámetros de red, *a* y *c* aumentan con la adición de Sn (tabla 4.2.8), y se aproximan a los valores de los parámetros de red de la casiterita, fase pura del óxido de estaño (IV). Lo anterior se explica de la siguiente manera, la solución sólida entre SnO₂ y TiO₂ ambas con estructura tipo rutilo se forma por la sustitución de Ti⁴⁺ con Sn⁴⁺ en la estructura de rutilo de titania, este ión tiene un radio atómico de 0.069 nm, mientras que el Ti⁴⁺ tiene un radio de 0.0605nm⁸⁹ por lo que los parámetros de red sufren un aumento con la cantidad de estaño introducido¹⁹⁷.

Tabla 4.2.8 Parámetros de red y coordenada x de oxígeno en la fase rutilo

Muestra	a(nm)	c(nm)	Z
TiO ₂ - Sn (99-1%)-600	0.45913(4)	0.29589(4)	0.304(2)
TiO ₂ - Sn (99-1%)-800	0.45907(1)	0.295997(7)	0.3045(3)
TiO ₂ - Sn (95-5%)-600	0.46028(5)	0.29693(4)	0.303(1)
TiO ₂ - Sn (95-5%)-800	0.45996(2)	0.29688(2)	0.3058(6)
TiO ₂ - Sn (90-10%)-600	0.46076(4)	0.29755(3)	0.3056(6)
TiO ₂ - Sn (90-10%)-800	0.46010(3)	0.29700(2)	0.3041(5)

La posición de oxígeno incrementa su valor a medida que la concentración de Sn y la temperatura aumentan de 0.304(2) a 0.3058 (6) pero ante la segregación de casiterita disminuye a 0.304(5) (tabla 4.2.8).

Los cambios en los parámetros de red y la posición de oxígeno tanto en la estructura de anatasa como de rutilo indican una variación en el orden local de las estructuras cristalinas; específicamente en los enlaces Ti—O. En la tabla 4.2.9 se muestran las longitudes de enlace de la solución sólida con estructura de anatasa y en la tabla 4.2.10 los de la solución sólida con estructura de rutilo. En las figuras 4.2.3 a 4.2.5 se presentan los poliedros característicos de anatasa, rutilo y brukita.

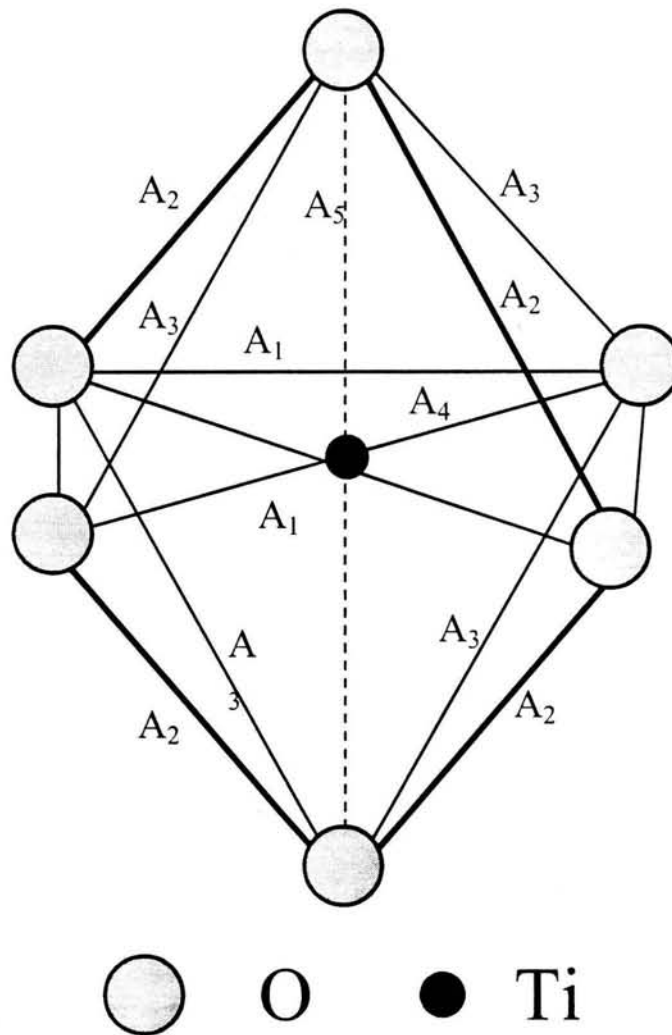


Figura 4.2.3. Octaedro representativo de anatasa

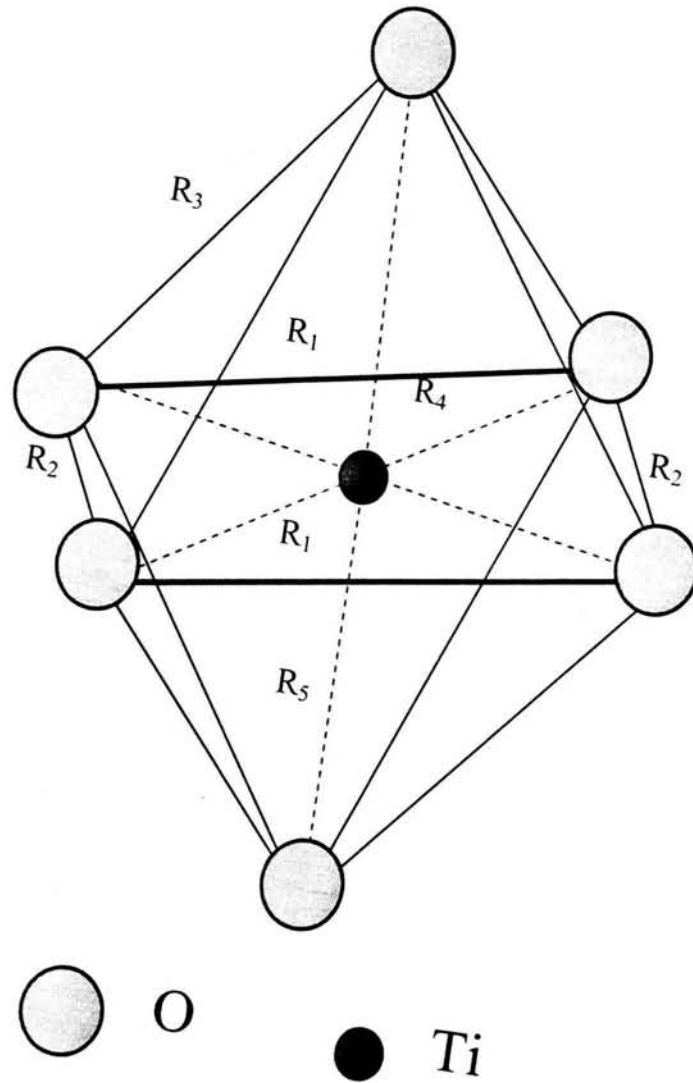


Figura 4.2.4. Octaedro representativo de rutilo

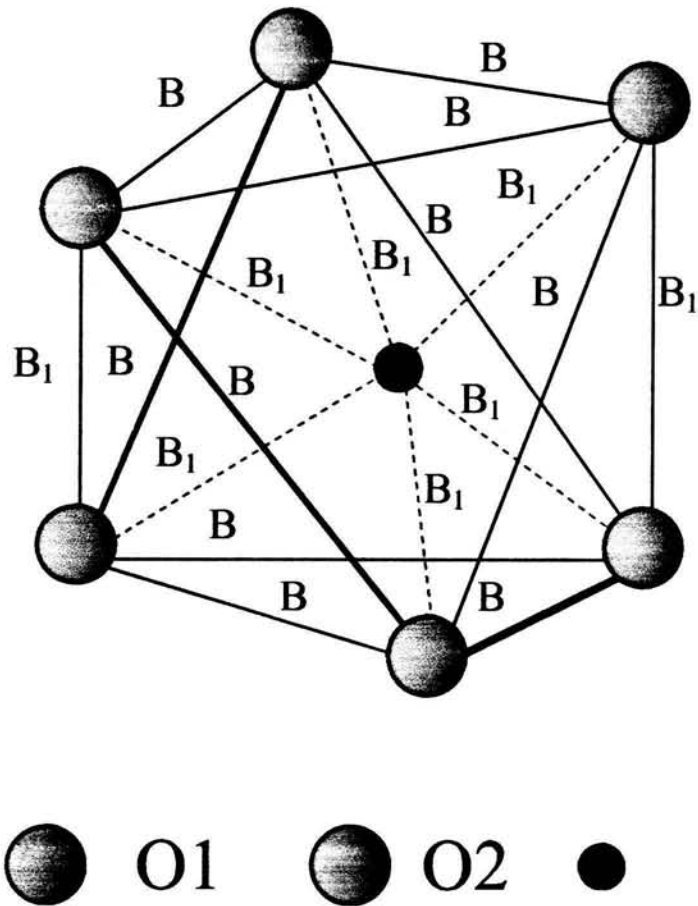


Figura 4.2.5. Octaedro representativo de brukita

Tabla 4.2.9 Longitud de enlace de anatasa en TiO₂-Sn

Muestra	Temp (°C)	A1(nm)	A2 (nm)	A3 (nm)	A4 (nm)	A5 (nm)	A5/A4
TiO ₂ -Sn (99-1%)	400	0.27858(6)	0.24739(9)	0.3035(1)	0.19310(6)	0.1984(1)	1.0274(5)
	600	0.27899(6)	0.24664(9)	0.3039(1)	0.19322(6)	0.1981(1)	1.0268(1)
	800	0.30173(8)	0.21309(8)	0.3037(1)	0.20163(7)	0.1678(1)	0.8322(2)
TiO ₂ -Sn (95-5%)	400	0.27979(6)	0.24622(9)	0.3042(1)	0.19368(9)	0.1977(1)	1.0207(6)
	600	0.28095(7)	0.24439(9)	0.3048(1)	0.19412(6)	0.1966(1)	1.0127(8)
TiO ₂ -Sn (90-10%)	400	0.27919(6)	0.19959 (1)	0.3046(1)	0.19356(6)	0.1996 (1)	1.0312(1)
	600	0.28013(7)	0.24504(9)	3.0443(1)	0.19371(6)	0.1971(1)	1.0175(1)

Tabla 4.2.10 Longitud de enlace atómico de rutilo en el sistema TiO₂-Sn

Muestra	Temp (°C)	R1(nm)	R2 (nm)	R3 (nm)	R4 (nm)	R5 (nm)	R5/R4
TiO ₂ -Sn (99-1%)	600	0.25518(7)	0.29589(4)	0.27749(6)	0.19536(5)	0.19707(7)	1.0088(4)
	800	0.25385(7)	0.29599(4)	0.27766(6)	0.19497(5)	0.19769(7)	1.0139(4)
TiO ₂ -Sn (95-5%)	600	0.25647(7)	0.29693(4)	0.27819(6)	0.19619(5)	0.19723(7)	1.0053(4)
	800	0.25265(7)	0.29688(4)	0.27849(6)	0.19492(5)	0.19892(7)	1.0205(4)
TiO ₂ -Sn (90-10%)	600	0.25335(7)	0.29755(4)	0.27899(6)	0.19539(5)	0.19913(7)	1.0191(4)
	800	0.25493(7)	0.29700(4)	0.27830(6)	0.19570(5)	0.19787(7)	1.0111(4)

La mayoría de las longitudes de enlace del sistema TiO_2 dopado con estaño (tabla 4.2.9 y 4.2.10) son más grandes que los que tienen las fases de titania pura, dando como resultado un mayor volumen de unidad de celda, lo cuál se explica por el mayor tamaño del átomo dopante.

4.3 Análisis térmicos

Las pérdidas de peso y las temperaturas asociadas a las transformaciones de fase se determinaron por análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.

Las figuras 4.3.1 y 4.3.2 muestran los resultados característicos del análisis térmico. La curva de TG esencialmente muestra la pérdida de peso de las muestras que ocurre entre 100 y 450 °C debido a la remoción de agua, alcohol y la descomposición de compuestos orgánicos no hidrolizados. Esto se asocia con una pérdida de peso de 25 a 33.5 %.

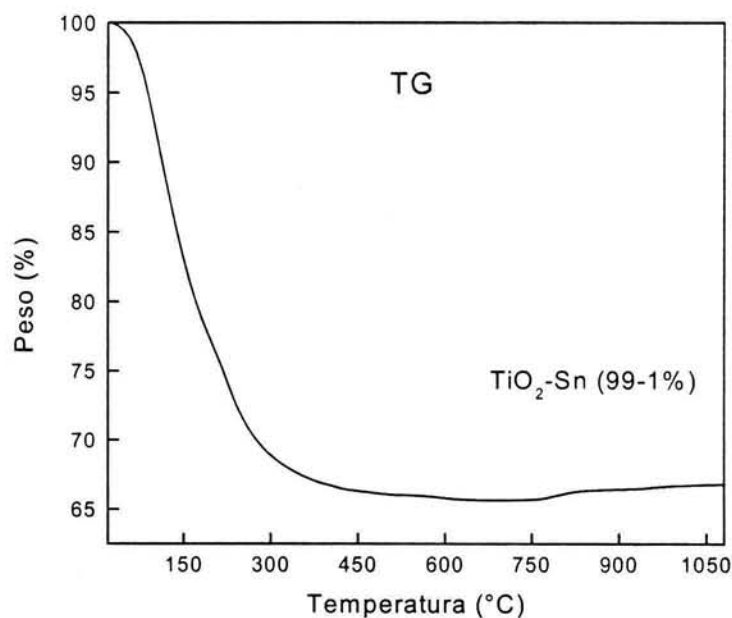


Figura 4.3.1 Análisis térmico gravimétrico para $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (99-1%)

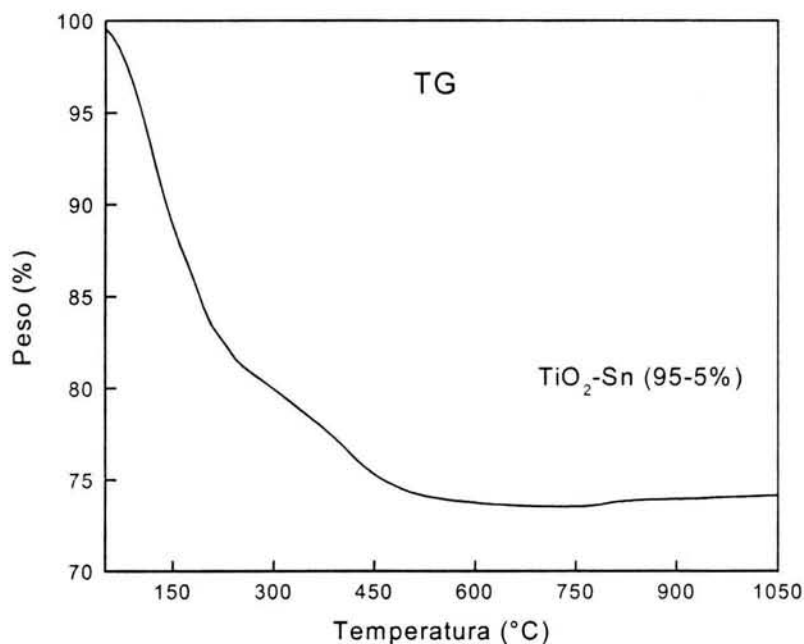


Figura 4.3.2 Análisis térmico gravimétrico para $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (95-5%)

En el análisis de DTA de las muestras con 1,5 y 10 % de Sn, se observa un prominente pico endotérmico debajo de 150 °C figura 4.3.3 debido al agua libre adsorbida (deshidratación) ⁹⁹. Un hombro exotérmico alrededor de 300 °C el cual corresponde a la descomposición de grupos residuales de OH⁻ y la condensación de oxígeno sin enlazar en la muestra con 1 % de Sn. El proceso continúa con un pico exotérmico alrededor de 400 °C el cuál corresponde a la cristalización de la fase anatasa. A 560 °C el producto se transforma a la fase de rutilo.

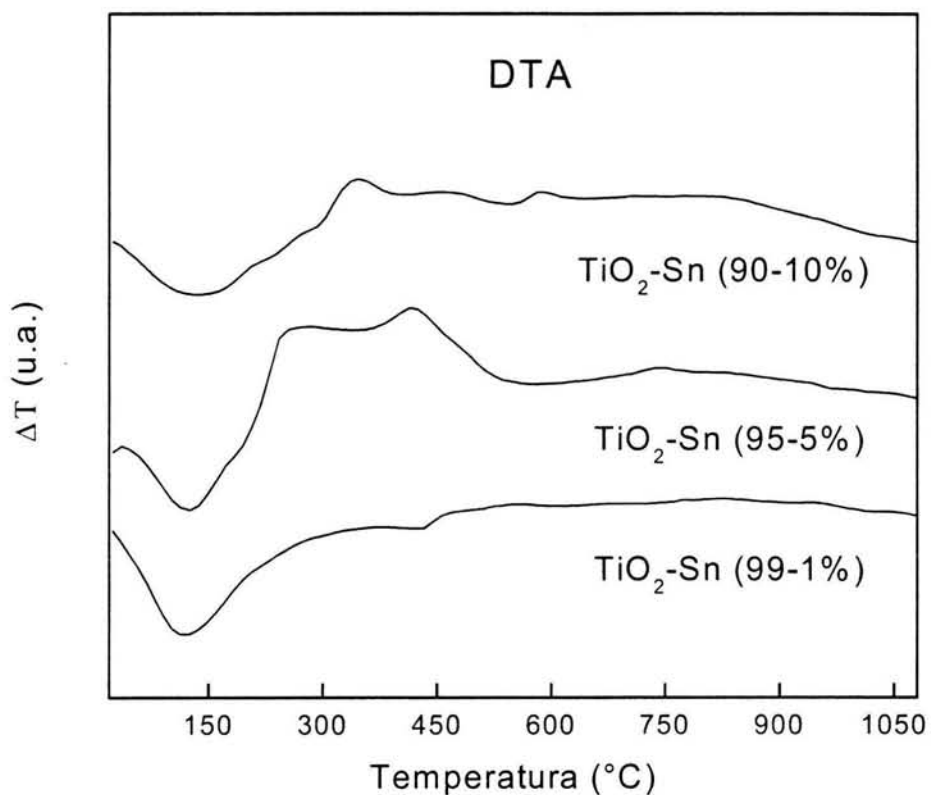


Figura 4.3.3 Análisis térmico diferenciales del sistema TiO₂-Sn

Para la muestra con 5 % de Sn se observa un pico endotérmico antes de 150 $^{\circ}\text{C}$, picos exotérmicos se localizan entre 200 $^{\circ}\text{C}$ y 450 $^{\circ}\text{C}$ los cuáles muestran los procesos de oxidación de residuos orgánicos y la cristalización de anatasa. Un pico exotérmico debajo de 600 $^{\circ}\text{C}$ muestra la formación de anatasa a la fase de rutilo¹⁹⁸.¹⁹⁹. Lo anterior se repite para la muestra con 10 % de Sn. Los resultados anteriores corroboran lo que se obtuvo por DRX figuras 4.1.1 a 4.1.3.

4.4 Microscopía electrónica de barrido

En las figuras siguientes se muestra la morfología de los aglomerados de cristales de titania a 800 °C para 1, 5 y 10 % de Sn. En general se observan dos tipos de partículas unas grandes que presentan aristas lineales y otras pequeñas que se depositan sobre las de mayor tamaño.

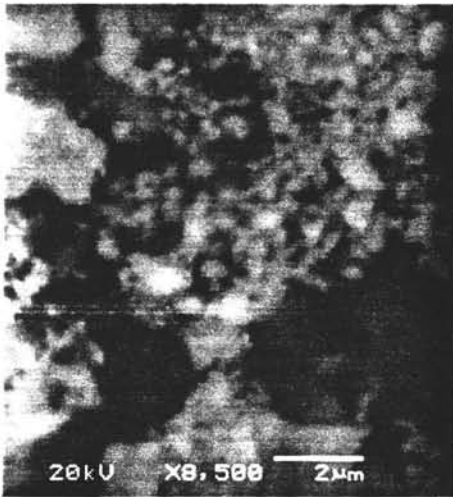


Figura 4.4.1 Micrografía de barrido de TiO₂-Sn (95-5%) a 800 °C



Figura 4.4.2 Micrografía de barrido de TiO₂-Sn (90-10%) a 800 °C

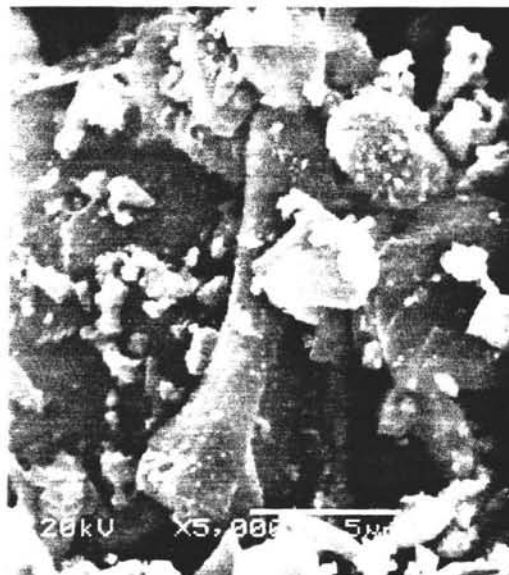


Figura 4.4.3 Micrografía de barrido de TiO₂-Sn (99-1%) a 800 °C

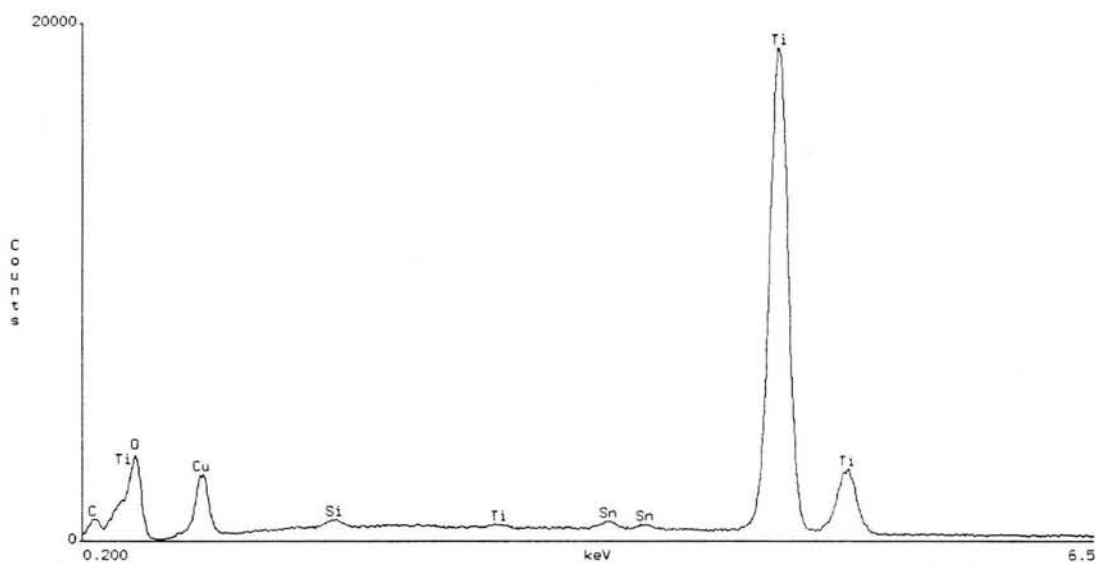
En la figura 4.4.1 pueden verse aglomerados que corresponden a una sola fase, en este caso rutilo, lo cuál coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, mostrados en la tabla 4.2.5. En la figura 4.4.2 se observan dos diferentes tamaños de aglomerados, de acuerdo a los resultados del refinamiento la fase de casiterita tiene tamaño de cristal más grande que la de la solución sólida con estructura de rutilo, esto sugiere que los aglomerados de mayor tamaño corresponden a casiterita y los de menor tamaño a rutilo, esta micrografía corresponde a la mayor concentración de Sn. De igual manera ocurre con la figura 4.4.3 cuya concentración de estaño es de 1 % en la que se observan aglomerados grandes que de acuerdo con los resultados del refinamiento de la estructura cristalina corresponden a la solución sólida con estructura rutilo y los pequeños a la solución sólida con estructura de anatasa.

Análisis químico (EDS) de las muestras

Los espectros del análisis elemental figuras 4.4.4 a 4.4.6 confirman la presencia de Sn en todas las muestras, los valores de las concentraciones obtenidos son muy cercanos a las cantidades de estaño nominales de cada muestra durante la síntesis. En la tabla 4.4.1 se presentan los resultados para 1, 5 y 10 % de Sn a 800 °C. La presencia de Sn en las muestras es un indicador de la existencia de soluciones sólidas Lo cuál reafirma los resultados obtenidos por difracción de rayos-X. Las regiones analizadas son las que se muestran en las micrografías de las figuras 4.4.1 a 4.4.3. Además se hizo un análisis puntual en algunos de los cristales, los que se muestran en la tabla 4.4.1 y los resultados obtenidos por EDS son muy parecidos a los porcentajes experimentales de 1, 5 y 10 % Sn en las muestras. En los espectros aparece aluminio o cobre y se debe al portamuestras en el que se colocó la muestra.

Tabla 4.4.1. Resultados de EDS

Muestra	EDS % de Sn en peso
SnO ₂ -TiO ₂ (1-99%)-800	0.9(2)
SnO ₂ -TiO ₂ (5-95%)-800	4.3(7)
SnO ₂ -TiO ₂ (10-90%)-800	10.9(5)

Figura 4.4.4 EDS de la muestra TiO₂-Sn (99-1%) a 800 °C

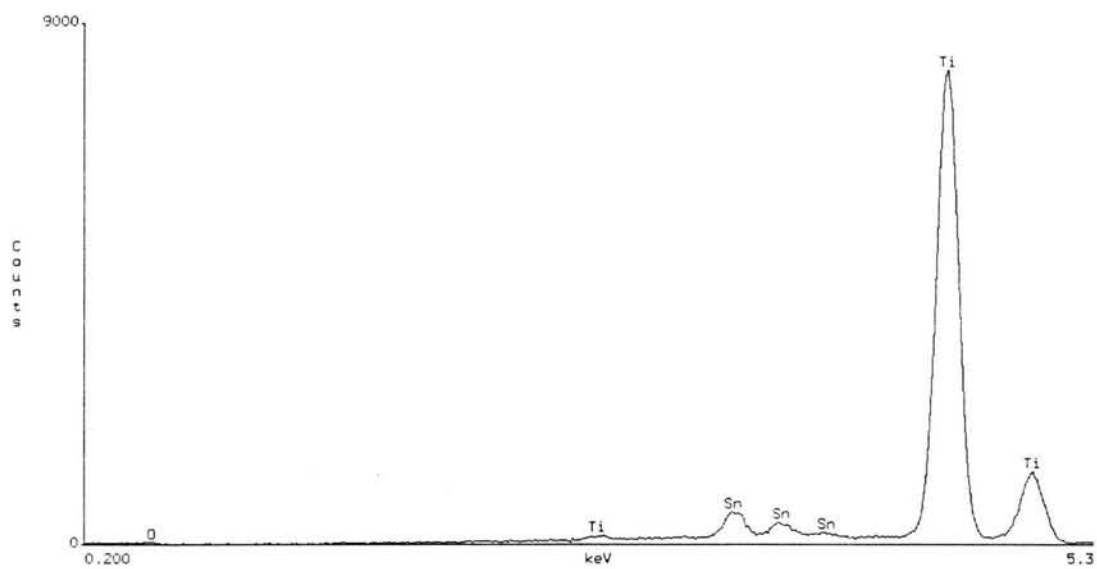


Figura 4.4.5 EDS de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (95-5%) a 800 °C

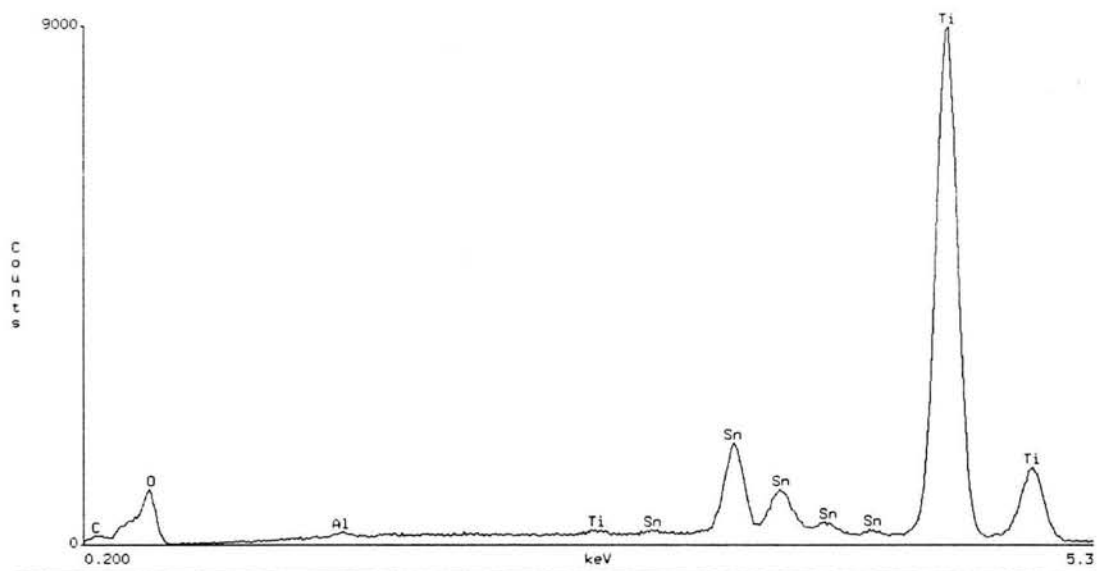


Figura 4.4.6 EDS de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (90-10%) a 800 °C

4.5 Propiedades texturales

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización textural. Esta caracterización consiste en la obtención de la isoterma de adsorción/desorción (figuras 4.5.1 y 4.5.2), determinación del área específica por el método BET, y obtención de la distribución de diámetros de poro a partir de los datos de adsorción utilizando el método BJH (tablas 4.5.1 y 4.5.2).

De acuerdo a los datos e isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, todos los materiales de titania dopada con 1, 5 y 10 % de estaño presentan isotermas tipo IV de acuerdo con la clasificación BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller)¹⁷⁶⁻¹⁷⁹.

Las curvas también muestran una región de histéresis la cual es una combinación del tipo H1 y H2²⁰⁰, figuras 4.5.1 y 4.5.2, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

La clasificación BDDT establece que las isotermas del tipo IV, corresponden a sólidos mesoporosos, cuyo valor está en el intervalo de 2 a 50 nm (20 a 500 Å). La mayoría de los óxidos usados en catálisis pertenecen a esta clase de sólidos.

En la adsorción se presentan tres tipos de fenómenos capilares. El primero corresponde a una adsorción monomolecular, explicada por la teoría de Irving Langmuir. Este fenómeno se puede observar a presiones relativamente bajas ($P/P_0 < 0.1$), en la isoterma de adsorción, la cual indica la presencia de microporos, ($x < 20 \text{ \AA}$) en el material. El segundo corresponde a una adsorción en multicapas, explicada por la teoría BET, este fenómeno se presenta en una determinada región de la isoterma de adsorción (en la meseta de la isoterma de adsorción). En esta región se encuentran los mesoporos. El tercer fenómeno se refiere a la condensación capilar y generalmente se asocia a presiones relativamente altas de la isoterma de adsorción ($P/P_0 \approx 1$). En esta región se encuentran los macroporos.

Para el tipo IV existe una ausencia de poros de dimensiones moleculares (microporos). Los puntos de adsorción evaluados experimentalmente, no coinciden con los puntos de desorción, dando lugar al surgimiento de histéresis. Este tipo de isoterma es característico para sólidos que están constituidos por aglomerados cristalinos. En nuestros materiales se cumple lo anterior, lo cual puede corroborarse en las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

La presencia de histéresis en una isoterma de adsorción, generalmente se asocia a la diferente forma de adsorción-desorción del gas en los poros de los materiales.

Las regiones de histéresis se localizan en el intervalo de presión relativa entre 0.4 y 0.7, indicando una distribución de poro monomodal en muestras frescas, 200 y a 400 °C (figura 4.5.2), hay otras muestras que presentan la región de histéresis entre presiones relativas de 0.75 y 1.0 indicando una distribución de poro bimodal como puede observarse en la figura 4.5.1 y que pertenecen a las muestras tratadas térmicamente a 600 y 800 °C.

La histéresis tipo H1 se asocia frecuentemente con poros de tamaño uniforme y forma cilíndrica y el tipo H2 con una distribución de poro de forma y tamaño heterogéneo, aunque son comunes las formas con cuello de botella, en la figura 4.5.3 se ejemplifican las formas características de los poros¹⁸⁰.

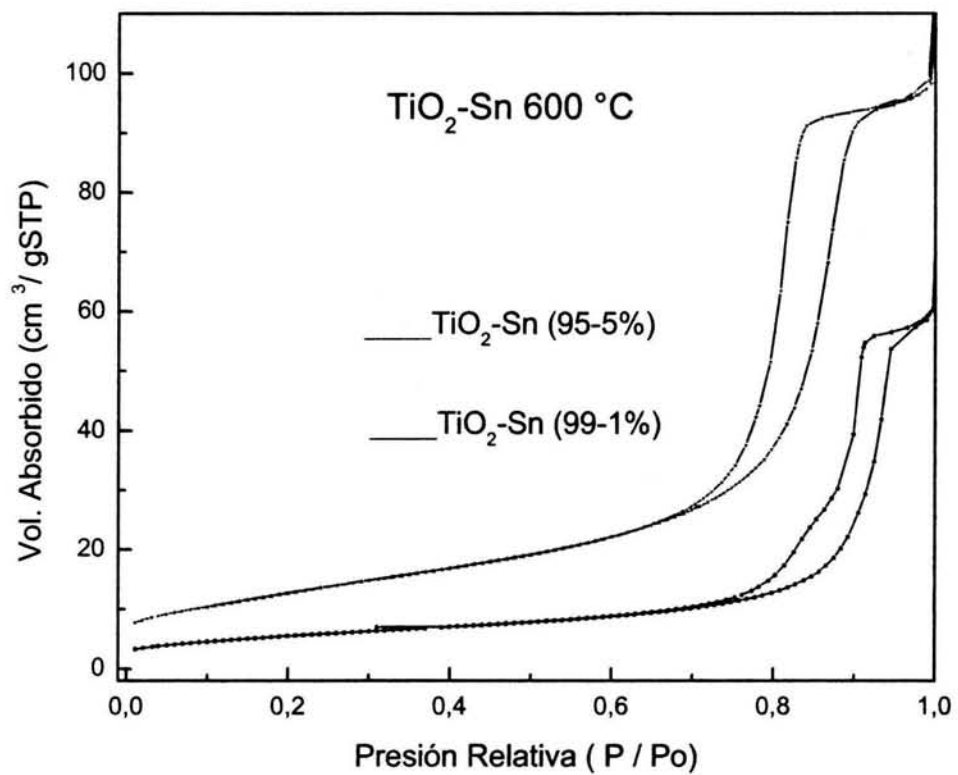


Figura 4.5.1 Isothermas de adsorción de N₂ para TiO₂ con 1 y 5 % de Sn.

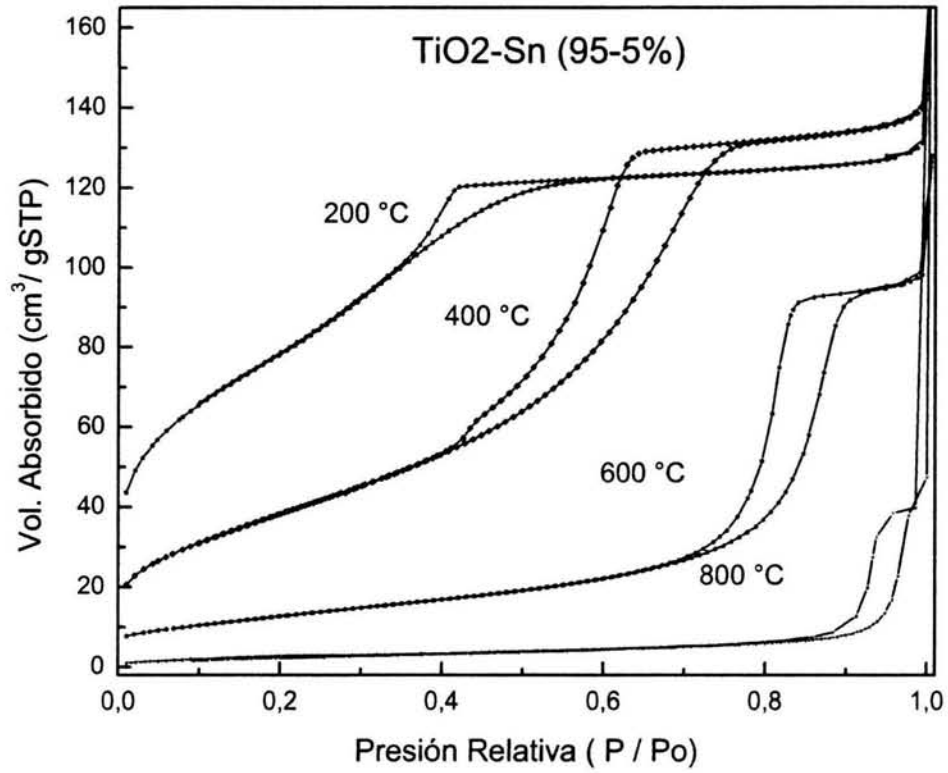


Figura 4.5.2 Isothermas de adsorción de nitrógeno para TiO₂-Sn (95-5%) de Sn de 200 a 800 °C.

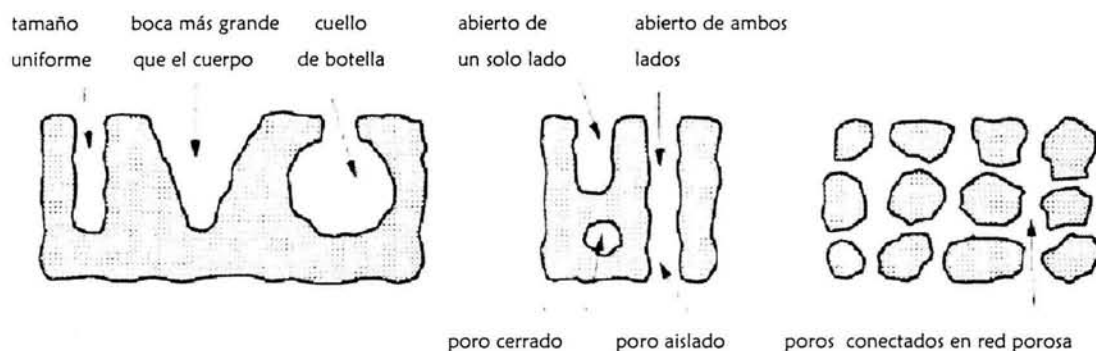


Figura 4.5.3 Formas características de poros

También puede observarse que hay un desplazamiento hacia la derecha (presiones relativas mayores) de la región de histéresis a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento de 200 a 800 °C en las muestras y disminuye el volumen total adsorbido, lo que indica un crecimiento del poro tablas 4.5.1 y 4.5.2

A 400 °C hay un incremento de volumen adsorbido, y este incremento puede ser atribuido al aumento en la mesoporosidad ocasionado por la remoción de los residuos orgánicos en las muestras, lo cual coincide con el análisis termogravimétrico y diferencial.

En las figuras 4.5.4 y 4.5.5 se representa la distribución de poro de los materiales de TiO_2 con 1 y 5 % de Sn.

Se observa que los materiales calcinados a 600 y 800 °C tienen una distribución de poro bimodal y a temperaturas menores de 600 °C la distribución es monomodal, pero todas en la región de mesoporos. A medida que la temperatura de calcinación aumenta disminuye la cantidad de mesoporos de diámetro menor a 100 Å y tiende a formar mesoporos de diámetro mayor a 200 Å.

Tabla 4.5.1 análisis texturales de $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (95-5%)

Muestra	Área, m^2/g	Diámetro de Poro, Å	Volumen de Poro, cm^3/g
Sn-TiO_2 (200 °C)	251.15	47.471	0.298
Sn-TiO_2 (400 °C)	116.99	95.959	0.281
Sn-TiO_2 (600 °C)	39.29	201.352	0.198
Sn-TiO_2 (800 °C)	7.15	1665.694	0.298

Tabla 4.5.2 Área superficial específica, diámetro promedio de poro, volumen total de poro en $\text{TiO}_2\text{-Sn}$, calcinada a 600 °C 8h.

Muestra	Área superficial Específica (m^2/g)	Diámetro promedio de Poro (nm)	Volumen total de Poro (cm^3/g)
$\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (1-99%)	16.99	285.291	0.121
$\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (5-95%)	39.29	201.352	0.198

Se observa también que en una misma serie de isotermas para una temperatura fija, el diámetro de poro disminuye de 285.291 a 201.352 cuando se aumenta la concentración de Sn de 1 a 5 % respectivamente.

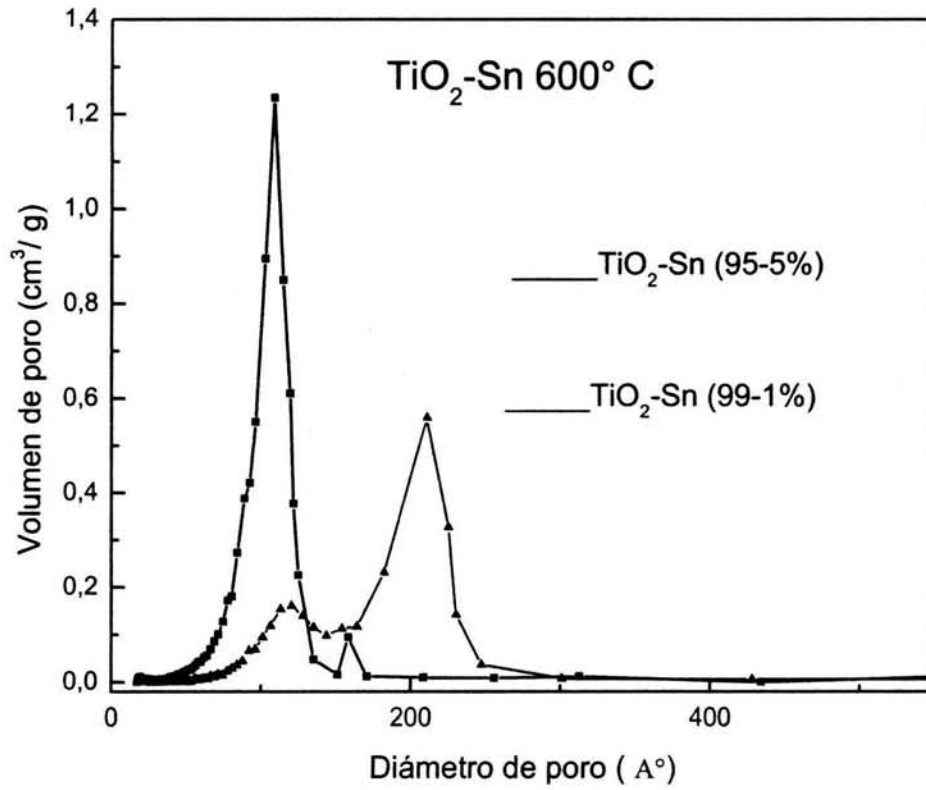


Figura 4.5.4 Distribución de poro de las muestras de titania con 1 y 5 % de Sn a 600°C

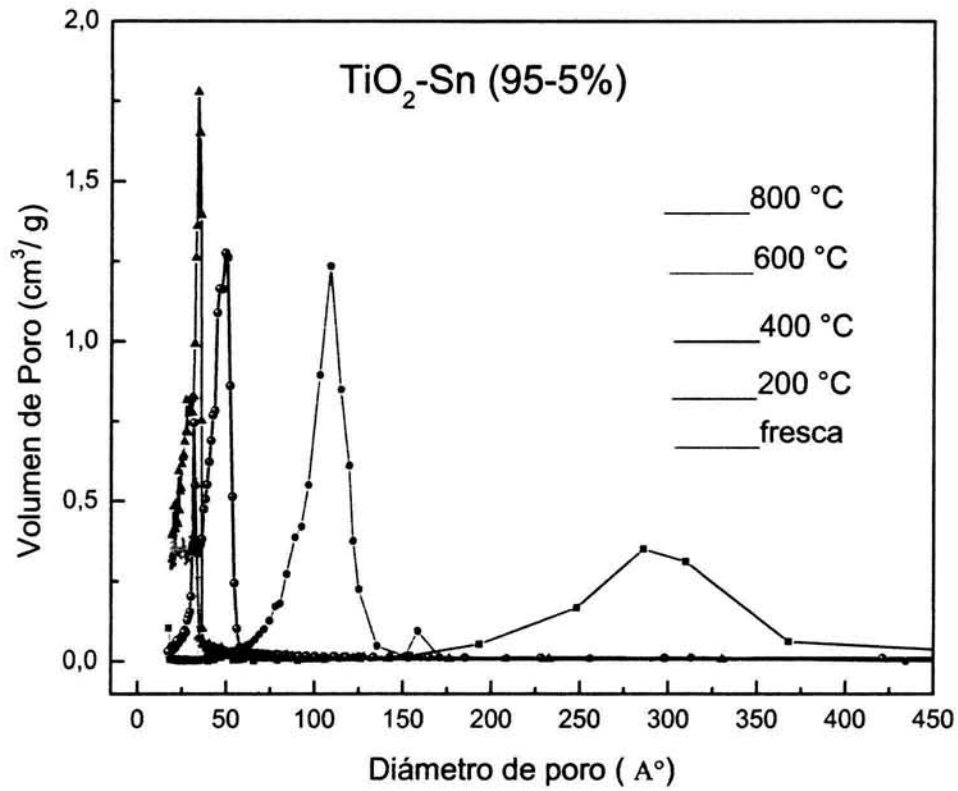


Figura 4.5.5 Distribución de poro de las muestras frescas a 800 °C para titania con 5% Sn .

El área superficial BET sufre una disminución a medida que la temperatura aumenta, lo anterior se explica por el incremento del tamaño de cristal y la cristalización de la solución sólida con estructura de rutilo.

4.6 Espectrofotometría ultravioleta-visible

Las propiedades electrónicas y catalíticas de TiO_2 cambian cuando se dopa con otros átomos, cuando se crean vacancias de oxígeno son creadas o cuando la valencia de los átomos de Ti se reduce de 4^+ a 3^+ por lo tanto dichas propiedades dependen de defectos locales y del tipo de impurezas introducidas a su estructura cristalina^{196,201}.

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis es usada para probar la estructura de bandas o los niveles de energía moleculares en los materiales ya que la excitación por luz UV-Vis crea electrones y huecos fotogenerados. La banda de absorción UV-Vis está en función del tamaño de los aglomerados de titania si éstos son menores de 10 nm, lo cuál puede ser atribuido al efecto de tamaño cuántico para semiconductores²⁰². Los resultados de los materiales estudiados indican que los valores más altos de energía de la brecha de banda, 3.16, 3.11 y 3.13 eV, tabla 4.6.1, son para muestras con mayor contenido de anatasa, lo cuál coincide con los tamaños de cristal menores a 10 nm, tabla 4.2.6.

A 200 °C el valor de brecha de energía oscila de 2.68 a 2.80 eV debido a la presencia de residuos o impurezas de carbón y compuestos orgánicos, pero principalmente porque la muestra es amorfa.

Se observa también que a medida que la concentración de rutilo aumenta el valor de la brecha de banda disminuye, esto es consistente con los resultados obtenidos por otros autores para titania pura, titania dopada con litio y titania dopada con rubidio²⁰³. Se observa también que si el tamaño de cristal aumenta la brecha de banda disminuye.

Tabla 4.6.1 Brecha de Banda para TiO₂-Sn

Muestra	Logitud de onda λ (nm)	Brecha Eg (eV)
Sn -TiO ₂ (1-99%)-200 °C	458.20	2.70
Sn -TiO ₂ (1-99%)-400 °C	392.03	3.16
Sn -TiO ₂ (1-99%)-600 °C	404.57	3.06
Sn -TiO ₂ (1-99%)-800 °C	424.20	2.92
Sn -TiO ₂ (5-95%)-200 °C	442.70	2.80
Sn -TiO ₂ (5-95%)-400 °C	398.02	3.11
Sn -TiO ₂ (5-95%)-600 °C	409.95	3.02
Sn -TiO ₂ (5-95%)-800 °C	416.13	2.98
Sn -TiO ₂ (10-90%)-200 °C	460.70	2.68
Sn -TiO ₂ (10-90%)-400 °C	395.70	3.13
Sn -TiO ₂ (10-90%)-600 °C	417.20	2.97
Sn -TiO ₂ (10-90%)-800 °C	417.85	2.96

Los espectros experimentales de UV-VIS de las muestras de TiO₂-Sn se presentan en las figuras 4.6.1.1 y 4.6.1.2.

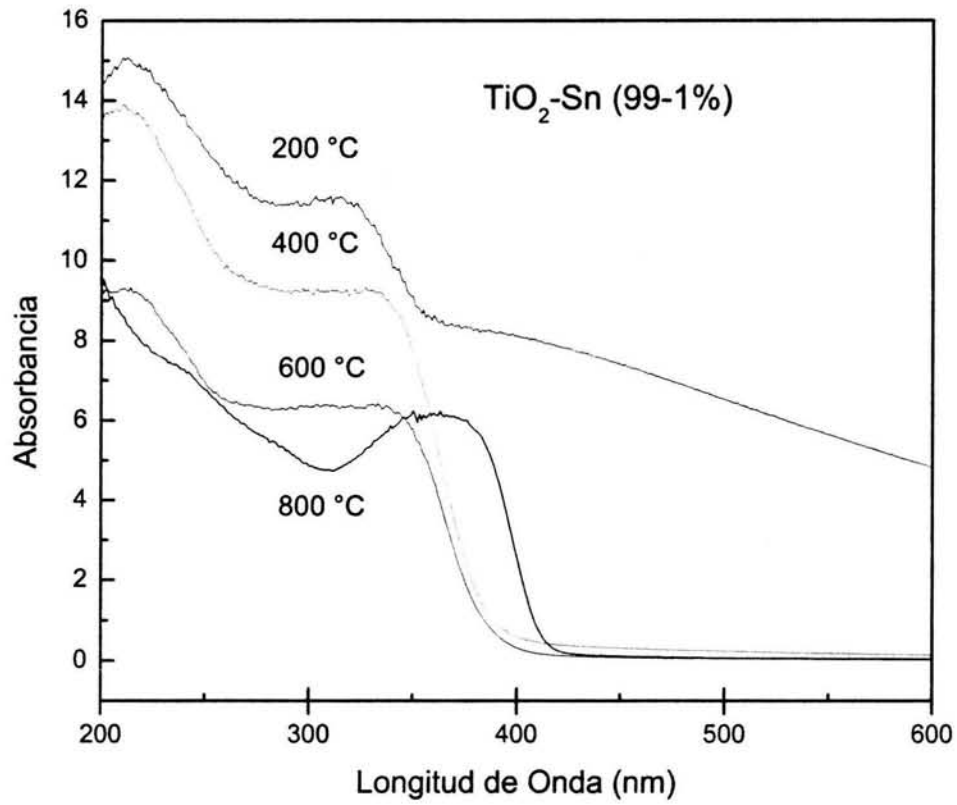


Figura 4.6.1.1 Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (99-1%)

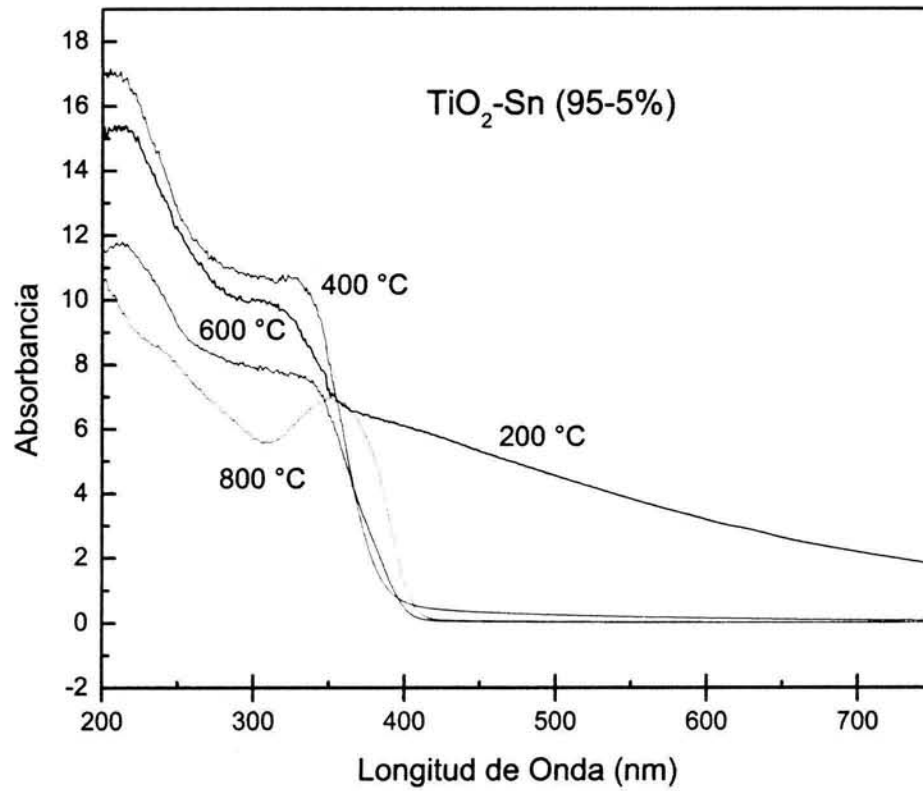


Figura 4.6.1.2 Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (99-5%)

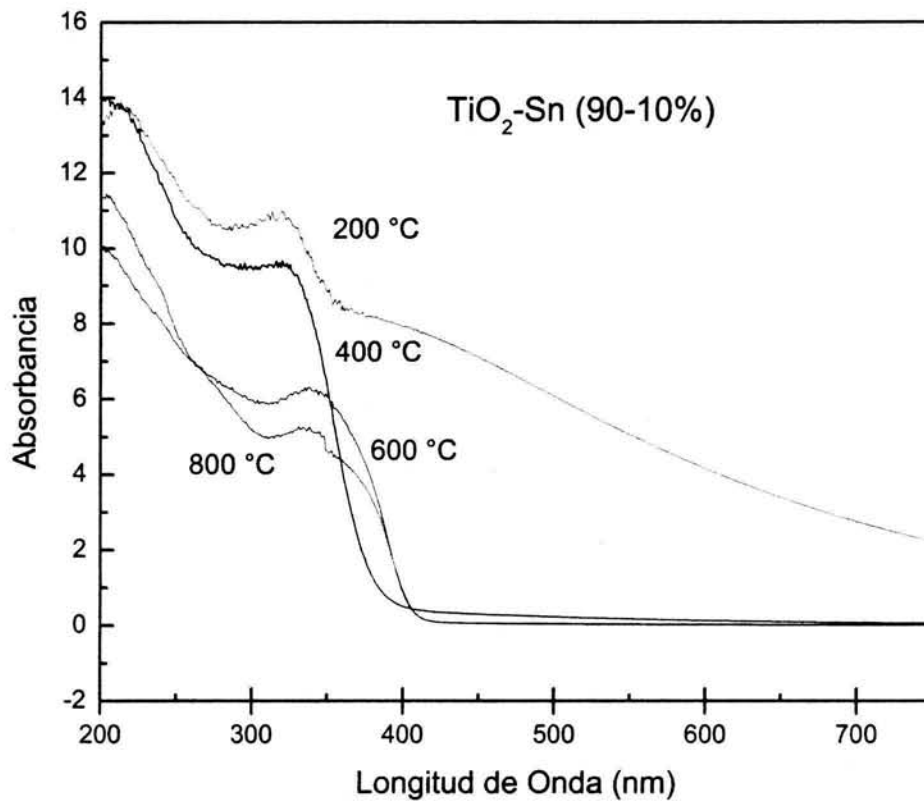


Figura 4.6.1.3 Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (99-10 %)

4.7 Propiedades ácidas

Deshidratación de isopropanol

En la tabla 4.7.1 se observan los valores de deshidratación de isopropanol, mostrando que el incremento de la temperatura de tratamiento térmico provoca una disminución en la velocidad de reacción debido a la pérdida de área por el efecto térmico.

Tabla 4.7.1 Deshidratación de isopropanol a 200 °C sobre catalizadores TiO₂-Sn

CATALIZADOR (TiO ₂ -Sn)	Temperatura de Tratamiento (°C)	% Se a Propeno	% de Se a Acetona	Velocidad Mol/g x s (10 ⁻⁷)	Área Específica (m ² /g)
(99%-1%)	200	96.0	4.0	63.6	-----
	400	70.59	29.41	8.54	-----
	600	32.32	67.68	6.59	16.99
	800	93.66	6.34	1.40	1.61
(95%-5%)	200	93.13	6.87	27.0	251.15
	400	88.95	11.05	4.33	116.99
	600	62.80	37.20	2.68	39.29
	800	75.65	24.35	2.76	7.15
(90%-10%)	200	93.60	6.40	5.03	-----
	400	82.47	17.53	4.18	-----
	600	59.54	40.46	2.88	-----
	800	77.45	22.55	2.29	5.45

La figura 4.7.1 muestra una disminución de la velocidad de reacción con el incremento de la temperatura del catalizador, pero además el incremento del porcentaje de Sn en la red de TiO₂ ocasiona una disminución de la velocidad de reacción de deshidratación de isopropanol. A menor porcentaje de Sn (1%) se tienen mejores velocidades de deshidratación de isopropanol. Se debe a que la cantidad de fase anatasa es mayor a porcentajes menores de TiO₂ o dicho de otra manera es menor la cantidad de rutilo y aún no segrega casiterita.

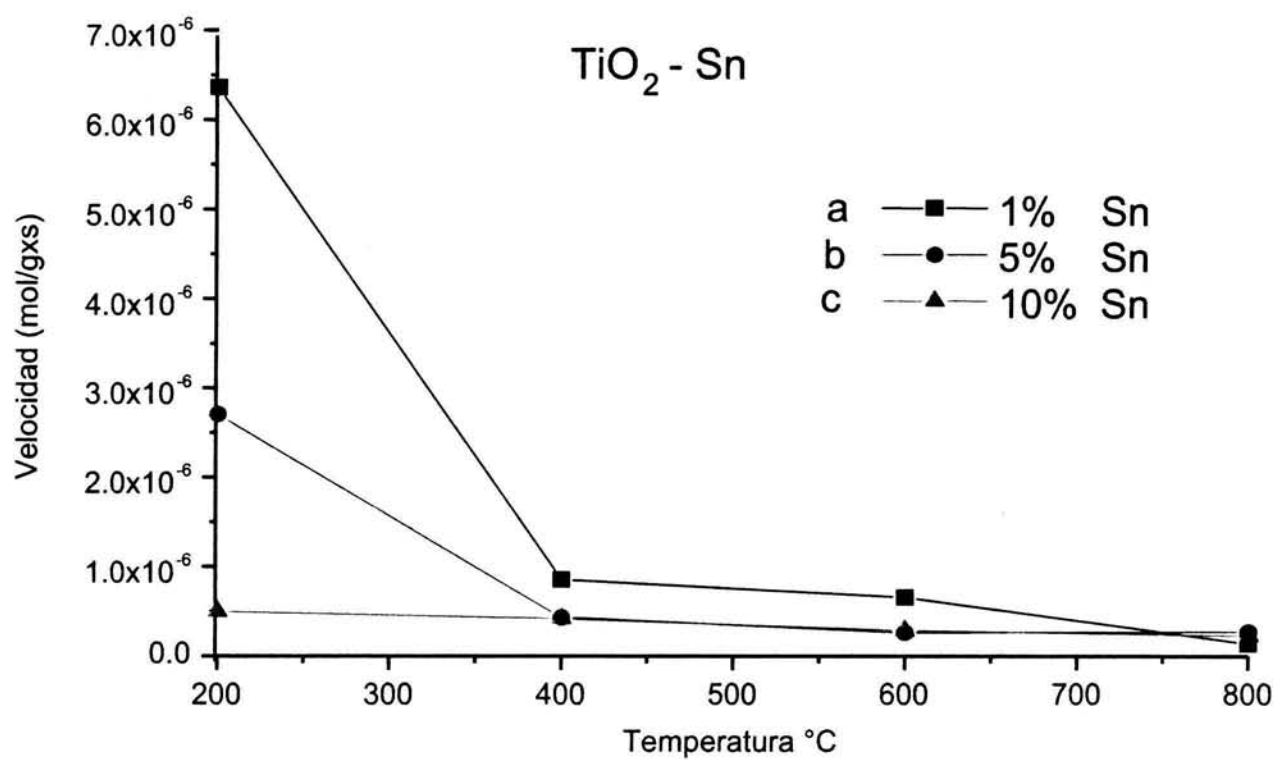


Figura 4.7.1. Velocidad de deshidratación de isopropanol sobre TiO₂-Sn en función de la temperatura de calcinación y del porcentaje de Sn.

a) 1% en Sn, b) 5% en Sn y c) 10 % en Sn

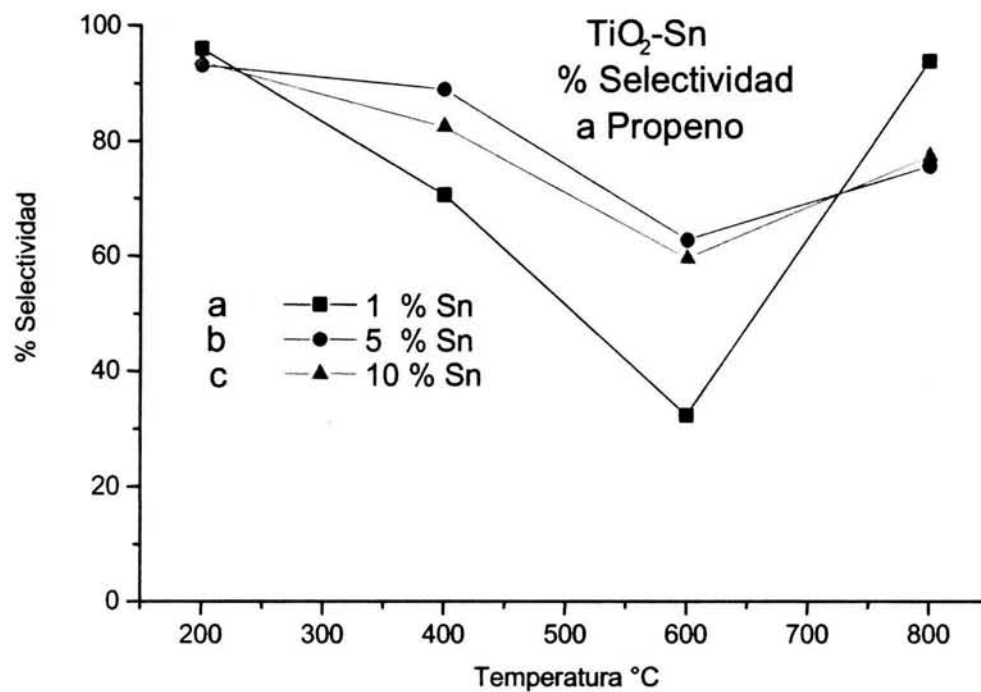


Figura 4.7.2 Por ciento de selectividad a propeno en función de la temperatura y el porcentaje de Sn. a) 1 % Sn, b) 5% en Sn y c) 10% en Sn

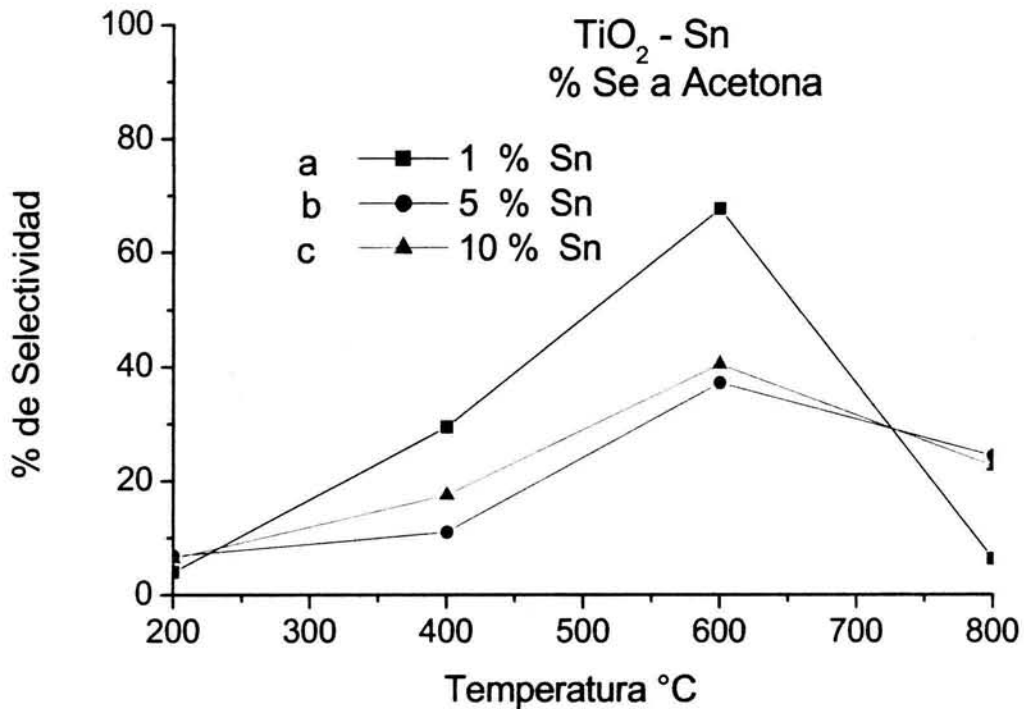


Figura 4.7.3 Por ciento de selectividad a acetona en función de la temperatura y el porcentaje de Sn. a) 1 % Sn, b) 5% en Sn y c) 10% en Sn

Las figuras 4.7.2 y 4.7.3 muestran la variación de las selectividades hacia propeno y acetona respectivamente, mostrando que al incrementar la temperatura de tratamiento térmico, todas las muestras disminuyen la selectividad a propeno y se incrementa la selectividad a acetona, esto indica que al incrementar la temperatura de tratamiento térmico se incrementa también el carácter básico (incremento del porcentaje de acetona) y se abate el carácter ácido (disminución del porcentaje de propeno). La máxima basicidad lograda en todas las muestras ocurre a 600 °C, y el mayor valor corresponde a la muestra de TiO₂-Sn (99-1%) la cual tiene como características: área específica de 16.989 m²/g y una composición de 92 (2) % en

peso de fase anatasa y 8.2 (7)% de rutilo, tabla 4.2.5. Las propiedades básicas halladas en estas muestras son características del sistema $\text{TiO}_2\text{-Sn}$, pues el TiO_2 es reportado por lo general como un material de tipo ácido y a veces con propiedades ligeramente básicas. La adición de Sn modifica sus propiedades ácido base desde un intervalo en donde predominan los sitios tipo ácido hasta 200 °C. Con el incremento de la temperatura (600 °C) el material se vuelve básico. Estas modificaciones pudieran estar correlacionadas con las propiedades texturales y cristalinas intrínsecas de los materiales sintetizados.

4.8 Degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina

Se hicieron pruebas de fotocatalisis, con la intención de evaluar la potencial aplicación de los materiales sintetizados del sistema $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ en la degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina, herbicida contenido en el agua de ríos, lagos y aguas negras, los resultados son cualitativos y no se profundiza en su análisis. En las figuras 4.8.1 a 4.8.6 se presentan los espectros de UV-VIS de la evolución de la banda de absorción a 346 nm para la degradación de la 2,4-dinitroanilina. Se observa que la eficiencia fotocatalítica del sistema disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. Este hecho podría deberse a que a partir de 600 °C, la anatasa (forma más eficiente^{17,18} en los procesos fotocatalíticos) empieza a ser termodinámicamente inestable dando paso a la formación de rutilo.

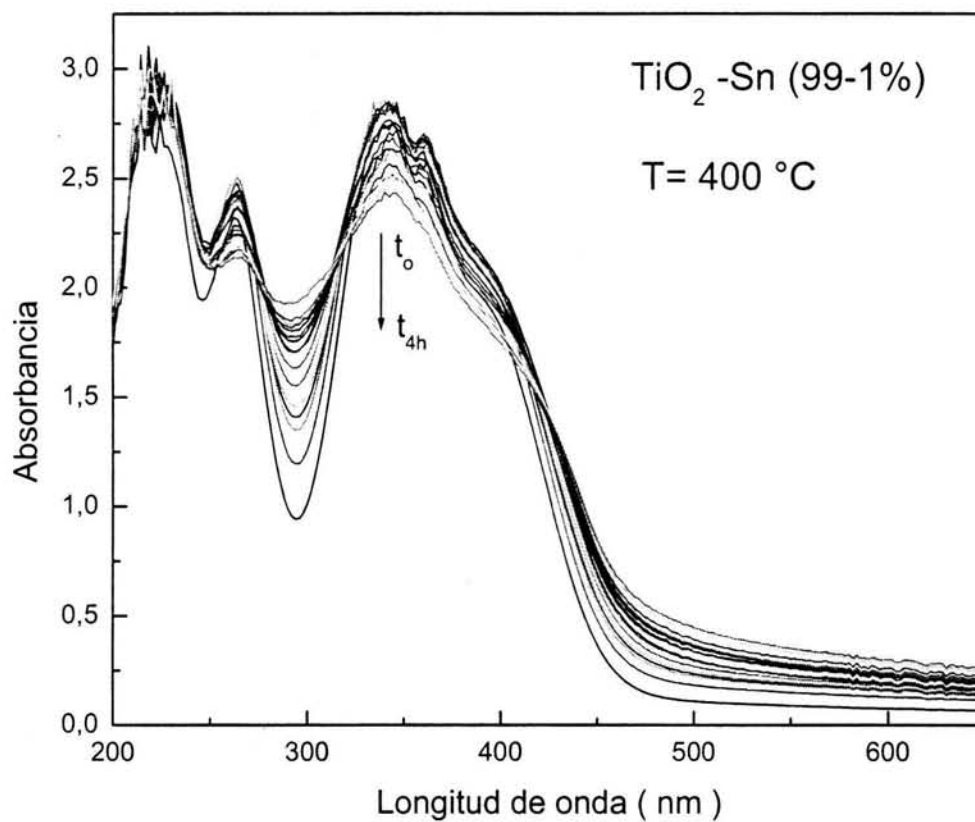


Figura 4.8.1 Degradación de la 2,4 dinitroanilina con fotocatalizador de TiO₂-Sn (99-1%) a 400 °C

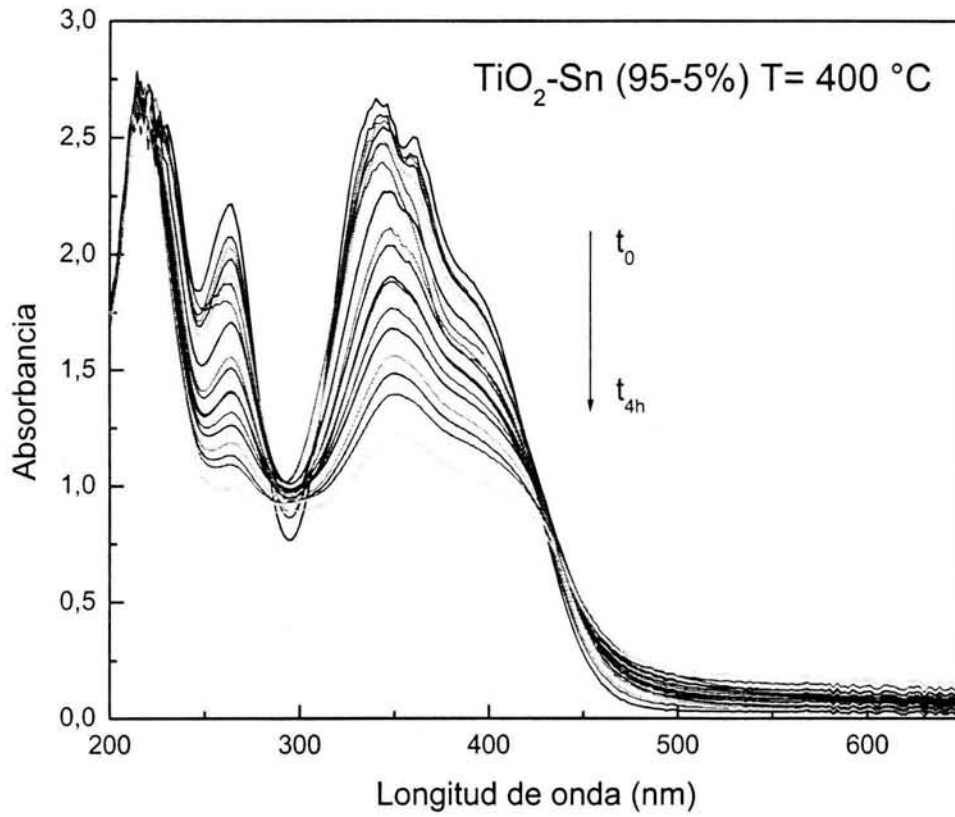


Figura 4.8.2 Degradación de la 2,4 dinitroanilina con fotocatalizador de TiO₂-Sn (95-5%) a 400 °C

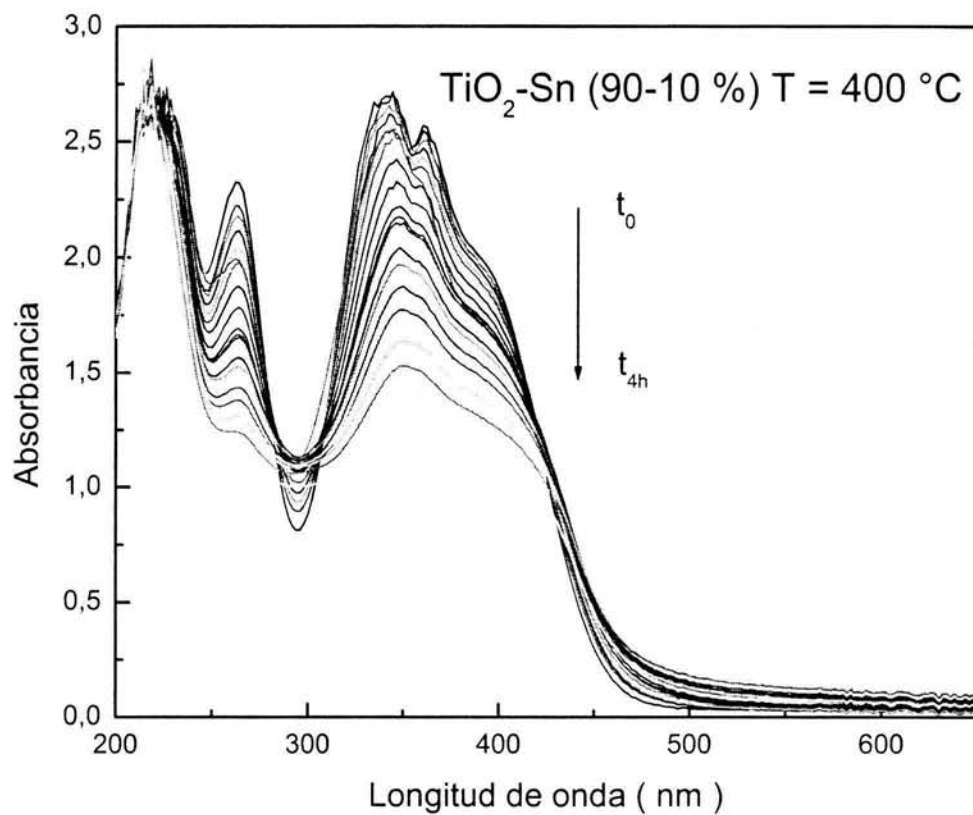


Figura 4.8.3 Degradación de la 2,4 dinitroanilina con fotocatalizador de TiO₂-Sn (90-10%) a 400 °C

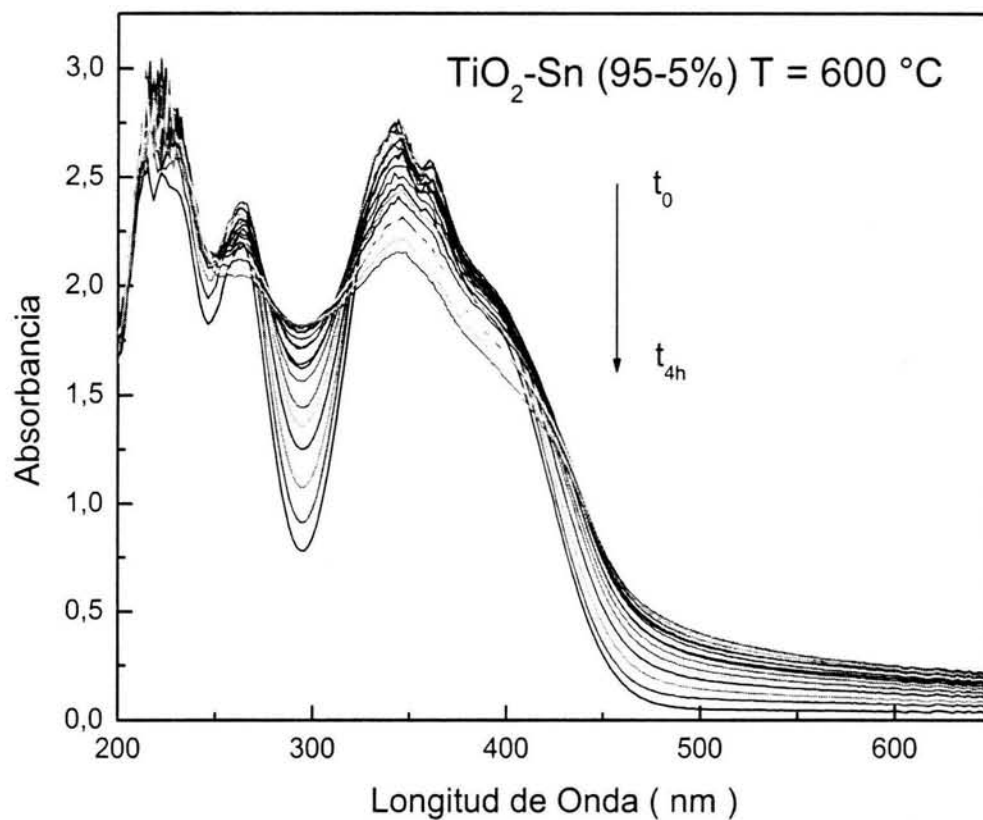


Figura 4.8.4 Degradación de la 2,4 dinitroanilina con fotocatalizador de $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (95-5%) a 600 °C

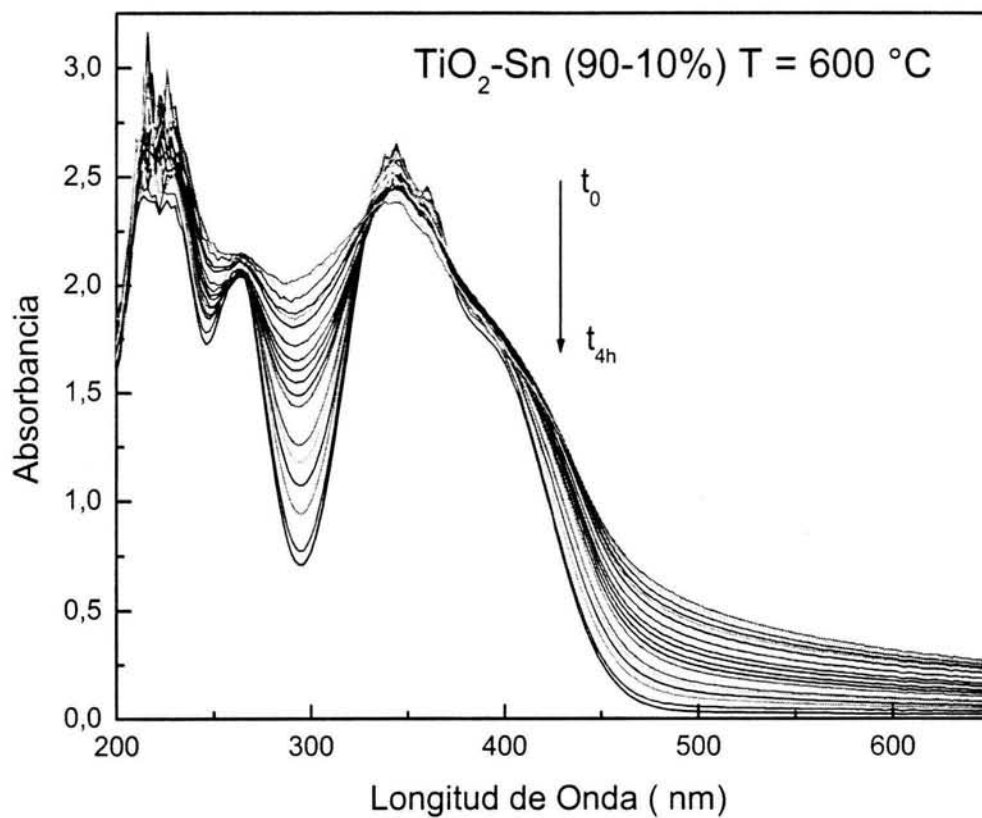


Figura 4.8.5 Degradación de la 2,4 dinitroanilina con fotocatalizador de TiO₂-Sn (90-10%) a 600 °C

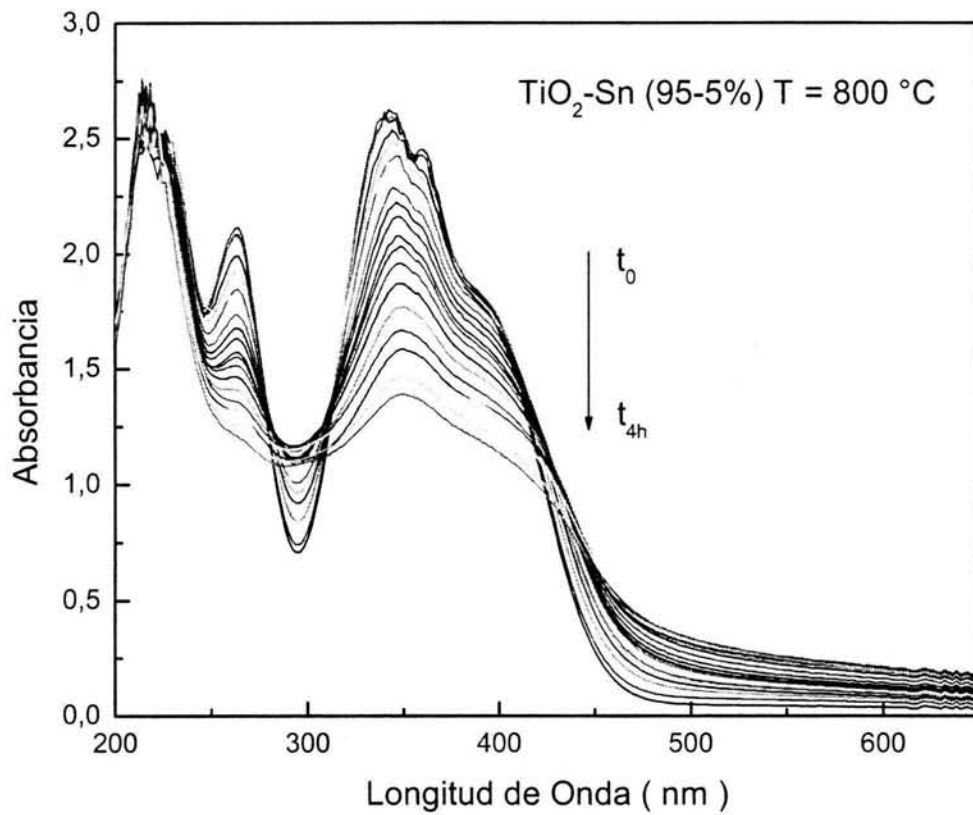


Figura 4.8.6 Degradación de la 2,4 dinitroanilina con fotocatalizador de TiO₂-Sn (95-5%) a 800 °C

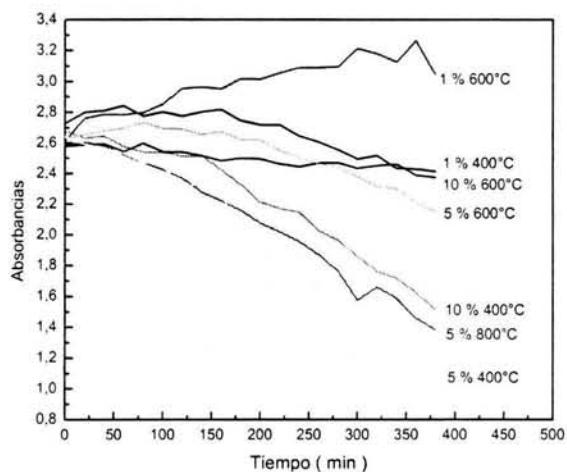


Figura 4.8.7 Variación de la degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina con el tiempo a λ fija en 346 nm

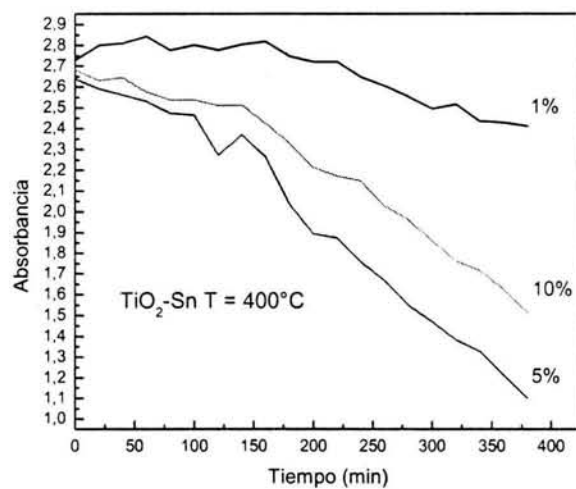


Figura 4.8.8 Variación de la degradación fotocatalítica de la 2,4 dinitroanilina con el tiempo a λ fija en 346 nm

Se observa también que la disminución de la brecha de energía conlleva a una menor eficiencia en la fotodegradación. Resultando los mejores fotocatalizadores los polvos con tratamiento térmico a 400 °C y el mejor de los tres es el que tiene concentración de 1 % de Sn, (figuras 4.8.7 y 4.8.8) muestra que según el refinamiento es una solución sólida de Sn en titania con estructura de anatasa al 100 %. (tabla 4.2.5).

En pruebas comparativas, se ha demostrado que el TiO_2 es el material semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Es, asimismo, un material seguro y de bajo costo. Además, este semiconductor tiene un interés especial, ya que, debido a sus características propias, puede aprovechar los rayos ultravioleta naturales. A pesar de que la parte del espectro solar que se aprovecha en el proceso de fotocatalisis con TiO_2 es pequeño, este recurso natural es tan abundante y económico que, aún así, merece la pena utilizarlo. Al contrario que otras partículas semiconductoras que hacen uso de fracciones más grandes del espectro solar, el TiO_2 no se degrada en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan las fotocatalisis heterogéneas. Por estas razones, las suspensiones irradiadas de TiO_2 son el proceso más prometedor que existe para llevar a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales. En los últimos años, la investigación y el desarrollo en este ámbito se han acelerado enormemente.

5. Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo llevan a las siguientes conclusiones:

- Se analizó el efecto del estaño en las temperaturas de transformación de fases de la titania y se observó que a medida que el contenido de estaño aumenta promueve la transformación de amorfo a anatasa a una temperatura de 200 °C.
- El estaño promueve la transformación de fase de la anatasa al rutilo a menor temperatura, menos de 600 °C, que la reportada en titania pura, sintetizada por el mismo método, mayor a 600 °C.
- Estaño es soluble tanto en la anatasa como en el rutilo hasta concentraciones del orden de 10 % en mol y temperatura menor a 600 °C. Se forman soluciones sólidas con estructuras cristalinas de anatasa y rutilo, en ambas soluciones los átomos de estaño substituyen a los átomos de titanio en la celda unitaria, con la consecuente afectación del orden local.
- Se observó que el tamaño de cristal aumenta a medida que la temperatura se incrementa, pero se conserva en un régimen nanocristalino (menor de 80nm).
- Titania dopada con estaño produce muestras con áreas superficiales estimadas por el método BET de 251.15 m²/gr cuando las muestras son tratadas a 200 °C y al incrementarse la temperatura de tratamiento del catalizador a 800 °C, el área superficial disminuye notablemente siendo ahora de 7.15 m²/gr, lo anterior, ha sido observado comúnmente en titania pura, y se debe en ambos casos a la cristalización de rutilo. Las muestras presentan isotermas de adsorción características típicas de sólidos mesoporosos.

Conclusiones

- Los valores de las brechas de banda obtenidos para varias muestras están entre los valores reportados para anatasa y rutilo o mezclas de ambas fases. Los resultados indican que el dopado de titania con Sn tiene un ligero efecto en la brecha cuando son comparados con los de titania sin dopar.
- Cuando las muestras se probaron en la degradación de la 2,4 dinitroanilina, se observó que las mejores muestras fueron aquellas que tenían un mayor porcentaje de fase anatasa, y también corresponde a los valores mayores de brecha.

Bibliografía

1. C. Yanxin, j. Yi, L. Wenzhao, J. Rongchao, H. Wenbin, *Catal. Today* 50 (1999) 39.
2. N.-Y Topsoe, J. A. Dumesic, H. Topsoe, *J. Catal.* 151 (1995) 241
3. J. A. Dumesic, N.-Y Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, T. Slabiak, *J. Catal.* 163 (1996) 409
4. S. W. Chung, Y. Y. Jang, D. W. Park, H. C. Woo, J.S.Chung, *Appl. Catal. B: Environmental* 16 (1998) 235.
5. Z. Zhang, A. Kladi, X. E. Verykios, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6804.
6. S. Yamazaki, K. Hori, *Catal. Lett.* 59 (1999) 191.
7. M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahneman, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
8. Y. Okho, A. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1724.
9. H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10707.
10. T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2417.
11. T. Sugiura, T. Yoshida , H. Minoura, *Electrochem. & Solid State Lett.* 1 (1998) 175.
12. M. Grätzel, *Cattech.* 3 (1999) 4 .
13. R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1129.
14. M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 78.
15. S. Begin-Colin, G. Le Caer, A. Mocellin, M. Zandona, *Phil. Mag. Lett.* 69 (1994) 1.
16. J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, *J. Solid State Chem.* 113 (1994) 27.
17. B. Oregan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) 737.
18. S.H. Szczepankiewicz, J.A. Moss, M.R. Hoffman. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2922.

19. W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, C.H. Shin, S.J. Moon, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4299 y 7654.
20. M. Wu, G. Lin, D. Chen, G.T. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1974.
21. M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Today* 35 (1997) 339.
22. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, R. Gómez, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2788.
23. J. Ovenstone and K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2770.
24. C.C. Wang and J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113.
25. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez and R. Gómez, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2788.
26. E. Sánchez, T. López, R. Gómez, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 309.
27. R. J. H. Clark, in "The Chemistry of Titanium and Vanadium" Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1968) 267.
28. F. Pedraza, A. Vazquez, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 445.
29. S.J. Tsai, S. Cheng, *Catal. Today*, 33 (1997) 227.
30. T. Ohno, D. Haga, K. Fujihara, K. Kaizaki, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6415.
31. A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1116.
32. Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, X. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, (2000) 2634.
33. X. Bokhimi, and F. Pedraza. En prensa. *J. solid. State. Chem.*
34. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82.
35. J. C. Yu, J. Lin, R. W. M. Kwok, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5094.
36. J. Lin, J. C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, *J. Catal.* 183 (1999) 368.
37. R. Rodríguez-Talavera, S. Vargas, R. Arroyo-Murillo, R. Montiel-Campos, E. Haro-Poniatowski, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 439.
38. P.G. Harrison, PhD. D. Schond. "Chemistry of Tin". University of Nottingham (1989). Cap 4, 12 y 13.

39. A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, S. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 141 (2000) 1589.
40. C. A. Vincent, *Sol. State Ionics* 134 (2000) 1959.
41. K.P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 923.
42. M. Schneider, M. Maciejewski, S. Tschudin, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* 149 (1994) 326.
43. Proceedings of EPA/APRI "Joint Symposium on Stationary Combustión NOx control", Washington, (1991).
44. S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catal.* 8 (1983) 149.
45. L. Lietti, P. Forzati, *J. Catal.* 147 (1994) 241.
46. E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 325.
47. Y. Yue, X. Zhao, W. Hua, Z. Gao, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 561.
48. E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbinati, E. Borgarello, *Chemosphere* 18 (1989) 1437.
49. A. H. Boonstra, C. A. H.A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2025.
50. K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4083.
51. E. K. Özlem M. Erol, H. Oguz, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 645.
52. V. Nikolov, D. Khssurski, A. Anastasov, *Catal. Rev. Sci. Ing.* 33 (1991) 315.
53. A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 1148.
54. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
55. B. O'Regan, M. Graetzel *Nature* 353 (1991) 737.
56. A. Zaban A. Meier, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B.* 101(1997) 7985.
57. A. Fujishima, T.N. Rao and D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 1(2000) 1.
58. A. Mills, S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
59. T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal. A: General* 24 (2003) 383.

60. J. Araña, E. Tello-Rendón, J. M. Doña-Rodríguez, J. A. Herrera- Melián, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, *Appl. Catal. B : Environment.* 30 (2001)1.
61. C. da Fonseca, M. da Cunha Belo, C.R. *Acad. Sci. II, Mec. Phys. Chim. Astron.* 318 (1994)753.
62. B. E. Yoldas, *Appl. Opt.* 21 (1982) 2960.
63. J. Hausko, V. Lantto, H. Torvela, *Sens. Actuators B, Chem.* 16 (1993) 245.
64. M. Gräetzel, *MRS Bull.* 18 (1993) 61 .
65. T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya, S. Sakka, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2279.
66. K. Kendall, J.D. Birchall, N.M. Alford, R.L. Clarke, *Br. Ceram. Proc.* 43 (1988) 131.
67. G. Nogami, R. Shiratsuchi, S. Ohkubo, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 751.
68. W.E. Vargas, P. Greenwood, J.E. Otterstedt, G.A. Niklasson, *Sol. Energy* 68(2000) 553.
69. M. Adriainanarivelo, R. Corriu, P. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1098.
70. R. D. Shannon, J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 391.
71. X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 1279.
72. K. Okada, N. Yamamoto, Y. kameshima, A. Yasumori, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1591.
73. K. J. D. Mackenzie, *Trans. Br. Ceram. Soc.* 74 (1975) 29.
74. Y. Suyama, A. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 86 (1978) 119.
75. S. Hishita, M. Tanaka, H. Yanagida *J. Ceram. Soc. Jpn.* 86 (1978) 631.
76. R. A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C-64
77. G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca, V. S. Escribano, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1239.
78. X.-Z. Ding, Z.-A. Qi, Y.-Z. He, *Nanostruct. Mater.* 4 (1994) 663.
79. J. Yang, Y. X. Huang, J. M. Ferreira, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1933.

80. J. Yang, J.M. Ferreira, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 189.
81. C. N. R. Rao, A. Turner, J. M. Hining, *J. Phys. Chem. Solids* 11 (1959) 173.
82. W. F. Sullivan, J. R. Coleman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 645.
83. X.-Z. Ding, X.-H. Liu, Y.-Z. He, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1789.
84. K. J. D. Mackenzie, *Trans.J. Br. Ceram. Soc.* 74 (1975) 121.
85. J. A. Gamboa, D. M. Pasquevich, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2934.
86. S. Sen, M. L. Ram, S. Roy, B. K. Sarkar, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 841.
87. M. K. Akhtar, S. E. Pratsinis, S. V. R. Mastrangelo, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3408.
88. M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2749.
89. I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* B33(1977) 1305.
90. L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010.
91. D.T Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 77(1955) 4708.
92. V.W.H. Baur, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 214.
93. R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu, R. Gronsky, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 1367.
94. P. W. Morrison, Jr. R. Raghavan, A. Timpone, *J. Chem. Mater.* 9 (1997) 2702.
95. Q. Chen, Y. Qiang, Z. Chen, G. Zhou, Y. Zhang. *Mater. Lett.* 22 (1995) 77.
96. Y. Qiang, Q. Chen, Z. Chen, C. Fan, G. Zhou, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 203.
97. M. J. Mayo, M. Ciftcioglu. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206 (1991) 545.
98. E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 302.
99. K. M. Reddy, C. V. G. Reddy, S. V. Manorama, *J. Solid. State.* 158 (2001) 180.
100. G. Deo, A. M. Tuderek, I. E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, A. M. Hirt, *Appl. Catal. A: General.* 91 (1992) 27.

101. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, D. O. Shah, *Langmuir* 11 (1995) 3307.
102. M. Kamal, Y. Xiang, S. Pratsinis, *AIChE Journal*, 37 (1991) 1561.
103. T. R. N. Kutty, R. Vivekanandan, P. Muragaraj, *Mater. Chem. Phys.* 19 (1998) 533.
104. T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2197.
105. T. Sugimoto, K. Okada, H. Itoh, *J. Colloid. Interface Sci.* 193 (1997) 140.
106. H. Kumazawa, H. Otushi, E. Sada, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 839.
107. R. R. Basca, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2185.
108. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* 7 (1995) 663.
109. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing", *Academic Press: San Diego, E. U.* A. (1990) cap. 1,2 y3.
110. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259.
111. W. Chen-Chi, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113.
112. T. J. Bastow, A. F. Moodie, M. E. Smith, H. J. Whitfield, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 697.
113. J. Kim, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2802.
114. A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, *J. Membrane Sci.* 39 (1988) 203.
115. R. D. Gonzalez, T. López, R. Gómez, *Catal. Today.* 35 (1997) 293.
116. P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1925.
117. S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic. *Mater. Sci. And Eng.* B 47 (1997) 33.
118. B.E.Yoldas, *J. Mater. Sci.* 21(1986) 1087.
119. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 1203.
120. H. Schmidt, h. Scholze, a. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1984) 1.
121. D. P. Partlov, B. E. yoldas, *J. Non-Cryst. Solids.* 46 (1984) 153.

122. G. Carturan, V. Gottardi, M. Graziani, *J. Non-Cryst. Solids*. 29 (1978) 41.
123. M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Sakaino, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 607.
124. T. López, R. Gómez, E. Romero, I. Schifter, *React. Kinet. Catal. Lett.* 49 (1993) 95.
125. S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", *De. Wyley-Interscience publication*, (1976) 14.
126. F. L. William, L. M. Thomas, "Electronic structure and transport properties of crystals", Robert E. Krieger publishing company Huntington, New York (1980) 345.
127. E. G. León López, "Principios fundamentales de los dispositivos semiconductores", Limusa, México. (1996) 8.
128. B. Poumellec, P.J. Durham, G. Y. Guo, *J. Phys. Condes. Matter.* 3 (1991) 8195.
129. K. Vos, *J. Phys.* C10 (1977) 3917.
130. A. T. Paxtón, L. Thien-Nga, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1579.
131. J. Livage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 73 (1986) 727.
132. H. P.R. Frederickse, *J. Appl. Phys. Suppl.* 32 (1961) 2210.
133. K.D. Kochev, *Solar Energy Mater.* 12 (1985) 249.
134. P. Hohenberg, W. kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
135. D. M. Cerpley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
136. J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048.
137. N. I. Medvedeva, V.P. Zhukov, M. Ya Khodos, V.A. Gubanov, *Phys. Stat. Sol. B.* 160 (1990) 517.
138. S. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B.* 51(1995) 13023.
139. K.M. Glassford, N. troullier, J.L. Martins, J.R. Chelikowsky, *Sol. State Comm.* 160 (1990) 517.
140. K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 1284.
141. K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 12550.
142. P. Triggs, *Helv. Phys. Acta*, 58 (1985) 657.
143. C. Gutierrez, P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.* 187 (1985) 657.

144. M. V. Rao, K. Rajeshwar, V.R. Pai Verneker, J. Du Bow, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1987.
145. R. M. Rose, L. A. Shepard, J. Walff. "Structure and properties of materials" Vol. IV (electronic properties), Wiley and Sons (1966).
146. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa, *Phys. Rev. B* 47(1993) 11717.
147. J. K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Millar, J.W. Richardson, Jr. and J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3609.
148. H. P. Maruska, A. K. Ghosh, *Sol. Energy* 20 (1978) 443.
149. M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 474.
150. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P. E. Schmid, F. Lèvy, *J. Cryst. Growth.* 130(1993) 108.
151. T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi, S. Kurita, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 1237.
152. N. Serpone, E. Pelizzetti, "Photocatalysis Fundamental and Applications", Wiley, New York. (1989).
153. B. E. Warren, "X-ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co., Reading Mass. E. U. A., (1969).
154. L. V. Azároff, R. Kaplow, N. Kato, A. J. C. Wilson, y R. A. Young, "X-ray Diffraction", McGraw Hill Book Co., Nueva York, E. U. A., (1974).
155. H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Segunda edición, John Wiley & Sons, Nueva York, E.U. A., (1974).
156. B.D. Cullity, " Elements of X- Ray diffraction", second edition, Addison – Wesley Publishing company, Inc. vol. iii(1978)
157. M. v. Laue, *Ann. Phys.* 41 (1913) 971.
158. W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 17 (1913) 43.
159. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467.
160. C. Giacovazzo, *Acta Crystallogr. A* 52 (1996) 331.
161. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
162. G. Perego *Catal. Today*, 41 (1998) 251.

163. J. Rodríguez-Carbajal, comunicación personal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France Tel: (33) 1 6908 3343, Fax: (33) 1 6908 8261, E-mail: juan@llb.saclay.cea.fr.
164. P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hasting, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79.
165. R. A. Young, P. Desai, *Arch. Nauki Mat.* 10 (1989) 71.
166. E. Prince, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 157.
167. A. Baiker, *International Chem. Eng.* 25 (1985) 30.
168. Wendlandt. Thermal Methods of Analysis. 2da. Ed. Volumen 19. *John Wiley & Sons, USA* (1974).
169. R. C. Mackenzie, "Differential thermal analysis". Volumen I. *Academic Press, London* (1970).
170. G. C. Magnan, « *Traite de Microscopie electronique* », *Hermann, Paris* (1961)
171. A. Baiker. *International Chem. Eng.* 25 (1985) 38.
172. J. I Goldstein, D. E. newbury, P. Echlin, D.C. Joy, c. fiori, E. Lifshin, "Scanning electron Microscopy and X Ray Microanalysis", *Plenum Press, New York*, (1981), 2, 205, 222
173. E. Rouffignac, "la adsorción y las propiedades texturales de sólidos catalíticos", técnicas Experimentales en la caracterización de catalizadores, series científicas IMP (1986.) cap. 3.
174. A. L. McClellan, H. F. Hansberg, *J. Colloid and Interface Science*, 23 (1967) 577.
175. L. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221.
176. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
177. S. Brunauer, L. S. Demming, W. E. Demming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
178. IUPAC, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units; Appendix II, Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry; *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 578.

Bibliografía

179. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, V. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
180. K. Kaneko, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 59.
181. E. P. Barret, L. G. Joyner, P. H. Halenda *J. Amer. Chem. Soc.* 373 (1951).
182. A. Wheeler, *Catalysis*. Vol. 2 Rheinhold, New York, p 118.
183. J.D.F Ramsay and R. G. Avery. *Br. Ceram. Proc.* 38 (1986) 275.
184. J. Salmones, E. Garciafigueroa, V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser "Adsorption Science and Technology"; *Multi-Sc Pub. Co. LTD.: UK* (1997) 661.
185. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición. Ed. Mc Graw Hill, Madrid. (2001).
186. G. Kortüm. "Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods and Applications". Springer-Verlag, Berlin (1969).
187. A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190.
188. J.C. Luy, J.M. Parera, *Appl. Catal.* 26 (1986) 295.
189. T. Lopez, M. Asomoza, R. Gomez, *J. Non-Cryst. Solids* 147 (1992) 769.
190. D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4685.
191. K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, M. Soma, *J. Phys.Chem.* 86 (1982) 3657.
192. K. Domen, A. Kudo, A. Shinozaki, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 356.
193. Sayama, K.; Arakawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 150.
194. A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997)1.
195. W. N. Delgas, G. L. Haller, R. Kellerman , J. H. Lunsford. "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", *Academic Press*, (1979).
196. P. Larsson, A. Anderson, L. R. Wallenberg y B. Suensson, *J. Catal.* 163 (1996) 279.
197. U. Gesenhues and T. Rentschler, *J. Sol. State Chem.* 143 (1999) 210.

Bibliografia

198. D. Quin, W. Chang, J. Zhou, Y. Chen, *Termochim. Acta* 236 (1994) 205.
199. K. Chhor, J. F. Bocquet, C. Pommier, *Mater. Chem. Phys* 32 (1992) 249.
200. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
201. L.A. Grumes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R. Hoffmann, A.B. Kuns, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 7157.
202. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kobokawa, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4305.
203. T. López, J. Hernandez-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi, A. García *J. Mol. Catal. A: Chem.* 167 (2001) 101.