

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

104834

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

TESIS QUE PRESENTA

ENRIQUE SANCHEZ MORA

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

OCTUBRE DE 1991

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TiO_2

TESIS QUE PRESENTA

ENRIQUE SANCHEZ MORA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

OCTUBRE DE 1991

104834

S I N O D A L E S

Dr. OCTAVIO NOVARO PEÑALOSA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
PRESIDENTE

Dra. TESSY Ma. LOPEZ GOERNE
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
SECRETARIO

Dr. YUNNY MEAS VONG
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
VOCAL

La presente tesis fue realizada en el área de química inorgánica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa bajo la dirección de la Dra. Tessy Ma. López Goerne.

A mis padres:

que me dieron la vida,
cariño y respaldo.

A mis hermanos:

por su comprensión y
motivación.

A Elizabeth:

con mucho cariño.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tessy Ma. López G. y al Dr. Ricardo Gómez R. por la confianza que depositaron en mí para la realización de este trabajo.

Al Dr. Octavio Novaro P. y al Dr. Yunny Meas V. por su opinión y comentarios en la revisión de esta tesis.

Al M.C. Miguel Gracia J. por su ayuda y comentarios en esta tesis.

A la Quím. Eloisa Anleu A. por su valiosa ayuda en la redacción de este trabajo.

A mis amigos y compañeros que me ayudaron en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de estos estudios.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE

TiO₂

INDICE

	pag.
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	6
CAPITULO I	
METODOS DE PREPARACION DEL TiO_2	7
I.1 Método de Fusión a la Flama de Verneuil.	7
I.2 Método de Sulfato.	8
I.3 Método de Oxidación del $TiCl_4$ en Fase de Vapor.	9
I.4 Método Sol-Gel.	10
I.4.1 Precursores empleados en el método Sol-Gel.	11
I.4.2 Etapas del proceso Sol-Gel.	16
CAPITULO II	
SEMICONDUCTORES	21
II.1 Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.	23
II.2 Estructura de Bandas.	24
II.3 Absorción.	27
II.3 Estructura de bandas del TiO_2 .	35

CAPITULO III

PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE TiO_2	38
---	----

III.1 Parte experimental.	38
---------------------------	----

III.2 Técnicas de caracterización.	41
------------------------------------	----

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION	43
------------------------	----

IV.1 Difracción de Rayos-X.	43
-----------------------------	----

IV.2 Espectroscopía Infrarroja.	47
---------------------------------	----

IV.3 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.	58
---	----

IV.4 Espectroscopía UV-VIS.	66
-----------------------------	----

IV.5 Microscopía Electrónica de Barrido.	78
--	----

CONCLUSIONES	81
--------------	----

BIBLIOGRAFIA	83
--------------	----

INTRODUCCION

El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: anatase, brookita y rutilo. La anatase y la brookita son formas monotrópicas que se transforman en rutilo a altas temperaturas.

Los datos cristalográficos de las tres estructuras cristalinas se presentan en la siguiente tabla:

Grupo Espacial		Parámetros de Red (Å)			Distancia
		a	b	c	(Å)
Anatase	$C_{4h} = C4/amc$	5.360	---	9.530	1.910 (2) 1.950 (4)
Brookita	$D_{2h} = Pbca$	9.150	5.44	5.140	1.84-2.03
Rutilo	$D_{4h} = P4_2/mnm$	4.594	---	2.959	1.944 (4) 1.910 (2)

El número entre paréntesis se refieren al número de átomos de oxígeno equivalentes que rodean al átomo de titanio.

Las estructuras de anatase y rutilo son tetragonales, mientras que la brookita es ortorrómbica (de la cual no se tiene la estructura de la celda unitaria), Fig. I.1.A y B.

En las tres estructuras cada átomo de titanio está unido a 6 átomos de oxígeno casi equidistantes y cada átomo de oxígeno esta enlazado con 3 átomos de titanio.

En el rutilo, los octaedros estan ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno estan orientados en forma octaédrica

distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena (Figura I.1.A). Los ángulos de enlace -O-Ti-O- son 90° (por simetría), 80.8° y 99.2° .

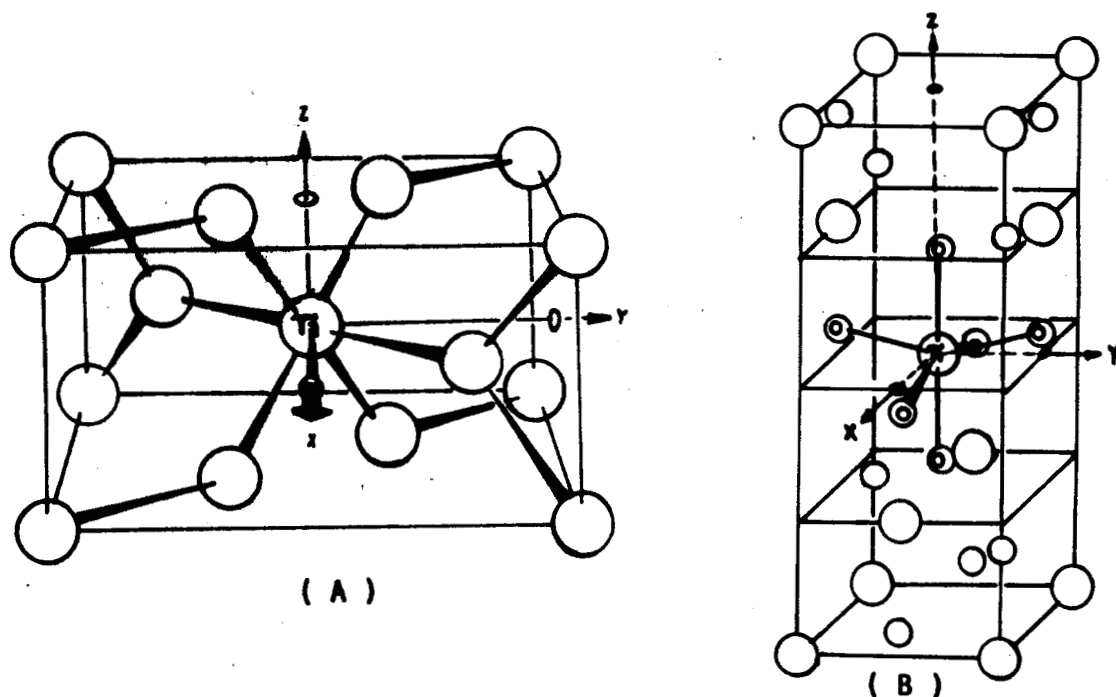


Fig. 1.1 Estructuras cristalinas del TiO_2
A) Anatase y B) Rutilo

Las tres estructuras cristalinas son birrefringentes, además de que presentan alto índice de refracción y valores de la constante dieléctrica grandes.

Las tres formas cristalinas del dióxido de titanio se encuentran en la naturaleza, tanto la anatase como el rutilo se producen sintéticamente y durante el proceso de fabricación se controla la

formación de estas especies.

Estudios realizados por Anderson et al¹, han identificado 7 fases cristalinas conteniendo entre 63.6 y 65.5 % de oxígeno, perteneciendo todas estas a la serie homóloga del $TiO_{n \cdot 2n-1}$ (donde $n > 10$) y a medida que aumenta n , la estructura cristalina de estas fases se aproxima a la del TiO_2 .

La anatase y el rutilo son insolubles en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluïdos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo el HF y el H_2SO_4 concentrados y calientes disuelven a este óxido.

El TiO_2 en cualquiera de sus estructuras no es afectado por los gases que se encuentran en la atmósfera, pero en ciertas condiciones y en presencia de materia orgánica se convierte en óxidos inferiores. Estos últimos también se obtienen al tratar al dióxido de titanio con gases reductores (H_2 , CO, etc...) a temperaturas moderadamente altas (600 - 900°C).

El dióxido de titanio se usa industrialmente como pigmento blanco en la elaboración de pinturas, papel, cerámica, gomas, enamel, plásticos y en la industria textil. Se puede utilizar como adsorbente de gases tales como el hidrógeno, algunas veces durante esta adsorción se lleva a cabo una reacción química (quimisorción), como se puede ver en los estudios realizados por Yates² donde utiliza CO y CO_2 ; otro caso es cuando se utiliza etileno y propileno en donde se lleva a cabo una fotoadsorción seguida por una oxidación de estos compuestos³.

Por otro lado, el TiO_2 es utilizado como soporte en la elaboración de catalizadores de Ru, Rh, Pd, Ir y Pt⁴. Un ejemplo es el Pt/TiO_2 que se utiliza en la hidrogenólisis de metilciclopentano, en esta reacción

se ha visto que es un catalizador más selectivo para la formación de n-hexano⁵.

El dióxido de titanio puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas, debido a esto, tiene poco uso práctico en los dispositivos electrónicos. Sin embargo, si se varía la estequiometría de este material o se introducen impurezas, puede presentar propiedades semiconductoras, que dependen principalmente de la densidad de defectos puntuales, estructurales o de la cantidad de impurezas presentes en el material³, lo que hace que el compuesto pueda ser usado en la elaboración de dispositivos fotoeléctricos, en fotoceldas, en electrodos electrocrómicos, etc⁶⁻⁸.

El TiO_2 se obtiene por los métodos siguientes:

Método de Fusión a la Flama de Verneuil

El método de sulfato

La reacción de oxidación de TiCl_4 en fase de vapor

Proceso sol-gel

Dado que en la preparación de catalizadores, soporte de catalizadores, dispositivos electrocrómicos y fotoánodos^{8,9,10} es requisito que existan la homogeneidad y la alta pureza, se escogió el proceso sol-gel por que éste las abarca, además de que ofrece pocas dificultades en su desarrollo.

El orden del presente trabajo es el siguiente:

En el capítulo I, se describen los métodos de obtención del TiO_2 dando mayor énfasis al método sol-gel. Por las propiedades semiconductoras que presenta este compuesto, en el capítulo II se da una descripción de los semiconductores, presentando la estructura de bandas

del TiO_2 y los tipos de transiciones que suceden en estos materiales. En el capítulo III se describe la parte experimental llevada a cabo en esta tesis y las técnicas de caracterización empleadas. Los resultados y la discusión de estos se presentan en el capítulo IV. Por último las conclusiones y la bibliografía.

OBJETIVOS

Debido a la importancia que presenta el TiO_2 y las ventajas del proceso sol-gel para la preparación de los óxidos metálicos, se plantearon los siguientes objetivos:

- 1.- Se obtendrán las muestras de TiO_2 bajo condiciones controladas de temperatura, concentración de los reactivos (tetraetóxido de titanio, etanol, agua), y catalizadores (ácidos o básicos) utilizando el método sol-gel. Esto es basandose en los trabajos de síntesis de SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 ^{8,11,13}.
- 2.- Se plantea determinar cuál es el comportamiento que presentan las muestras de TiO_2 obtenidas por el método sol-gel al ser tratadas termicamente a 70°C, 300°C, 600°C y 900°C, ya que la estructura obtenida depende de la temperatura a la cual fué preparada. Además de precisar la pérdida de los grupos orgánicos y el agua residuales que no alcanzaron a reaccionar, así como de los grupos OH presentes en la red.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras son las siguientes:

- a) Espectroscopia Infrarroja.
- b) Espectroscopia U.V.-Visible (Reflectancia Difusa).
- c) Difracción de rayos X.
- d) Análisis Termogravimétrico (TGA).
- e) Análisis Térmico Diferencial (DGA).
- f) Microscopia Electrónica de Barrido.

CAPITULO I

METODOS DE PREPARACION DEL TiO_2

Por las propiedades catalíticas, superficiales y semiconductoras que presenta el dióxido de titanio, es importante conocer y estudiar los métodos de obtención de este material y así poder diseñar dispositivos con características apropiadas a su uso. Algunas de estas propiedades dependen de las estructuras cristalinas o amorfas adoptadas por el material durante el proceso de elaboración, también dependen del grado de pureza de estas sustancias, puesto que se sabe que en los dispositivos electrónicos la concentración de impurezas en el material juega un papel importante en su función.

Los cuatro métodos principales que se emplean en la fabricación del dióxido de titanio^{3,14} son los siguientes:

- a) Metodo de Fusión a la Flama de Verneuil.
- b) Metodo de Sulfato.
- c) Metodo de oxidación del TiCl_4 en fase de vapor.
- d) Método sol-gel.

I.1 METODO DE FUSION A LA FLAMA DE VERNEUIL.

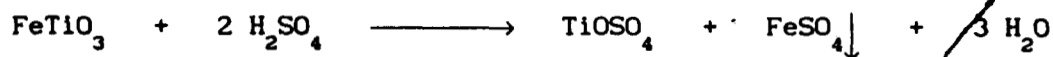
En este método el dióxido de titanio pulverizado se introduce directamente a una flama de oxígeno-hidrógeno el cual es acarreado hacia una cápsula de fundición para el crecimiento del cristal. Durante el

proceso, se puede llevar a cabo alguna segregación de impurezas pero estas pueden ser evacuadas por volatilización. Sin embargo, los cristales invariablemente contienen hidrógeno. Cuando son extraídos del horno, los cristales son de color azul oscuro y mantienen la estructura de rutilo.

En éste primer método se obtiene un monocristal de TiO_2 que adquiere una estructura de rutilo, mientras que con los restantes se obtienen compuestos amorfos con estructura de rutilo, anatase o una mezcla de las dos.

1.2 METODO DE SULFATO.

Este método consiste en tratar con ácido sulfúrico concentrado a la ilmenita (FeTiO_3) a una temperatura de 150-200 °C con aire y agitación, dando lugar a la formación del sulfato de titanilo (TiOSO_4) de acuerdo a la siguiente reacción:

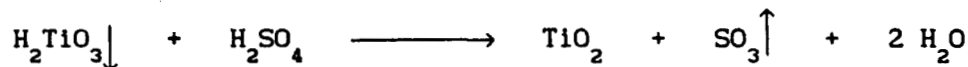


Esta reacción es exotérmica y se lleva a cabo rapidamente. Debido a que pueden quedar residuos de ilmenita, se agrega un exceso de ácido sulfúrico y también agentes coagulantes como el sulfohidrato sódico.

El sulfato ferroso precipita como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cuando se enfría el sistema. Una vez separado el sulfato ferroso, el sulfato de titanilo pasa a ácido metatitánico y precipita por la adición de H_2O :



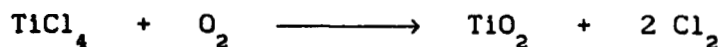
El sistema se calienta a una temperatura superior a 950°C produciéndose el TiO_2 , además de la descomposición del ácido sulfúrico:



Debido a la temperatura empleada durante en proceso es bastante elevada, la estructura que presenta el TiO_2 es de rutilo.

I.3 METODO DE OXIDACION DEL TiCl_4 EN FASE DE VAPOR.

En este método, una mezcla de oxígeno seco o de aire y el TiCl_4 en fase de vapor se pasa a través de un tubo de sílice a 650 - 750 °C donde ocurre la combustión; la siguiente reacción toma lugar para producir anatase:



El horno contiene partículas finas de TiO_2 y el cloro es evacuado con nitrógeno. El TiO_2 es recolectado y el Cl_2 es reciclado. La reacción es exotérmica y puede ser llevada a cabo continuamente.

En métodos alternativos, el TiCl_4 puede reaccionar con vapor de agua y producir TiO_2 y HCl o puede ser hidrolizado y producir H_2TiO_3 y HCl . El H_2TiO_3 debe ser precipitado y tratado termicamente para producir TiO_2 .

I.4 - METODO SOL-GEL.

Durante los últimos años^{12,15,16}, el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que este proceso ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc...

El método sol-gel consiste basicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir de una solución homogénea llamada sol (alcóxido metálico, agua, solvente y catalizador de hidrólisis), la cual involucra una solución coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å.

En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a 70°C forma un polvo, pero aún conserva algunas de las propiedades y características del gel. Sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior de 300°C existe una contracción considerable de la red, estabilizando al gel.

El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro y se puede alterar las estructuras y propiedades de los óxidos obtenidos al final.

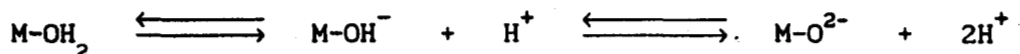
I.4.1 PRECURSORES EMPLEADOS EN EL METODO SOL-GEL

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

A) Soluciones acuosas de sales inorgánicas.

B) Alcóxidos metálicos.

A) SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES INORGANICAS. Una manera más simple de preparar geles son a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas. En tales soluciones, el catión M^{z+} es solvatado por las moléculas dipolares de agua y forma enlaces del tipo $M-OH_2$. Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies¹⁷:



Esos equilibrios dependen principalmente de la carga Z^+ del catión y del pH de la solución. Para un catión dado, se tiene intervalos de pH en donde H_2O , OH^- y O^{2-} son ligandos comunes en el ión central. Generalmente, los enlaces $M-OH_2$ se observan en cationes en estados de oxidación bajos y en medio ácido, mientras que los enlaces $M-O$ se presentan para cationes en estado de oxidación alto y en medio básico. A un pH intermedio, se forman los enlaces $M-OH$. Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación¹⁷.

Durante el proceso de policondensación la carga total del polión

disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación del óxido. Así, Al_2O_3 y V_2O_5 se consideran como polímeros infinitos en los cuales la carga total es cero. Por otro lado, se pueden obtener coloides o geles estables si el pH del sistema se mantiene cerca del punto de carga cero.

B) ALCÓXIDOS METÁLICOS.

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar estos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como: NaOCH_3 , $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, etc.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como:

- 1.- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- 2.- El efecto electrónico del radical alquílico -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.
- 3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

Algunas de estas propiedades son descritas a continuación:

Grado de oligomerización o polimerización. La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del

metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxido vecinos. La oligomerización de organometálicos, por poseer la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede ser llevada a cabo utilizando los orbitales vacíos del metal que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcóxi.

El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquil, en algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es función de la naturaleza del solvente y de la concentración de soluto. En general se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central.

Desde el punto de vista estructural Bradley¹⁸ propone una teoría la cual relaciona el grado de asociación de los alcóxidos con el número de coordinación del átomo central. De acuerdo a esta teoría, los alcóxidos optan por la unidad estructural más pequeña posible cuando los átomos alcanzan un alto número de coordinación.

Finalmente el grado de polimerización varía en función del avance de la reacción de hidrólisis.

Volatilidad. Esta relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquil, así como con la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polaridad del enlace M-O-C. También se ve afectada por el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares.

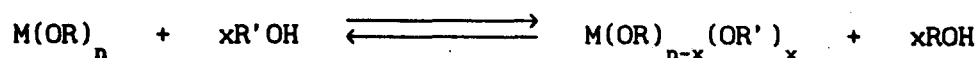
Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares el tamaño y forma del alcóxido afecta la volatilidad, la cual será menor cuando la cadena del grupo alquil sea mayor. Por otro lado, si se tiene un grado de polimerización alto la volatilidad será menor.

Viscosidad. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos se tendrá una mayor viscosidad. En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en alcoholes, y la viscosidad de la solución será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el solvente y de las posibles interacciones de las moléculas disueltas.

Reacciones con alcoholes. Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes en las preparaciones sol-gel se considera que el solvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Dos casos diferentes se conocen¹⁹:

- a) Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

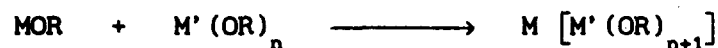
En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquil, se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio. Es más complejo cuando el alcohol difiere del alcóxido, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquil, a esto se le llama "reacción de alcoholólisis". Este proceso se representa de la siguiente manera:



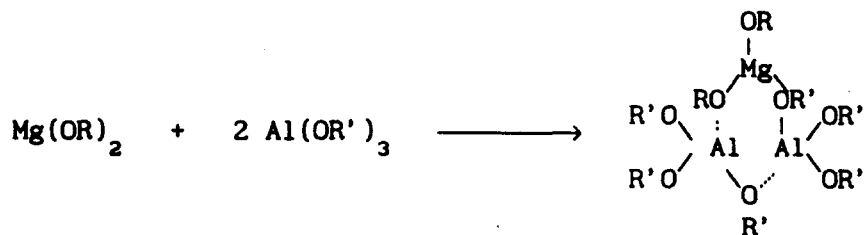
En la vía sol-gel las reacciones de alcoholólisis se utilizan para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo SN_2 y es afectada por

factores estéricos.

Reacciones con asociación molecular. La asociación molecular entre alcóxidos se considera como la primera etapa en la síntesis de óxidos multicomponentes. Dislich²⁰ propone que especies polinucleares pueden ser formadas en solución:

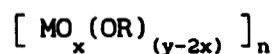


En realidad la reacción entre alcóxidos de elementos con diferente electronegatividad es posible cuando éstos son capaces de ampliar el número de coordinación y formar complejos. Como ejemplo tenemos las espinelas de aluminio y magnesio preparadas por Dislich hidrolizando los alcóxidos correspondientes:



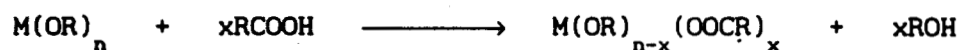
Reacción de hidrólisis. La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxido. Una vez formados estos hidróxidos, la reacción de condensación se lleva a cabo. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente, el control de la concentración de agua es muy importante, ya que de esto depende el tipo de sólido que se obtenga. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de H_2O se obtienen productos poliméricos del tipo:



estos compuestos han sido estudiados por Bradley et al¹⁹ y constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos u oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

Reacciones con ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos son usados generalmente como catalizadores de hidrólisis, pero reaccionan con el alcóxido de acuerdo con el siguiente esquema:



Doeuff et al¹³ recientemente mostraron que el ácido ataca en primer lugar a los ligandos alcoxi formando ligandos bidentados los cuales posteriormente se estabilizan.

I.4.2 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas principales:

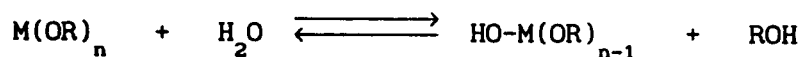
1.- **Etapas de preparación del gel:** En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con

el agua usando como solvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación.

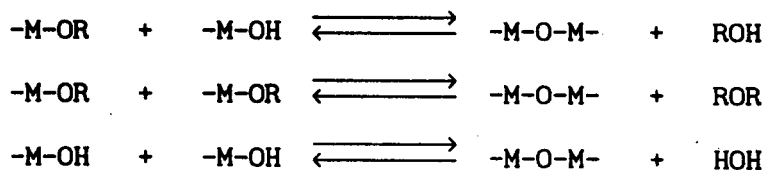
El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi ($-M-OR$), y grupos hidroxí ($-M-OH$) y grupos metaloxano ($-M-O-M-$)¹².

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes^{21,22}:

HIDROLISIS



CONDENSACION



donde:

M = Si, Al, Mg, Ti, etc.

R = Radical alquil

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo $-M-O-M-$. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel^{23,24}.

Para que la reacción en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que esté a reflujo y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etoxi ($-M-OR$) llegan a reaccionar entre sí y forman una gran cantidad de éter.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- 1.- pH de reacción
- 2.- Concentración de agua
- 3.- Naturaleza del solvente
- 4.- Temperatura de reflujo
- 5.- Tiempo de reacción

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización

condensando mas rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

2.- Etapa de postgelación: Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles^{25,26}, tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel.

La homogeneidad de los geles depende sólo de la la primera etapa de preparación del gel²⁷, y los parámetros que influyen son:

- a) Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- b) Naturaleza del solvente, así como la solubilidad de los reactivos en el solvente.
- c) Cantidad de agua.
- d) pH de reacción, el cual está en función de los catalizadores ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.
- e) Tiempo y temperatura de reacción.

El proceso sol-gel se aplica para la síntesis de la sílice y titanía coloidal¹⁶, las cuales han sido probadas en la producción de fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y recientemente se ha aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas⁹ y semiconductoras⁸. Este proceso, como lo establece Mackenzie²⁸, presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos

tradicionales para preparar los mismos materiales antes citados. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

- 1.- Los precursores usados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y las soluciones de sales inorgánicas) pueden ser purificados fácilmente.
- 2.- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- 3.- Se pueden introducir trazas metálicas en la redes del sólido final
- 4.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.
- 5.- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- 6.- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- 7.- La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.

Para la caracterización de los geles obtenidos mediante el proceso sol-gel se emplean diferentes técnicas, entre ellas se encuentran: Calorimetría de barrido, Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía IR y UV-VIS, Difracción de rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, etc.

CAPITULO II

Por sus propiedades de conducir la corriente eléctrica, todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: metales, semiconductores y dieléctricos. Sin embargo, los semiconductores no son admirables porque se encuentran entre los metales y los dieléctricos, su particularidad consiste en otras características; así, un mismo semiconductor se comporta a veces como un auténtico conductor, otras veces como un típico aislante y en ocasiones revela propiedades inherentes solamente a él.

Un semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que la banda de estados electrónicos completamente llena, llamada BANDA DE VALENCIA (B.V.) a temperatura de 0°K , se separa de otra, llamada BANDA DE CONDUCCION (B.C.) que está totalmente vacía, por medio de una región de energía de BANDA PROHIBIDA (E_g), como se muestra en la figura 2.1.

En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante perfecto ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas altas o cuando actúan diferentes tipos de radiación electromagnética (REM) algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía aleatoria y así excitados pasar a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones de conducción (llamados portadores libres) en la llamada Banda de Conducción que hasta entonces estaba vacía.

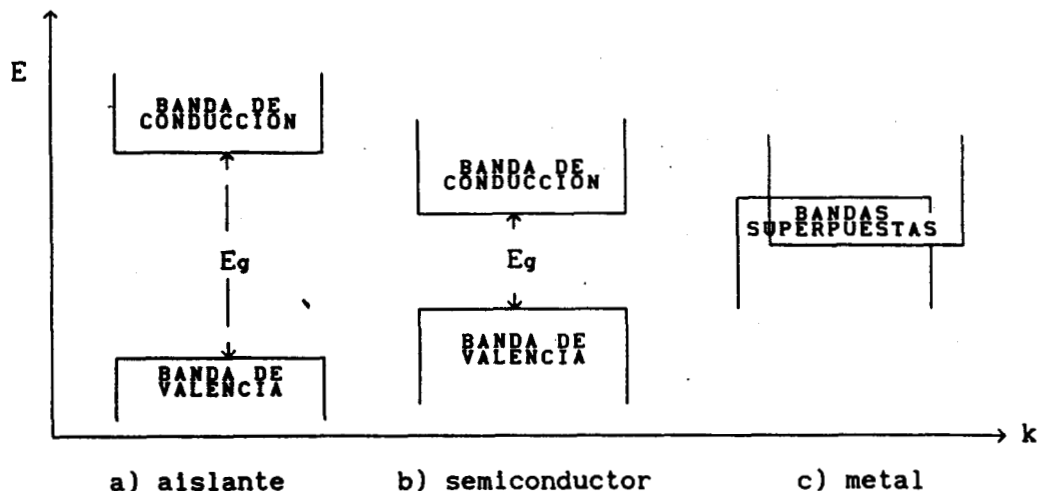


Fig. 2.1 Configuración de bandas de a) un aislante, b) un semiconductor y c) un metal.

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 eléctrica.

La magnitud de la E_g y la densidad de electrones dentro de las bandas es lo que determina si un sólido es un metal, un semiconductor o un aislante. En un semiconductor, la magnitud de la E_g usualmente es menor o cerca de 3 eV y la densidad de electrones en la banda de conducción (o de huecos en la banda de valencia) es generalmente menor que 10^{20} cm^{-3} . En un metal la banda de conducción y la banda de valencia están superpuestas y la concentración de electrones es del orden de 10^{23} cm^{-3} . Los dieléctricos, por otro lado, tienen una E_g grande (mayor a 3 eV) y tienen una concentración de electrones

despreciable en la banda de conducción y practicamente sin huecos en la banda de valencia.

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

II.1 SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS.

Aquellos semiconductores en los cuales 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 INTRINSECOS, mientras que los SEMICONDUCTORES EXTRINSECOS generan corriente eléctrica debido a la presencia de impurezas.

Tienen una gran importancia los semiconductores extrínsecos 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 huecos.

En un semiconductor extrínseco, se pueden presentar dos tipos de impurezas: A) 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". B) 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 banda prohibida se generen niveles energéticos (Fig. 2.2). En el caso de impurezas que donan electrones, los niveles energéticos se encuentran dentro de la banda de energía prohibida y cerca de la banda de conducción; en este caso el Nivel de Fermi (que es el estado monoeléctronico real en el que termina la ocupación de los estados de energía en el cero absoluto) se desplaza hacia la banda de conducción (fig. 2.2.a). Para el caso de que en el semiconductor existan impurezas aceptoras, los niveles se encontrarán dentro de la Banda de Energía Prohibida, pero cerca de la banda de valencia, en este caso el Nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de valencia (fig. 2.2.b).

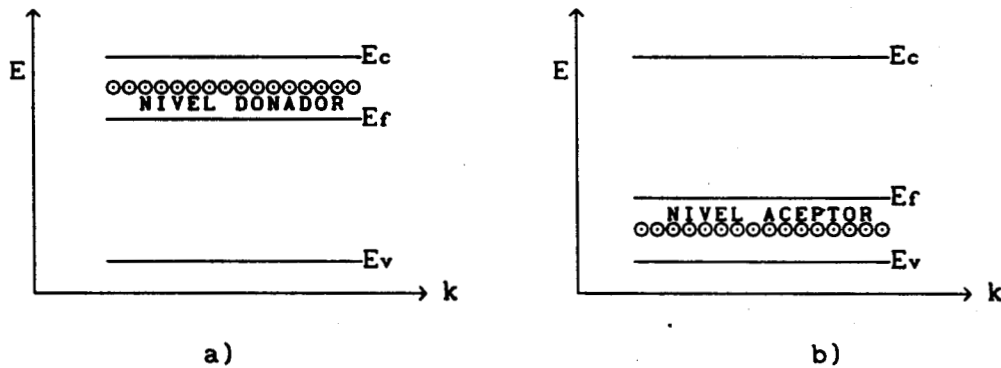


Fig. 2.2 Diagrama de los niveles energéticos y de Fermi en semiconductores extrínsecos.

II.2 ESTRUCTURA DE BANDAS.

La estructura de bandas es el criterio base para conocer algunas de las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor.

Los semiconductores conocidos actualmente, de acuerdo con la configuración de las bandas, se dividen en dos tipos fundamentales²⁹:

En el primero de ellos la disposición de los átomos que se

encuentran dentro de la red cristalina de los semiconductores es periódica en las diferentes direcciones y por tanto la energía con que interaccionan entre sí es constante. Debido a esto, el máximo del valle de la banda de valencia (k) coincide con el mínimo del valle de la banda de conducción (k') en el espacio de las k (k es el vector de onda del electrón), por ejemplo, a $k_x = k_y = k_z = 0$ (fig. 2.3.a).

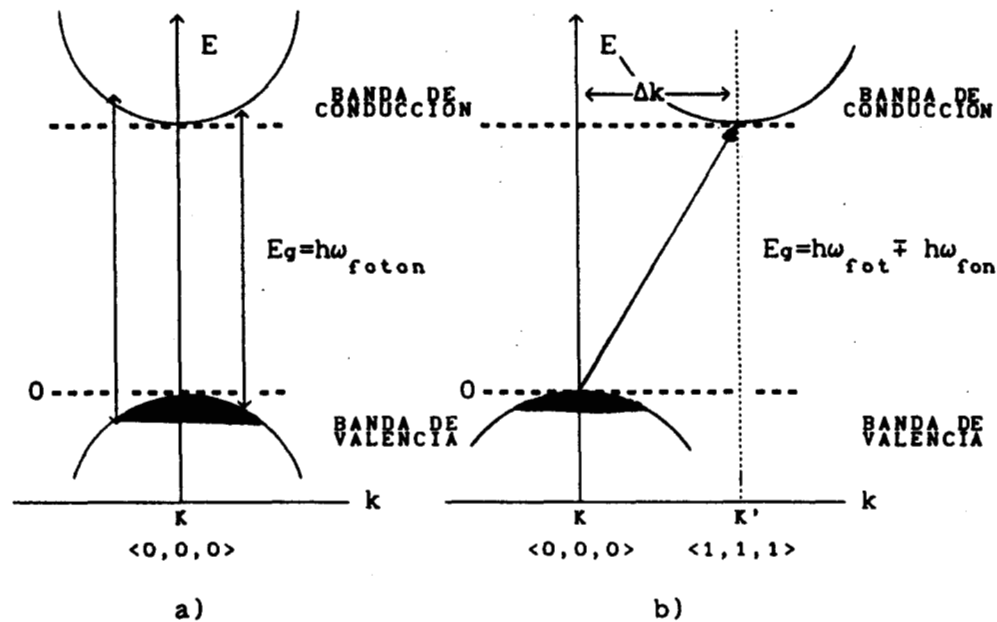


Fig. 2.3 a) Transición óptica directa entre dos bandas con extremo a $k=0$.
b) Transición óptica indirecta desde el extremo superior de la banda de valencia a $k=0$ a el fondo de la banda de conducción en algún valor finito de k .

En el segundo tipo, la separación entre los átomos más cercanos y la energía con que interaccionan entre ellos es diferente, por lo tanto, los extremos de la banda de valencia y de la banda de conducción se encuentran a distintos k , es decir, en diferente dirección de momentum k , por ejemplo en las direcciones $\langle 0, 0, 0 \rangle$ y $\langle 1, 1, 1 \rangle$ respectivamente

(fig. 2.3.b). La mayoría de los semiconductores corresponde a este tipo de estructura de bandas.

Es posible combinar semiconductores con estructura de bandas directa e indirecta (semiconductores mixtos) con lo que es posible la creación de transiciones directa-indirecta como en $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x^{30}$, que es una mezcla de los semiconductores GaP (indirecto) y GaAs (directa). Un resultado general es que la energía de la banda prohibida crece cuando se aumenta la concentración del semiconductor componente que tiene la estructura de bandas indirecta, puesto que el semiconductor indirecto, en la mayoría de los casos, tiene una E_g mayor que la del semiconductor con E_g directa.

Al interactuar los electrones del semiconductor con la radiación electromagnética debe cumplirse la ley de la conservación de la energía y, consecuentemente, la ley de la conservación del momentum. Esta es llamada la REGLA DE SELECCION y es la que determina los tipos de transiciones posibles en el semiconductor.

Las dos leyes descritas anteriormente se pueden escribir como:

$$E' = E_e + h\omega_{\text{Foton}} \quad (2.1)$$

$$p' = p_e + h\eta_{\text{Foton}} \quad (2.2)$$

$$\text{o} \quad k' = k + h\eta$$

donde $\eta = 2\pi/\lambda$.

$h\omega$ y $h\eta$ son la energía e impulso, respectivamente, del fotón.

E y p son la energía e impulso inicial del electrón del semiconductor.

E' y p' son la energía e impulso final del electrón que ha sido excitado.

Para el primer tipo, como se verá después, la regla de selección $\Delta k = k' - k = 0$ indica que, durante la interacción del electrón del semiconductor con el campo de radiación, sólo son posibles las transiciones en donde el vector de onda del electrón (k) se conserva. Esas transiciones se han llamado TRANSICIONES DIRECTAS (figura 2.3.a).

Para el segundo tipo la regla de selección $\Delta k = k' - k \neq 0$. A estas transiciones se les llama TRANSICIONES INDIRECTAS. Estas ocurren sin la conservación del momentum del electrón. La ley de conservación del impulso aquí se asegura mediante la interacción del electrón, en el proceso de transición, no sólo con el cambio de radiación, sino también con las oscilaciones de la red cristalina. En otras palabras, las transiciones indirectas se producen con la emisión o absorción de un fonón o por las interacciones electrón-hueco y electrón-impureza que pueden jugar este papel³¹.

II.3 ABSORCION.

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

En el proceso de absorción, un fotón de una 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 de un coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$, el cual está definido como la disminución relativa de la intensidad de la luz, $I(h\nu)$, a lo largo de la trayectoria de propagación (espesor de la muestra), dx (figura 2.4).

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dx} \quad (2.3)$$

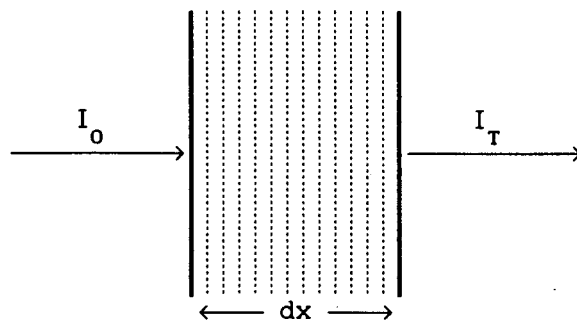


Fig. 2.4

El coeficiente de absorción, para un fotón de energía $h\nu$, es proporcional a la probabilidad, P_{if} , para la transición desde un estado inicial a un estado final y a la densidad de electrones iniciales, n_i , y también a la densidad de estados finales, n_f , y éste proceso debe ser adicionado para todas las posibles transiciones entre estados separados por una diferencia de energía igual a $h\nu$:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2.4)$$

donde A es una constante.

Generalmente, y de una manera mas sencilla, el coeficiente de absorción α se expresa mediante la LEY DE BUGER-LAMBERT:

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.5)$$

donde I_T es la intensidad de luz transmitida.

I_0 es la intensidad de luz incidente.

x es el grosor de la muestra.

La magnitud α es característica del medio absorbente y depende de la longitud de onda de radiación. La dependencia del factor de absorción con respecto a la longitud de onda $\alpha(\lambda)$ se llama espectro de absorción de la sustancia.

La absorción de la radiación, por parte de los semiconductores, puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, así como con la variación de la energía vibratoria (oscilante) de los átomos de la red. Debido a esto, las posibles transiciones que pueden ocurrir en un semiconductor, estudiando los cambios en la radiación transmitida son:

- 1) Transición Banda a Banda o Fundamental.
- 2) Transición entre Niveles de Impurezas y Bandas.
- 3) Transición Excitónica.
- 4) Transición entre Subbandas.

En las siguientes secciones sólo se considerarán los dos primeros tipos de transiciones por ser las más importantes.

II.3.1 TRANSICION FUNDAMENTAL.

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón) y los electrones de la banda de valencia adquieren una energía adicional, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, transitan a la banda de conducción, tal transición se llama TRANSICION BANDA-BANDA.

Esta transición fundamental se manifiesta, en el espectro de

absorción, por un rápido ascenso en la absorción a medida que aumenta la energía del fotón incidente en la muestra y puede ser utilizada para determinar la E_g del semiconductor.

Debido a que el vector de onda de un fotón $\eta=2\pi/\lambda_f$ es muy pequeño en comparación con el número de onda de un electrón, puesto que la longitud de onda del electrón en el cristal cuando la energía del electrón, correspondiente a 300 K, es aproximadamente 5×10^{-7} cm, al tiempo que λ_f es del orden de 10^{-1} - 10^{-5} cm. Debido a esto se puede despreciar el vector de onda del fotón de la ecuación (2.2).

II.3.1.1 TRANSICIONES DIRECTAS PERMITIDAS.

Considerando transiciones de absorción entre dos valles directos en donde para todas las transiciones permitidas se conserva el momentum, la densidad de estados directamente asociados es:

$$N(h\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 h^3} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.6)$$

m_r es la masa reducida y esta dada por $1/m_r = 1/m_e + 1/m_h$. donde m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco respectivamente.

Se tiene el siguiente coeficiente de absorción α :

$$\alpha(h\nu) = \frac{q^2 (2m)^{3/2}}{nch^2 m_r} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.7)$$

donde n es el índice de refracción y c la velocidad de la luz.

II.3.1.2 TRANSICIONES ENTRE VALLES INDIRECTOS.

104834

Debido a que se tienen valles indirectos, este tipo de transiciones sucede con un cambio de energía y momentum. Para cumplir con la regla de selección, se requiere de un proceso doble debido a que el fotón no puede proveer un cambio en el momentum. El momentum es conservado por la interacción del fotón con un fonón (un fonón es un cuanto de vibración de la red), como se ilustra en la figura 2.5.

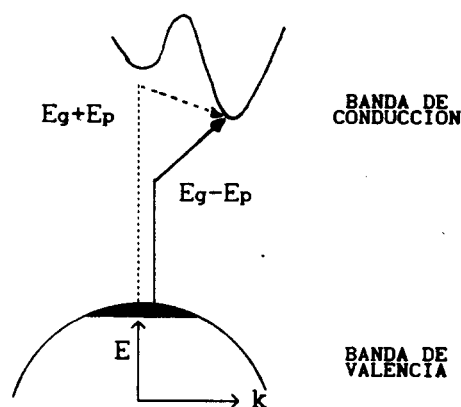


Fig. 2.5

Aunque se tiene una gran cantidad de fonones, sólo son aprovechables aquellos que tengan el cambio de momentum requerido.

Cada fonón tiene una energía característica E_p . Por consiguiente, para completar la transición del estado inicial al estado final, es emitido o absorbido un fonón. Estos dos procesos están dados por:

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (2.8)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (2.9)$$

Puesto que la emisión y absorción de fonones son posibles cuando $h\nu > E_g + E_p$ el coeficiente de absorción es entonces:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.10)$$

En la figura 2.6 se presenta una grafica típica de $\alpha^{1/2}$ en función de la energía para la absorción y la emisión de fonones e indica la dependencia con la temperatura.

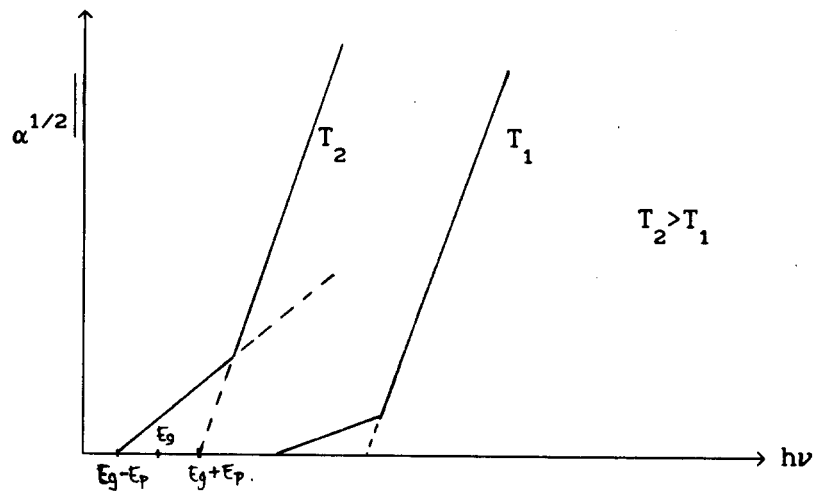


Fig. 2.6 Grafica de $\alpha^{1/2}$ en función de la energía para la absorción y emisión de fonones.

II.3.2 TRANSICIONES ENTRE NIVELES DE IMPUREZAS Y BANDAS.

II.3.2.1 TRANSICIONES ENTRE UNA BANDA Y UN NIVEL DE IMPUREZA.

La transición desde un nivel donador a la banda de conducción o desde la banda de valencia a un nivel aceptor puede ocurrir por la absorción de una energía pequeña del fotón (1.14.a y b). Para este

proceso, la energía del fotón debe ser menor o igual a la energía de ionización de la impureza (E_i). Generalmente esta energía corresponde a la región del Infrarrojo lejano del espectro electromagnético. No se tiene absorción hasta que la energía del fotón iguala a la primera energía de excitación del donador, dada por :

$$E_i = \frac{mq^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2.11)$$

donde q es la carga del electrón, m es la masa del electrón en el vacío, ϵ es la constante dieléctrica del cristal y n es el número cuántico >1 .

De aquí que se pueden obtener picos de absorción para estados de excitación $n = 1, 2, 3$. Los modos más altos se combinan dentro de la banda correspondiendo a la completa ionización del donador.

La transición entre la banda de valencia y el nivel donador ionizado (formado debido a los saltos de los electrones desde los niveles donadores a la banda de conducción), o entre el nivel aceptor ionizado (formado por los saltos de electrones desde la banda de valencia al nivel aceptor), figura 2.9.c y d, ocurre a la energía del fotón dada por:

$$h\nu > E_g - E_i \quad (2.12)$$

La transición desde un nivel de impureza a una banda involucra todos los niveles de la banda, de aquí que estas transiciones se manifiesten por un <hombro> en el borde de absorción en un umbral mas bajo que la Energía de banda prohibida por una cantidad E_i como lo muestra el estudio realizado en InSb^{32} .

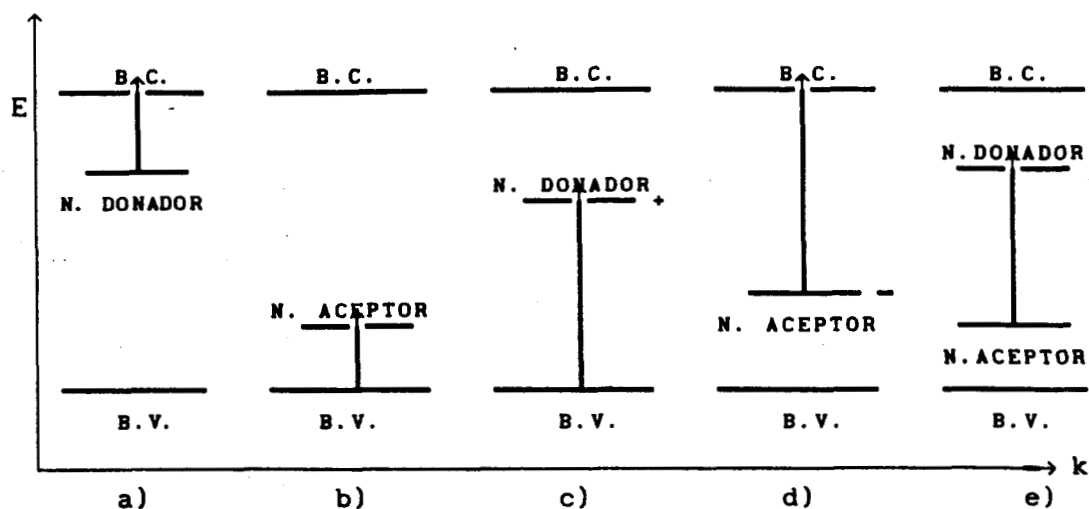


Fig. 2.7 Transiciones entre impurezas y bandas.
 a) Transición entre un N. Donador a la B.C.
 b) Transición entre la B.V. a un N. Aceptor
 c) Transición entre la B.V. a un N. Donador ionizado
 d) transición entre un N. Aceptor ionizado a la B.C.
 e) Transición entre un N. Aceptor a un N. Donador.

El coeficiente de absorción para estas transiciones cubre un intervalo mucho mas pequeño que entre las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción porque la densidad de estados de impurezas es mucho mas pequeña que la densidad de estados en las bandas.

En la práctica, las impurezas superficiales (figura 2.7.a y b) son rara vez resueltas. En el caso de niveles profundos (figura 2.7.c y d), cuando E_i es grande, comparado con el ancho del borde de absorción, la impureza puede contribuir con un <hombro> bien definido en el espectro de absorción.

En las transiciones de baja energía (figura 2.7.a y b), entre el nivel de impureza y la banda mas cercana, no hay problema en la conservación del momentum, puesto que el borde de la banda es un estado excitado de la impureza. Sin embargo, en las transiciones de alta energía (figura 2.7.c y d), puede necesitarse un paso adicional con absorción o

emisión de fonones.

II.3.2.2 TRANSICIONES ACEPTOR-DONADOR.

Cuando donadores y aceptores están presentes en el cristal, estos últimos están parcialmente ocupados y los estados donadores están parcialmente vacíos. Entonces es posible absorber un fotón para promover un electrón desde un estado aceptor a un estado donador (figura 2.7.e).

Debido a la dependencia espacial de la interacción coulombiana entre el donador y el aceptor, es posible una serie de transiciones permitiendo la absorción con la siguiente energía del fotón:

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + q^2/\epsilon r \quad (2.13)$$

donde E_D y E_A son las energías de ionización del donador y del aceptor respectivamente como impurezas aisladas, r es la distancia de separación del par donador-aceptor y $q^2/\epsilon r$ es la interacción coulombiana entre el donador y el aceptor.

En las transiciones aceptor $\rightarrow$ donador, las transiciones de mas baja energía ocurrirán para los pares mas distantes, mientras que para los pares aceptor-donador cercanos entre sí, las transiciones ocurrirán a energías altas, cercanas a la transición fundamental y por lo tanto es difícil determinarlas en los espectros de absorción.

II.4 ESTRUCTURA DE BANDAS DEL TiO_2

La mayoría de óxidos 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 eléctrica.

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 nivel 2p del oxígeno extra, formando un enlace iónico. Dado que el nivel 3d del TiO_2 puro y estequiométrico está vacío, hace que este óxido sea 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 debida a la deficiencia de oxígeno del material^{8,33,34}; de esta manera, se pueden presentar diversos tipos de transiciones dependiendo de la estructura electrónica (estructura de bandas) que presente el material.

Diversos métodos teóricos³⁵⁻³⁸ se han utilizado en la determinación de la estructura de bandas del TiO_2 . Recientemente Glassford et al³⁹ calcularon la estructura de bandas del TiO_2 (rutilo) con una buena concordancia con los resultados experimentales (Fig. 2.8).

El TiO_2 presenta una estructura de bandas directa a lo largo de la dirección Γ , con una E_g de 3.0 eV. También presentan subbandas dentro de las bandas de valencia y de conducción debidas principalmente a las interacciones spin-spin, spin-orbita y a la hibridización de los

orbitales 2p del oxígeno con los orbitales 3d del titanio^{29,39,40}.

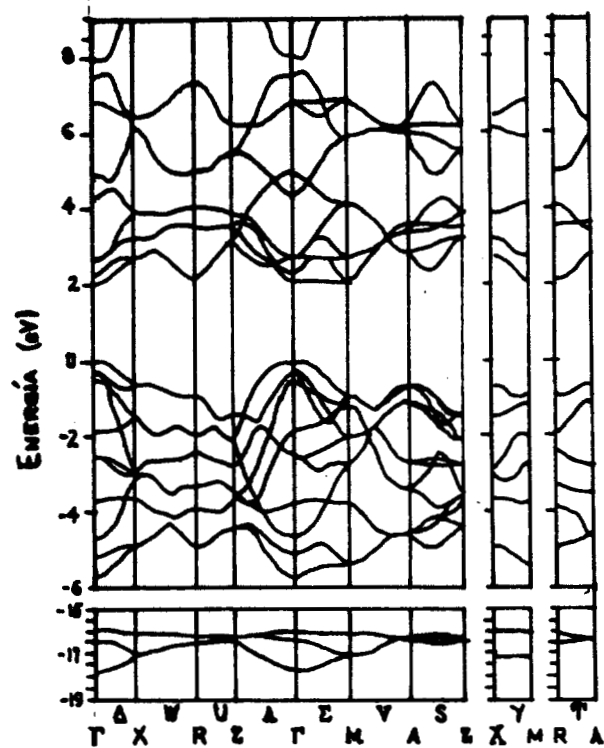


Fig. 2.8 Estructura de Bandas del TiO₂ (rutilo) a lo largo de las direcciones de alta simetría.

CAPITULO III

PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE TiO_2

En este capítulo se describe el procedimiento que se utilizó para la preparación de las muestras de TiO_2 , además se presenta una breve descripción de las técnicas empleadas para la caracterización de estos compuestos.

III.1 PARTE EXPERIMENTAL:

Uno de los objetivos principales en este trabajo consistió en la preparación de las muestras de TiO_2 utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis mediante el método sol-gel. Este método ya ha sido descrito anteriormente y es relativamente simple.

Se obtuvieron 5 muestras de TiO_2 con las siguientes condiciones:

- 1.- TiO_2 preparado sin catalizador de hidrólisis.
- 2.- TiO_2 utilizando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador de hidrólisis.
- 3.- TiO_2 utilizando ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) como catalizador de hidrólisis.
- 4.- TiO_2 utilizando ácido acético (CH_3COOH) como catalizador de hidrólisis.
- 5.- TiO_2 utilizando hidróxido de amonio (NH_4OH) como catalizador de hidrólisis.

En la preparación de las muestras se utilizaron los siguientes compuestos:

- Tetraetóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ 0.2 mol.
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 80 ml.
- Agua destilada (H_2O) 3.2 mol.
- Acidos y bases correspondientes (Tabla III.1):

Tabla III.1 Catalizadores empleados en la síntesis de TiO_2 .

MUESTRA	CATALIZADOR	MOL	TIEMPO DE GELIFICACION
1	-----	-----	20 h.
2	HCl	0.06	40 h.
3	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.06	24 h.
4	CH_3COOH	0.06	26 h.
5	NH_4OH	0.06	6 h.

En la preparación de las muestras se empleó un sistema de reflujo como se muestra en la figura 3.1. Este sistema consta de una canasta de calentamiento, un matraz de 250 ml de 3 bocas, un refrigerante, un embudo de adición y un termómetro.

El procedimiento para la preparación de las muestras fue el siguiente:

En el matraz de reacción se colocaron el ácido o la base correspondiente, agua destilada y etanol; la mezcla se dejó en reflujo a 70°C y con agitación hasta que la solución fué homogénea; después se

agregó lentamente, con ayuda del embudo de adición el tetraetóxido de titanio, previamente disuelto en etanol. El reflujo se mantuvo hasta la formación del gel (Tabla III.1). La mayor cantidad del solvente fué evaporada y después se secó la muestra a 70°C en una estufa durante 24 horas. Mediante esta técnica y se obtienen las muestras de TiO_2 en forma de polvos.

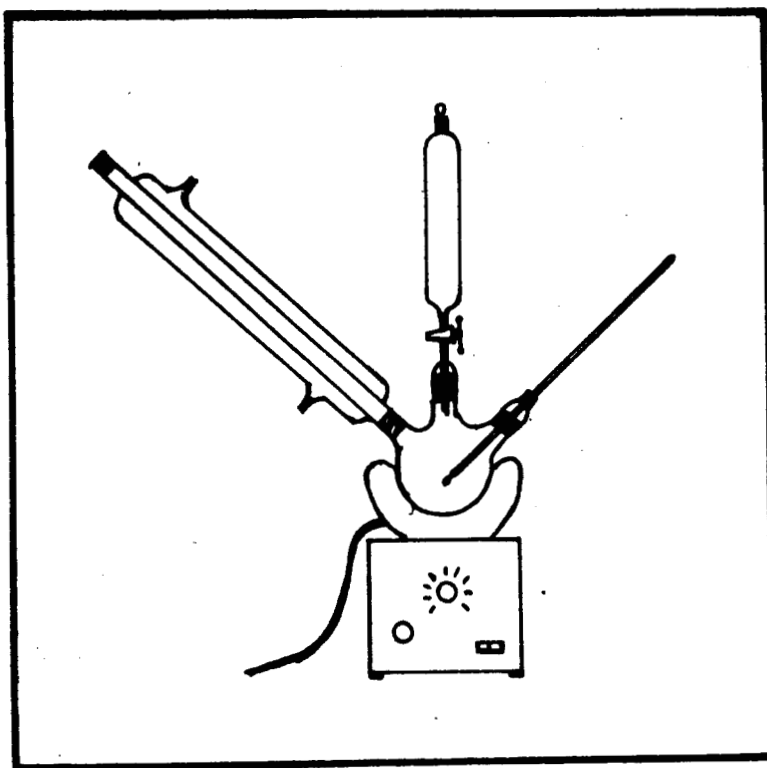


FIGURA 3.1 Esquema del equipo utilizado para preparar los geles de TiO_2 .

Una vez obtenidas las muestras secas de TiO_2 , cada una de ellas se dividió en cuatro partes: la primera se trató termicamente a 300°C, la

segunda a 600°C y la tercera a 900°C, todas por un tiempo de 24 h.; la cuarta parte se mantuvo intacta.

Todas la muestras (tratadas y no tratadas termicamente) se caracterizaron por las técnicas siguientes:

III.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION

104834

Espectroscopía infrarroja (IR): Esta técnica consiste en medir la respuesta de un sólido cuando se le incide una radiación electromagnética (a un número de onda de 2.5 a 25 μm), la cual es absorbida por arriba de la excitación de los modos de vibración molecular. Las frecuencias de esas vibraciones dependen de la naturaleza y de la forma en que las moléculas estan unidas. Esto genera frecuencias características de cada grupo funcional, con lo que se puede predecir la reactividad del sistema estudiado.

Los materiales sólidos fueron caracterizados por espectroscopía IR con un equipo Nicolet MX-1 con Transformada de Fourier. Las muestras de TiO_2 fueron mezcladas con KBr (10% muestra + 90% KBr). Se aplicó presión hasta que las pastillas transparentes fueron formadas.

Espectroscopía de reflectancia difusa: Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta-visible (200-800 nm) en sólidos finamente pulverizados.

En este trabajo se estudió el comportamiento de las muestras de TiO_2 en la región ultravioleta del espectro electromagnético, debido a que en esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia a la banda de conducción. Se tratará de determinar si se

presentan otros tipos de transiciones como las debidas a impurezas, vacancias o entre sub-bandas de valencia a sub-bandas de conducción.

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary 17 D con una esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue MgO con 100% de reflectancia.

Difracción de rayos-X: En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos-X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede predecir la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de partículas metálicas.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron obtenidos con un difractómetro Siemens D 500 acoplado a un tubo de rayos X de cobre. La longitud de onda del $\text{CuK}\alpha$ fue seleccionada con un filtro de níquel.

Análisis térmico diferencial (DTA): Esta técnica, mide la diferencia de temperaturas entre la muestra analizada y una muestra de referencia en función de la temperatura.

Para este tipo de análisis se utilizó un analizador Shimadzu modelo DT-30. La muestra de referencia fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Análisis termogravimétrico (TGA): Esta técnica mide la variación de la masa de la muestra, en función de la temperatura.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Este método esencialmente permite conocer la superficie del sólido y el tamaño de partícula del material.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas empleadas para la caracterización del TiO_2 , así como también se presenta la discusión de estos.

IV.1 DIFRACCION DE RAYOS X.

IV.1.1 Efecto de la Temperatura.

Este tipo de estudio solo se realizó para la muestra de TiO_2 preparada con HCl como catalizador de hidrólisis y en la Figura 4.1 se presentan los espectros de difracción de rayos-X de esta muestra a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Se observa que a una temperatura de 70°C (Fig. 4.1.A), el pico de mayor intensidad se encuentra a un valor de $2\theta = 29.5^\circ$ y una distancia interplanar $d = 3.52 \text{ \AA}$. Estos valores corresponden al plano (011) para el TiO_2 con estructura de anatase⁴¹. A medida que se trata térmicamente a la muestra, este pico va disminuyendo en intensidad hasta que a 900°C desaparece.

También se observa un pico a $2\theta = 48^\circ$, este presenta una $d = 1.89 \text{ \AA}$ que corresponde al plano (100) para el TiO_2 con estructura de anatase, esta señal aumenta en intensidad a 300°C , sin embargo, a 600°C disminuye y finalmente no se presenta cuando la muestra es tratada a 900°C .

I

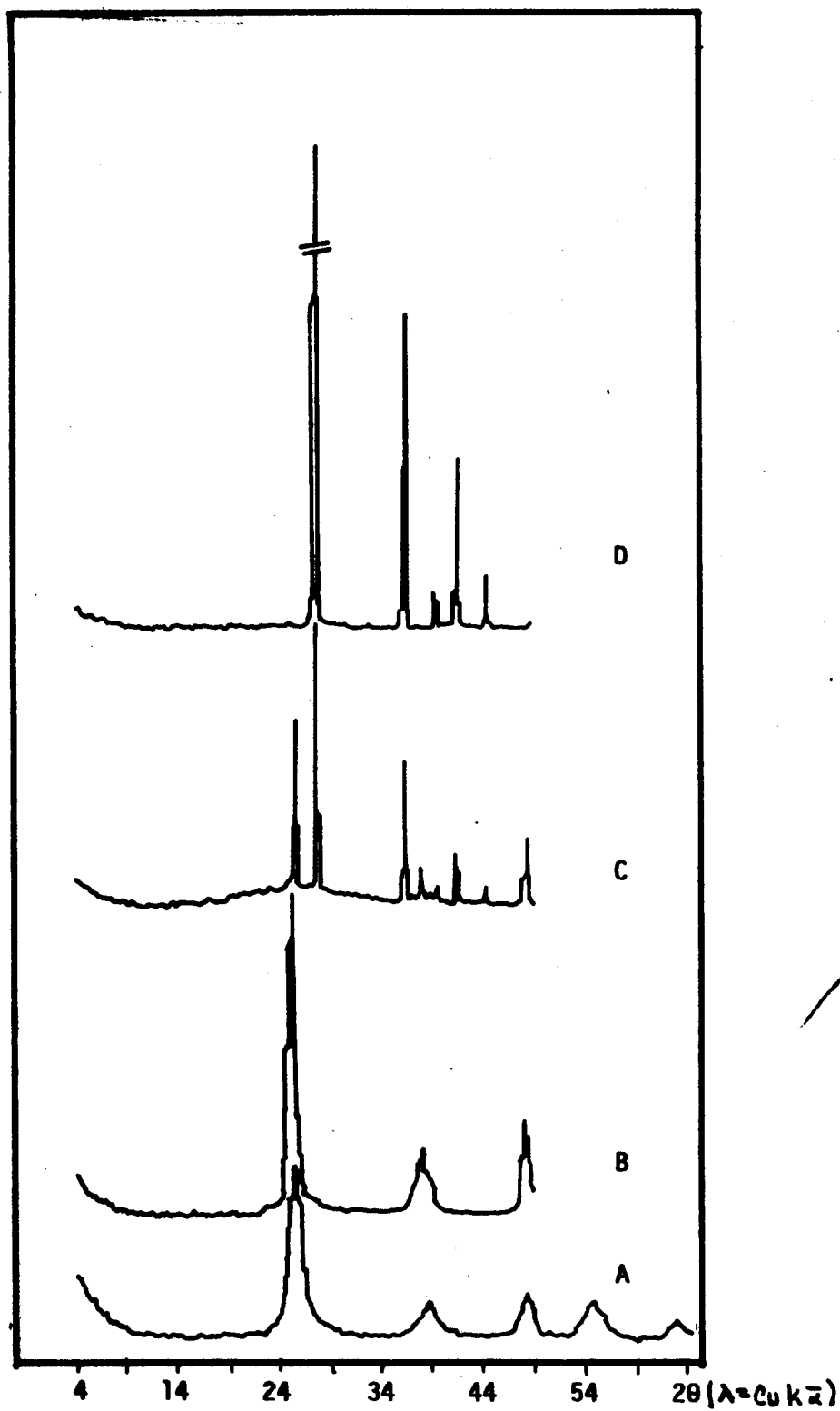


FIGURA 4.1 DRX de TiO_2 catalizado con HCl a diferentes temperaturas: A) 70°C; B) 300°C C) 600°C y D) 900°C.

En este material sólo se observan picos correspondientes a la estructura de anatase a temperaturas de 70°C y 300°C. Estos picos son anchos, lo cual muestra que el tamaño del cristal es muy pequeño. Una característica importante del dióxido de titanio es que cambia de estructura de anatase o brookita a rutilo a medida que se incrementa la temperatura^{42,43}. En el caso del TiO_2 catalizado con HCl se observa que la estructura de anatase cambia si aumenta la temperatura, además de que aparecen dos picos característicos del rutilo ($2\theta = 29^\circ$, $d = 3.25 \text{ \AA}$ que corresponde al plano (011) y $2\theta = 39^\circ$, $d = 2.49 \text{ \AA}$, que corresponde al plano (001)) los cuales aumentan de intensidad a medida que se incrementa la temperatura.

IV.1.2 Efecto del catalizador en la hidrólisis.

La fig. 4.2 presenta los espectros de difracción de rayos-X para las muestras de TiO_2 preparadas con diferente tipo de catalizador de hidrólisis tratadas a 900°C. En todos los difractogramas se ven los picos correspondientes a la estructura de rutilo y solo las muestras sintetizadas con ácidos débiles (ácido oxálico y ácido acético) o sin catalizador presentan picos muy pequeños que corresponden a la estructura de anatase.

I

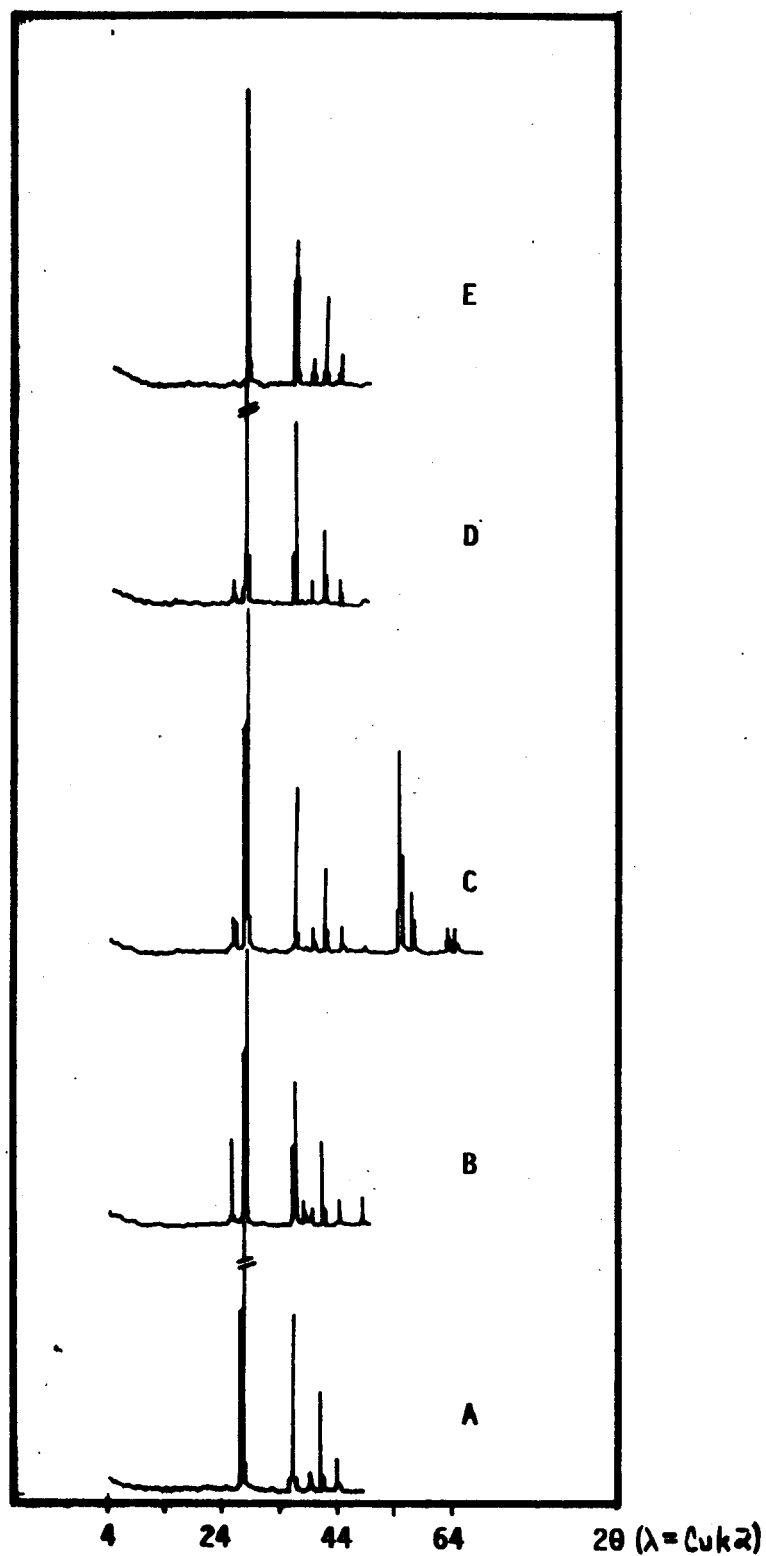


FIGURA 4.2 DRX de TiO_2 preparado con diferentes catalizadores y a 900°C : A) HCl ; B) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; C) Sin catalizador; D) CH_3COOH y E) NH_4OH .

IV.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

IV.2.1 Efecto del catalizador en la hidrólisis.

De la región del espectro electromagnético en la que se encuentra la región IR, la zona comprendida entre $4000-1600\text{ cm}^{-1}$ es muy interesante debido a que nos da información sobre los grupos OH presentes en las muestras de TiO_2 ; otra región también de importancia es la comprendida entre $1600\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ porque en esta región se presentan las vibraciones de los grupos metílicos y metilenos, además las vibraciones de los grupos carbonilo que nos ayudarán a identificar las especies presentes en nuestras muestras.

Los productos de reacción obtenidos en la presencia de catalizadores ácidos y básicos, fueron secados a 70°C de los cuales se corrieron sus espectros de FTIR y estos se presentan en la Figura 4.3.

En la Fig. 4.3.A se observa el espectro del gel preparado con HCl. Este presenta una banda localizada a 3172 cm^{-1} , que es debida a los grupos hidroxil del tipo $\equiv\text{Ti-OH}$, a los grupos OH del agua y del etanol que se encuentran ocluidos en los poros del TiO_2 . La banda es seguida por un hombro a 2700 cm^{-1} debido a los grupos etoxi que no polimerizaron desplazados, y que se encuentran en la forma $\equiv\text{Ti-OEt}$. Como el hombro no es muy pronunciado, se puede decir que muchos de los intermediarios en esta reacción, son $\equiv\text{Ti-OH}$. La banda que aparece en 1630 cm^{-1} se asigna a la flexión tipo tijera del HOH.

El TiO_2 obtenido con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Fig. 4.3.B) también presenta la banda de OH a 3420 cm^{-1} y se debe a las especies descritas en el caso

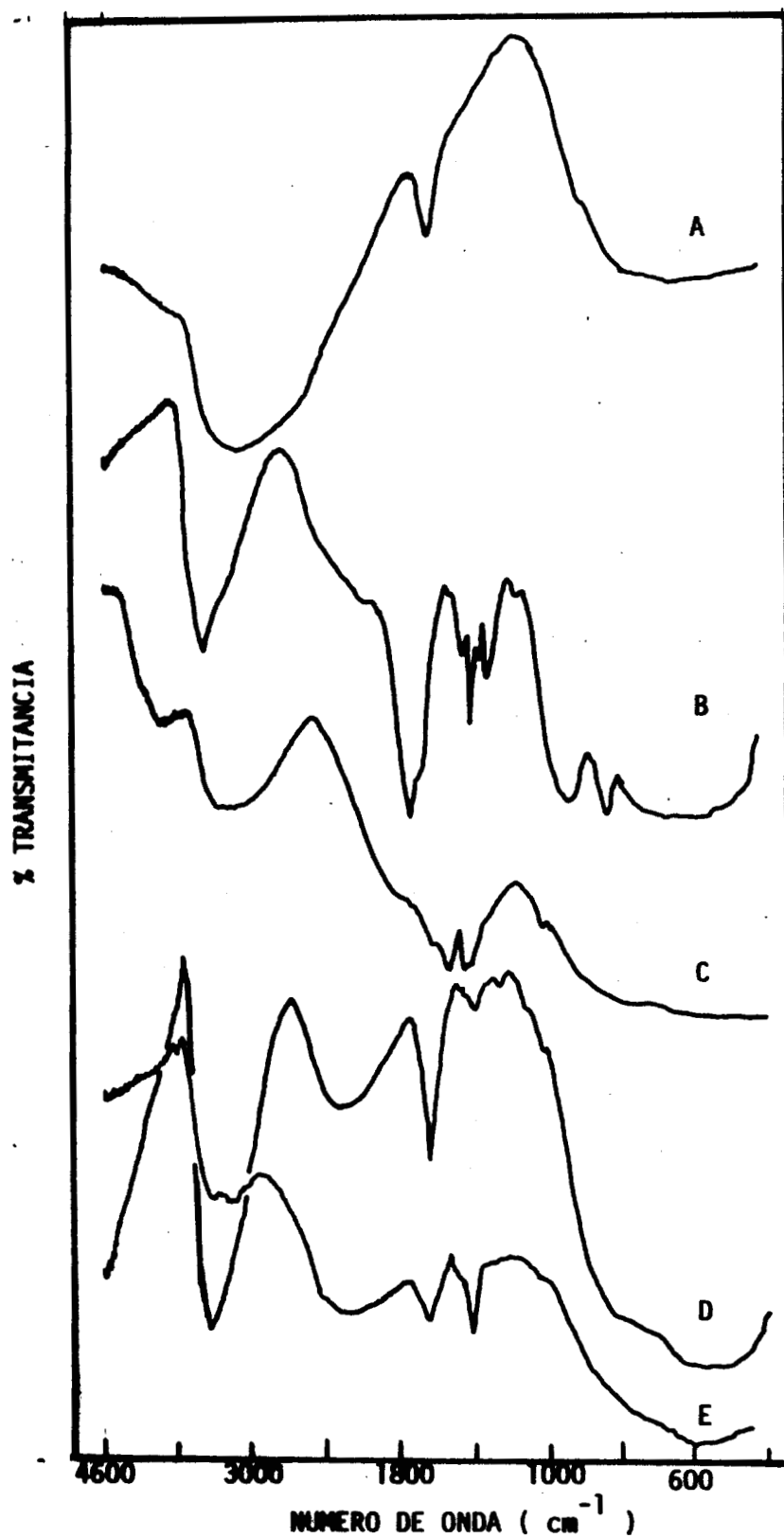
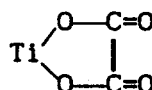
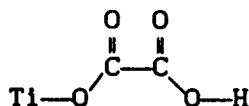


FIGURA 4.3 Espectros IR de TiO_2 secado a 70°C - durante 24 h, preparado con diferentes catalizadores: A) HCl ; B) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, C) CH_3COOH ; D) Sin catal.; E) NH_4OH .

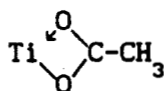
anterior. Se observa una banda a 1680 cm^{-1} que es típica de la vibración de alargamiento (stretching) del enlace C-O del grupo carbonilo del ion oxalato y esta desplazada 80 cm^{-1} con respecto a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo del ácido oxálico (1600 cm^{-1}), lo que indica que existe una coordinación entre el titanio y el ion oxalato¹³.

El ion oxalato se puede coordinar al ion Ti^{+4} de dos maneras, como ligante monodentado o bidentado:



Inmediatamente después se aprecia un hombro a 1630 cm^{-1} correspondiente a la flexión de los OH. Las bandas a 1401, 1352, 1310 y 1270 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de flexión simétricas y asimétricas del enlace C-H de los grupos etilo y etileno.

Cuando se utiliza ácido acético como catalizador (Fig. 4.3.C) se ve un pico a 3800 cm^{-1} y otro a 3121 cm^{-1} , esto indica que el uso del ácido acético como catalizador de hidrólisis da lugar a grupos OH que se encuentran en diferente ambiente químico. La banda de alta energía indica que existen grupos $\equiv\text{Ti-OH}$ terminales fuertemente enlazados a la red. En este espectro, la banda de 1631 cm^{-1} (flexión de los HOH) también se presenta. Las bandas a 1548 y 1450 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión simétricas y asimétricas de los grupos O-C-O del grupo carbonilo del ácido acético; la frecuencia de separación entre estas dos vibraciones ($\Delta\nu = 98\text{ cm}^{-1}$) es consistente con el valor reportado por Douef et al¹³, en donde el ión acetato actúa como un ligando bidentado:



Cuando no se utiliza catalizador de hidrólisis en la síntesis de TiO_2 , el espectro de FTIR (Fig. 4.3.D) presenta una banda muy intensa a 3410 cm^{-1} debida a la vibración de alargamiento de los grupos OH, esta banda es seguida por una banda ancha a 2106 cm^{-1} que corresponde a los grupos $\equiv\text{Ti-OEt}$ residuales. Se ha determinado que a estas condiciones de reacción, se favorece la reacción de condensación por lo que se forman rápidamente las especies poliméricas $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ que precipitan y por lo tanto los grupos $\equiv\text{Ti-OEt}$ quedan ocluidos en el sólido. A 1630 cm^{-1} se encuentra la banda intensa de flexión OH.

Si se utiliza NH_4OH como catalizador de hidrólisis, se observan dos picos a alta energía a 3386 cm^{-1} y a 3173 cm^{-1} en el espectro de IR (Fig. 4.3.E). Estas dos vibraciones pueden ser interpretadas como OH que estan en ambientes químicos diferentes en la superficie del TiO_2 . Las bandas a 2082 cm^{-1} y a 1401 cm^{-1} se deben a los grupos $\equiv\text{Ti-OEt}$ sin reaccionar. Nuevamente, a estas condiciones, se favorece la etapa de polimerización, mientras que la velocidad de reacción de hidrólisis disminuye originando que los grupos etoxi no condensen.

En todos los espectros presentes en la Fig. 4.3, aparece una banda ancha en la región de baja energía ($800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), esta corresponde a una vibración de alargamiento del Ti-O del dióxido de titanio.

IV.2.1 Efecto de la Temperatura.

En la Fig. 4.4 se presentan los espectros de IR a diferentes temperaturas de tratamiento térmico de la muestra de TiO_2 preparada con HCl como catalizador de hidrólisis. Si el gel es tratado a 300°C (Fig. 4.4.B) la banda de alargamiento de los OH de alta energía casi desaparece, además de que la banda de flexión de los OH (1600 cm^{-1}) disminuye en intensidad. Cuando la muestra es tratada a 600°C (Fig. 4.4.C), la banda correspondiente al alargamiento de los OH es muy débil y la banda debida a la flexión de los OH desaparece. A 900°C (Fig. 4.4.D), se tiene una muestra totalmente deshidroxilada puesto que el espectro de IR a esta temperatura no presenta el alargamiento ni la flexión debida a los grupos OH.

Cuando se trata termicamente a la muestra de TiO_2 preparada con ácido oxálico, a una temperatura de 300°C se observa la disminución de las bandas correspondientes al alargamiento y a la flexión de los grupos OH en los espectros (Fig. 4.5.B), a esta temperatura de tratamiento, todavía aparece la banda debida al grupo carbonilo del ácido oxálico indicando la fuerza con que esta unido este ligando al ion metálico. Cuando la muestra se trata a 600°C (Fig. 4.5.C), sólo se observa una débil banda de alta energía porque la mayoría de los grupos OH han sido desorbidos de la superficie del sólido. A 900°C (Fig. 4.5.D) se tiene una superficie totalmente deshidroxilada por la ausencia de bandas en la zona de $3600\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. En todos los espectros de esta muestra permanece inalterada la banda de baja energía correspondiente al alargamiento Ti-O.

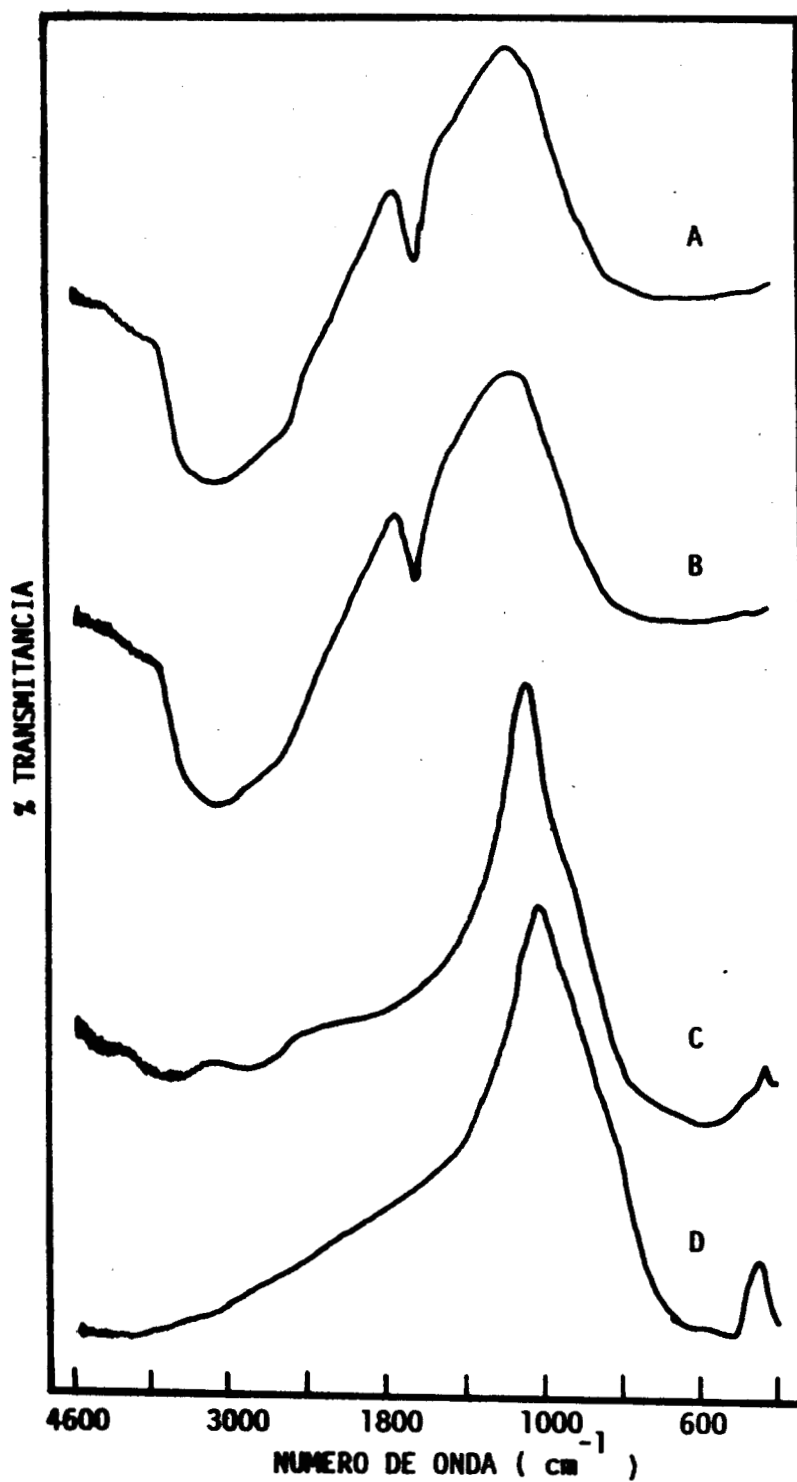


FIGURA 4.4 Espectros IR de TiO_2 utilizando HCl como catalizador y tratado térmicamente:
A) 70°C; B) 300°C; C) 600°C y D) 900°C.

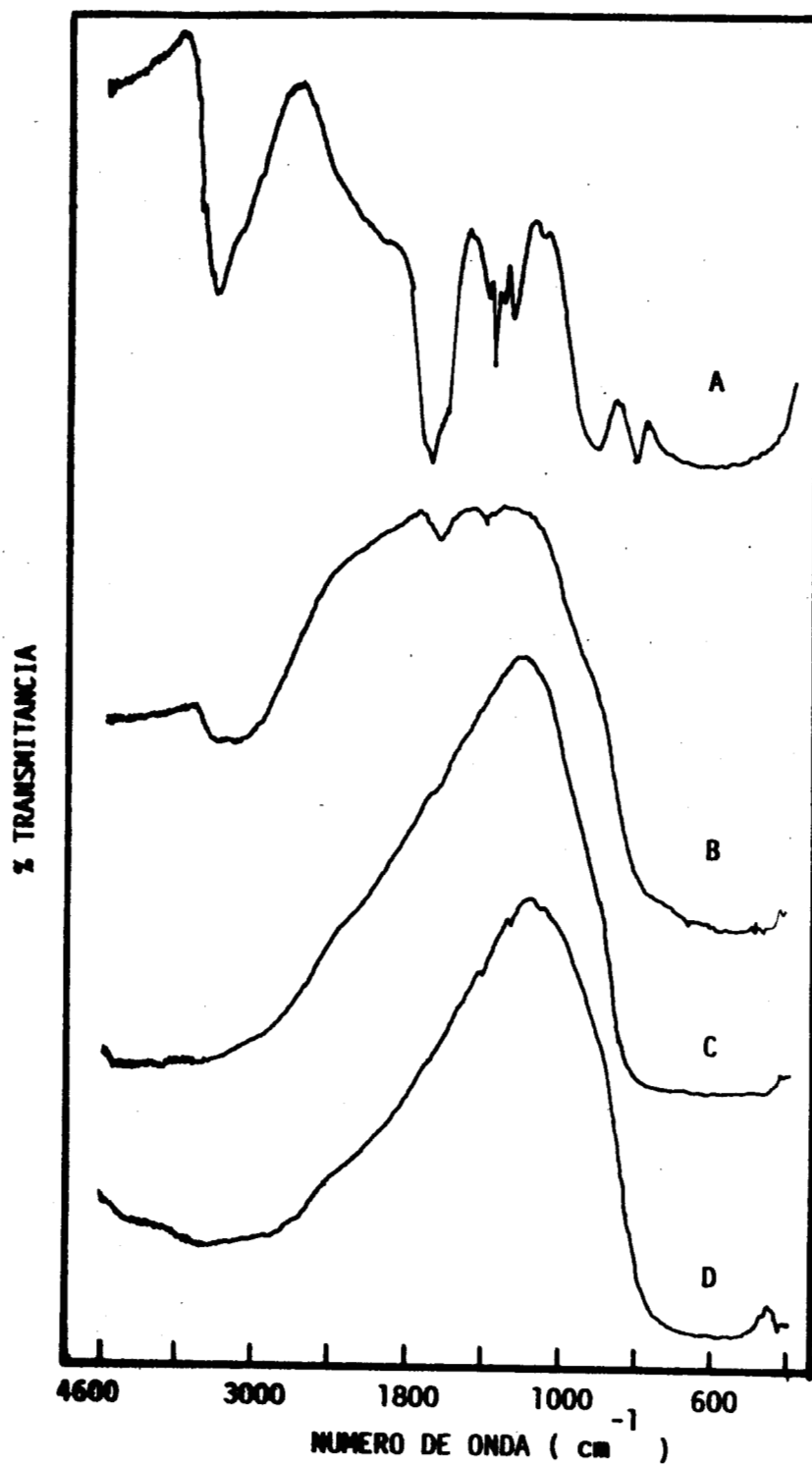


FIGURA 4.5 Espectros IR de TiO_2 utilizando $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como catalizador y tratado térmicamente:
A) 70°C; B) 300°C; C) 600°C y D) 900°C.

En la Figura 4.6 se presentan los espectros correspondientes de la muestra de TiO_2 preparada con ácido acético tratada termicamente. El sólido tratado a 300°C (Fig. 4.6.B) nos muestra que han disminuido considerablemente las bandas debidas al alargamiento y a la flexión de los grupos OH con respecto a las bandas presentadas en el espectro a 70°C . A esta temperatura (300°C) desaparecen las bandas debidas a la coordinación del ion acetato con el ion metálico, indicando que el ion acetato es un ligando débil en comparación con el ion oxalato. Cuando la muestra es tratada a 600°C y a 900°C (Fig. 4.6.C y D) no se observa ninguna banda atribuida a los grupos OH y se tiene una muestra deshidroxilada, sólo se presenta la banda de baja energía típica de la vibraciones de alargamiento Ti-O en el óxido.

Los espectros de la muestra de dióxido de titanio sintetizada sin catalizador ácido o básico y tratada termicamente, se presentan en la Fig. 4.7. Cuando el TiO_2 es tratado a 300°C , su espectro (Fig. 4.7.B) presenta las bandas de los grupos OH (alargamiento y flexión) con menor en intensidad, mientras que las bandas correspondientes a los grupos etoxi desaparecen. En la muestra tratada a 600°C (Fig. 4.7.C) se observa una banda muy débil correspondiente a los grupos OH y estos son únicamente los que están ligados a la superficie del óxido. A 900°C (Fig. 4.7.D) se observa el espectro IR característico del TiO_2 totalmente deshidroxilado.

En la Fig. 4.8 se muestran los espectros de IR a diferentes temperaturas de tratamiento térmico para la muestra de TiO_2 preparada en medio básico. Se aprecia que cuando la muestra es tratada a 300°C (Fig. 4.8.B), las bandas de vibración de los grupos OH disminuyen de tamaño y

% TRANSMITANCIA

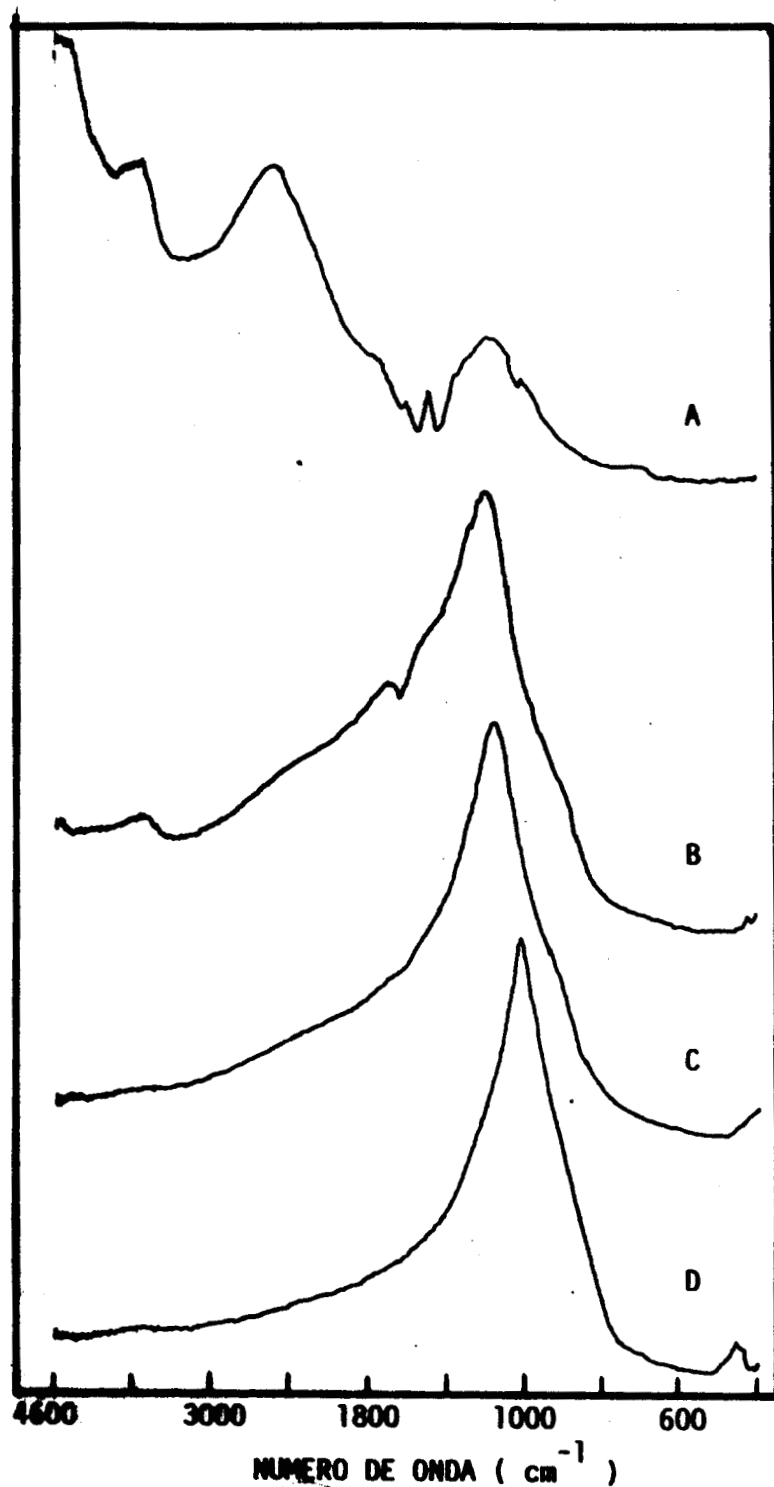


FIGURA 4.6 Espectros IR de TiO_2 utilizando CH_3COOH como catalizador y tratado térmicamente:
A) 70°C; B) 300°C; C) 600°C y D) 900°C.

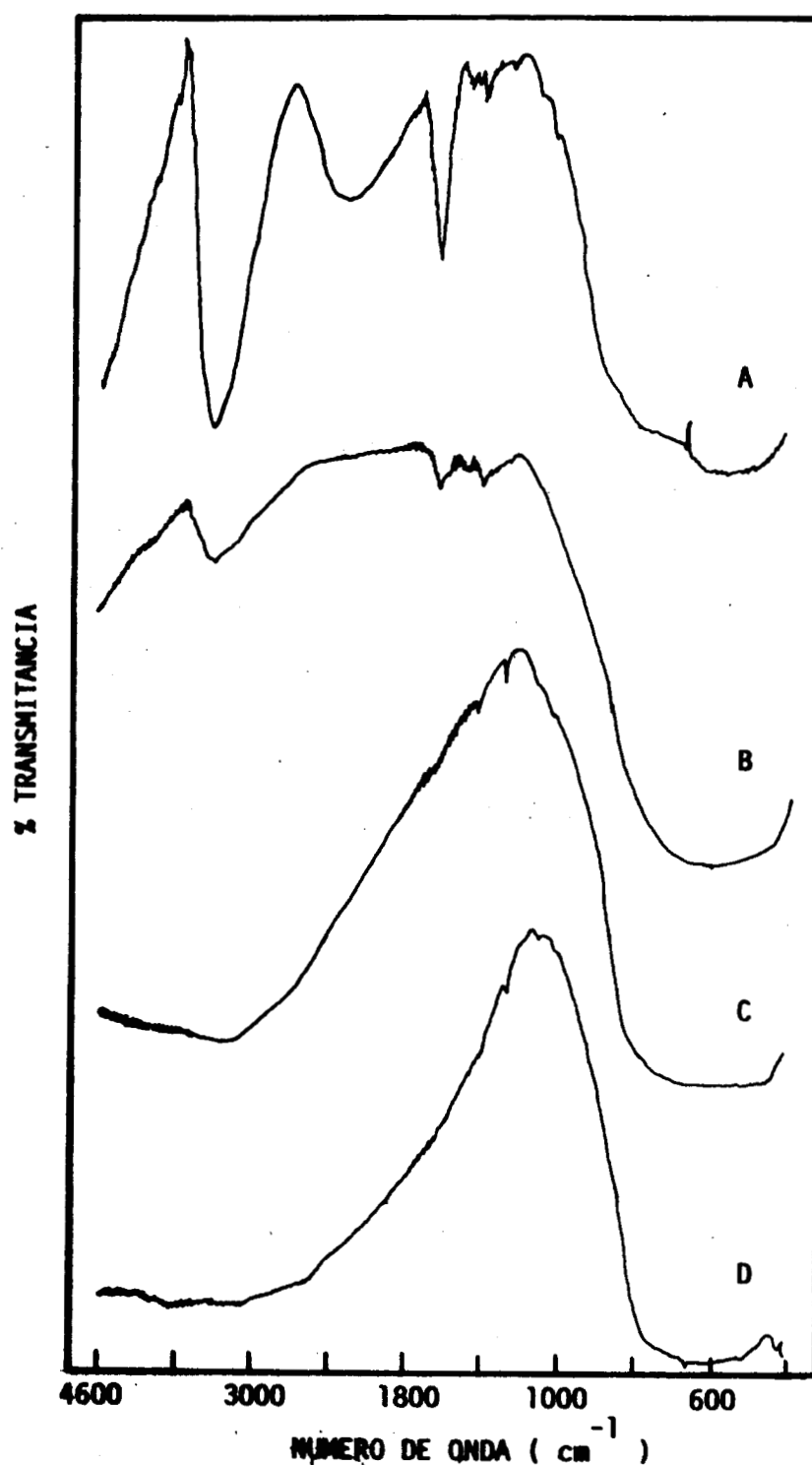


FIGURA 4.7 Espectros IR de TiO_2 sin catalizador y tratado térmicamente: A) 70°C; B) 300°C; C) 600°C y D) 900°C.

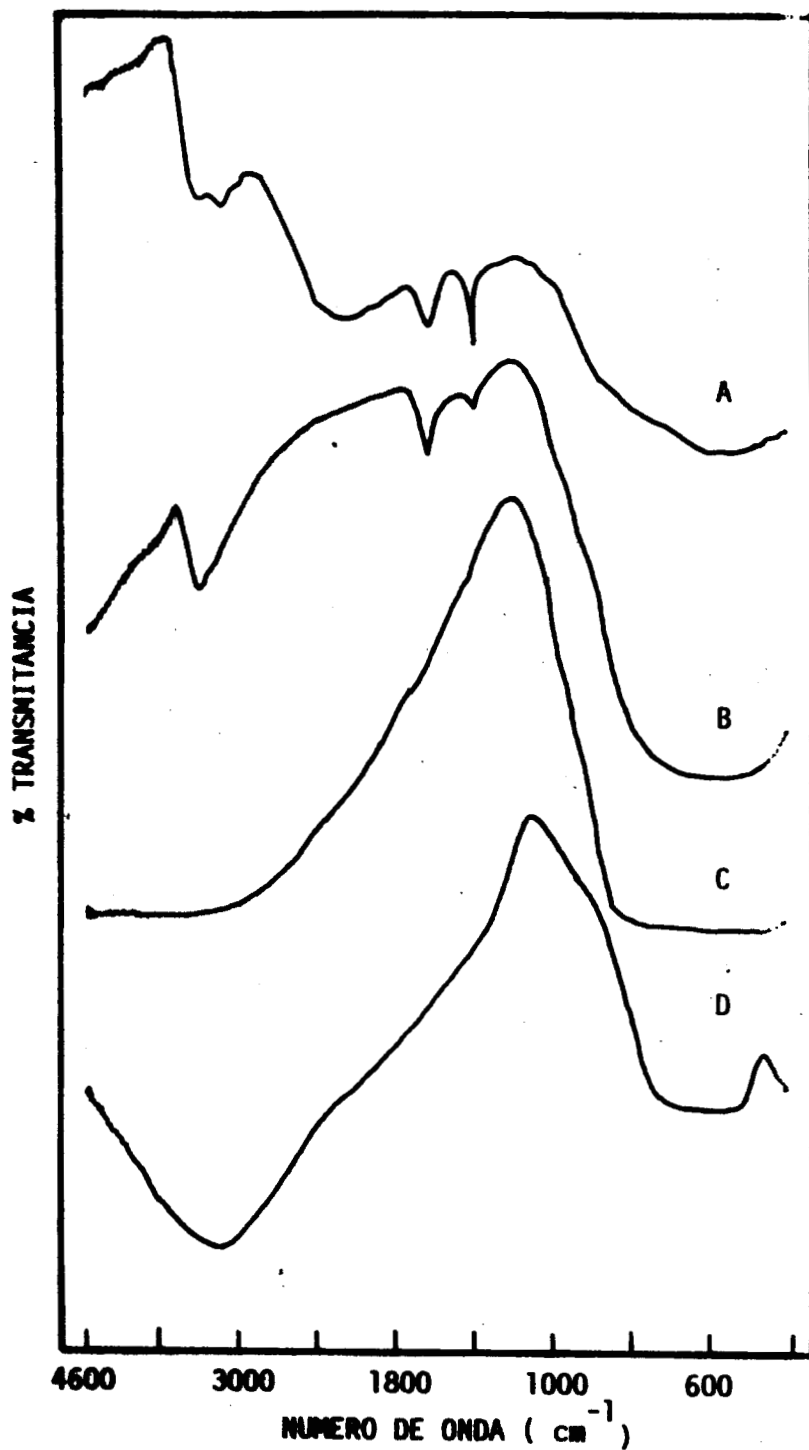


FIGURA 4.8 Espectros IR de TiO_2 utilizando NH_4OH como catalizador y tratado térmicamente:
A) 70°C; B) 300°C; C) 600°C y D) 900°C.

se desplazan ligeramente hacia regiones de menor energía. A 600°C (Fig. 4.8.C) y 900°C (Fig. 4.8.D) sólo se tiene el espectro de IR característico del TiO_2 deshidroxilado.

El tratamiento térmico en estos sólidos tiene un efecto muy importante, ya que al eliminar todas las impurezas presenta una gran contracción en la red produciéndose también cambios de tipo estructural como se muestra en los resultados de rayos-X.

IV.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMICO DIFERENCIAL.

Para este estudio se utilizaron solamente las muestras secadas a 70°C.

En el termograma del TiO_2 sintetizado con HCl (Fig. 4.9) se tiene un gran pico endotérmico a 135°C, éste se debe a la pérdida del 54.92% del peso total que corresponde a la pérdida de etanol (p.eb. = 85°C), agua de humedad (p.eb. = 92°C), agua de coordinación (que podrían considerarse como los grupos OH más debilmente unidos a la superficie del gel).

La presencia de un ácido fuerte en la reacción de síntesis, produce un efecto catalítico que involucra el desplazamiento de un grupo etoxi (-OEt) por el anión del ácido, y los iones Cl^- atacan al titanio aumentando su número de coordinación, la hidrólisis se lleva a cabo a través de la formación del enlace Ti-Cl. Por lo tanto la reacción será mucho más completa quedando en el gel resultante una gran cantidad de grupos hidroxilo que al ser desorbidos ocasionan la gran intensidad del pico endotérmico a 135°C. A éste pico le sigue un pequeño hombro a 260°C debido a una leve deshidroxilación de la superficie que sufre la

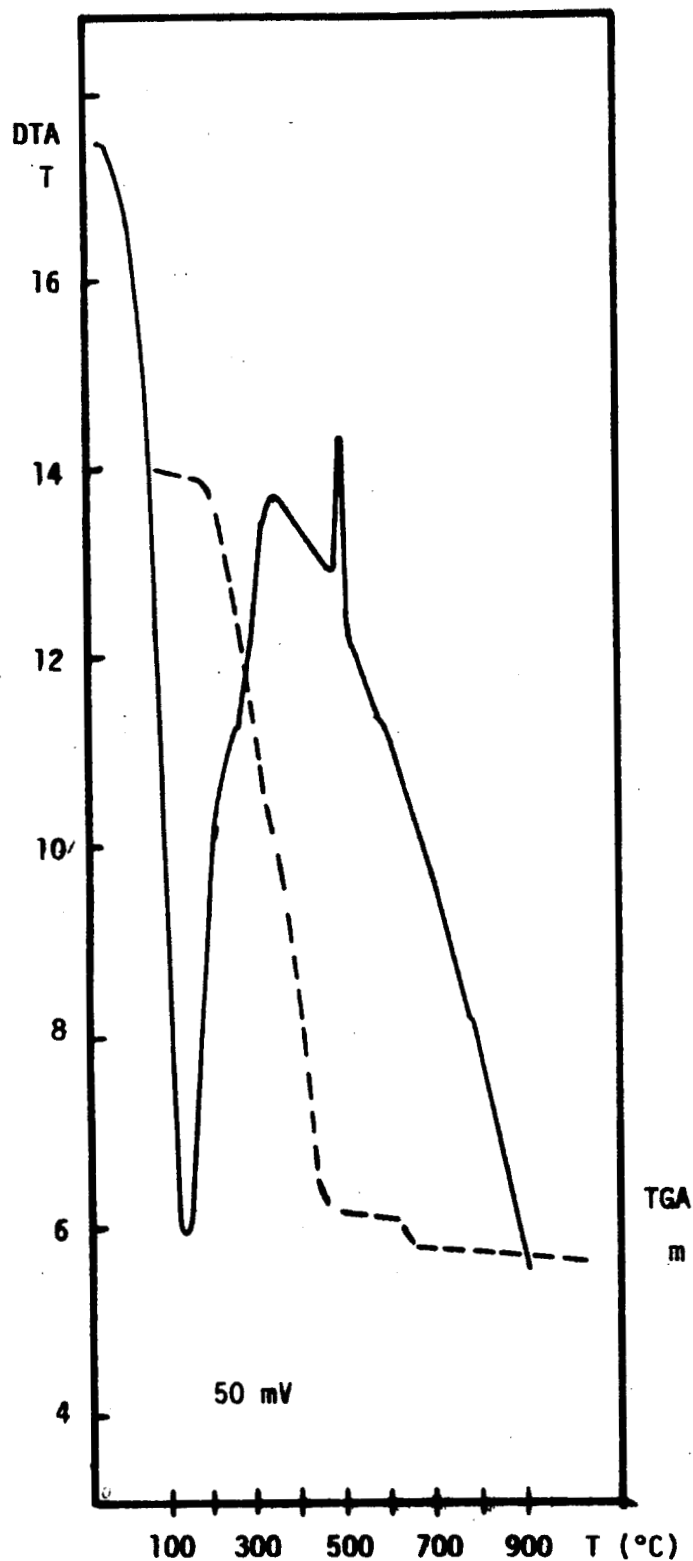


FIGURA 4.9 Termograma de TiO_2 utilizando HCl como catalizador.

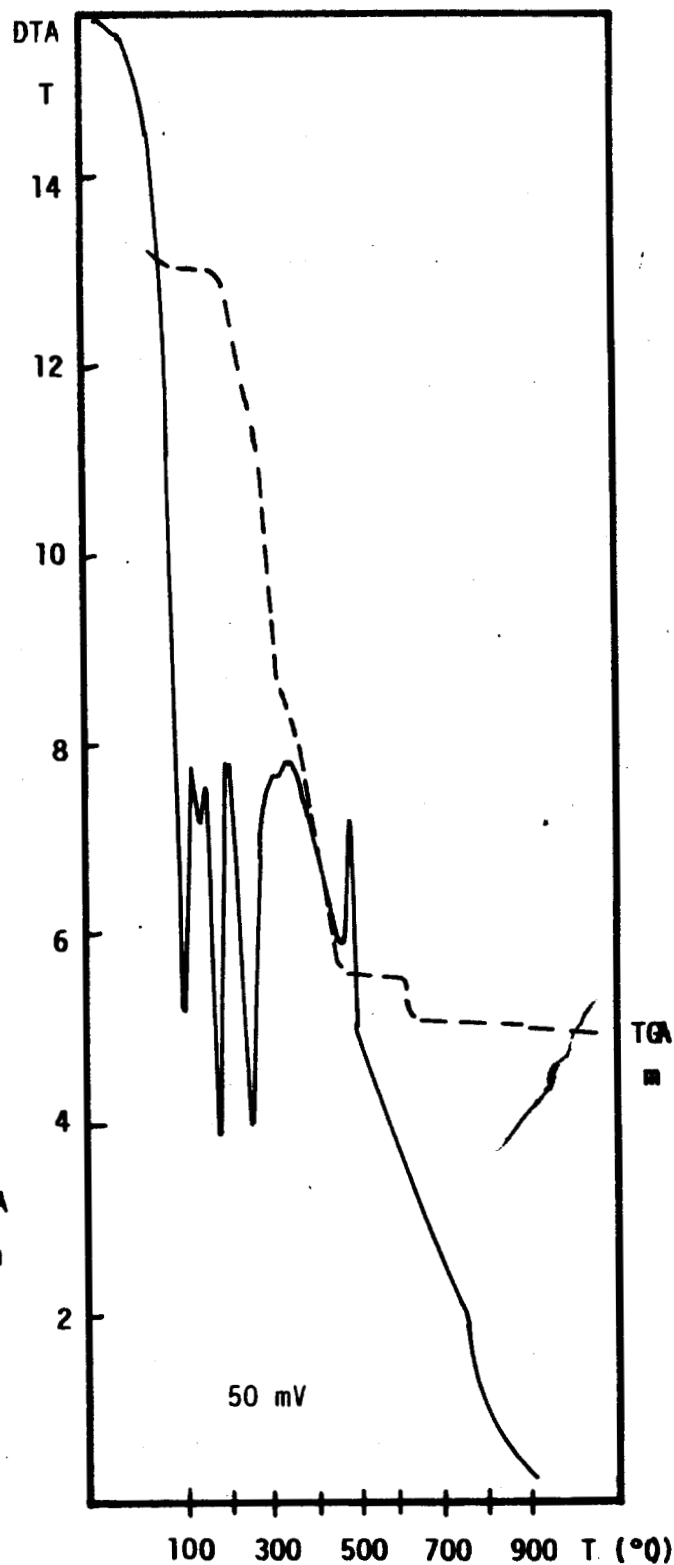


FIGURA 4.10 Termograma de TiO_2 utilizando $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como catalizador.

titania.

Los hidroxilos unidos más fuertemente a la red del compuesto son desorbidos a 485°C , temperatura a la cual aparece otro pico endotérmico acompañado de una pérdida en peso de 3.53%. Estos resultados estan de acuerdo con los datos reportados por Malet and Munuera⁴⁴.

En el termograma de la muestra de TiO_2 donde se utilizó ácido oxálico como catalizador (Fig.4.10), se observa un pico endotérmico a 100°C debido a la desorción de etanol y agua de humedad. A 145°C aparece otro pico endotérmico relacionado a la pérdida del agua de coordinación en el gel.

A 190°C una nueva pérdida de grupos OH da lugar a otro pico endotérmico de mayor intensidad que el pico anterior; todos estos picos representan una pérdida en peso de 33.5% con respecto al total.

A 270°C se tiene una desorción de los iones oxalato que están unidos debilmente al ion metálico superficial, debido a esto se aprecia un pico endotérmico de la misma intensidad que el anterior. Sin embargo, los iones oxalato que se encuentran coordinados fuertemente al ion metálico, se carbonizan a 510°C y generan un pico exotérmico en el termograma con una pérdida en peso del 8.3%.

A una temperatura de 605°C se presenta un pico endotérmico que concierne a una nueva deshidroxilación de los grupos OH que se encuentran fuertemente unidos a la red del sólido, este pico corresponde a una pérdida en peso de aproximadamente del 8.1%.

Cabe hacer notar que de todas las muestras estudiadas ésta es la única que presenta en su termograma un pico exotérmico, debido a que en los otros casos no se presenta la carbonización y la formación del CO_2 .

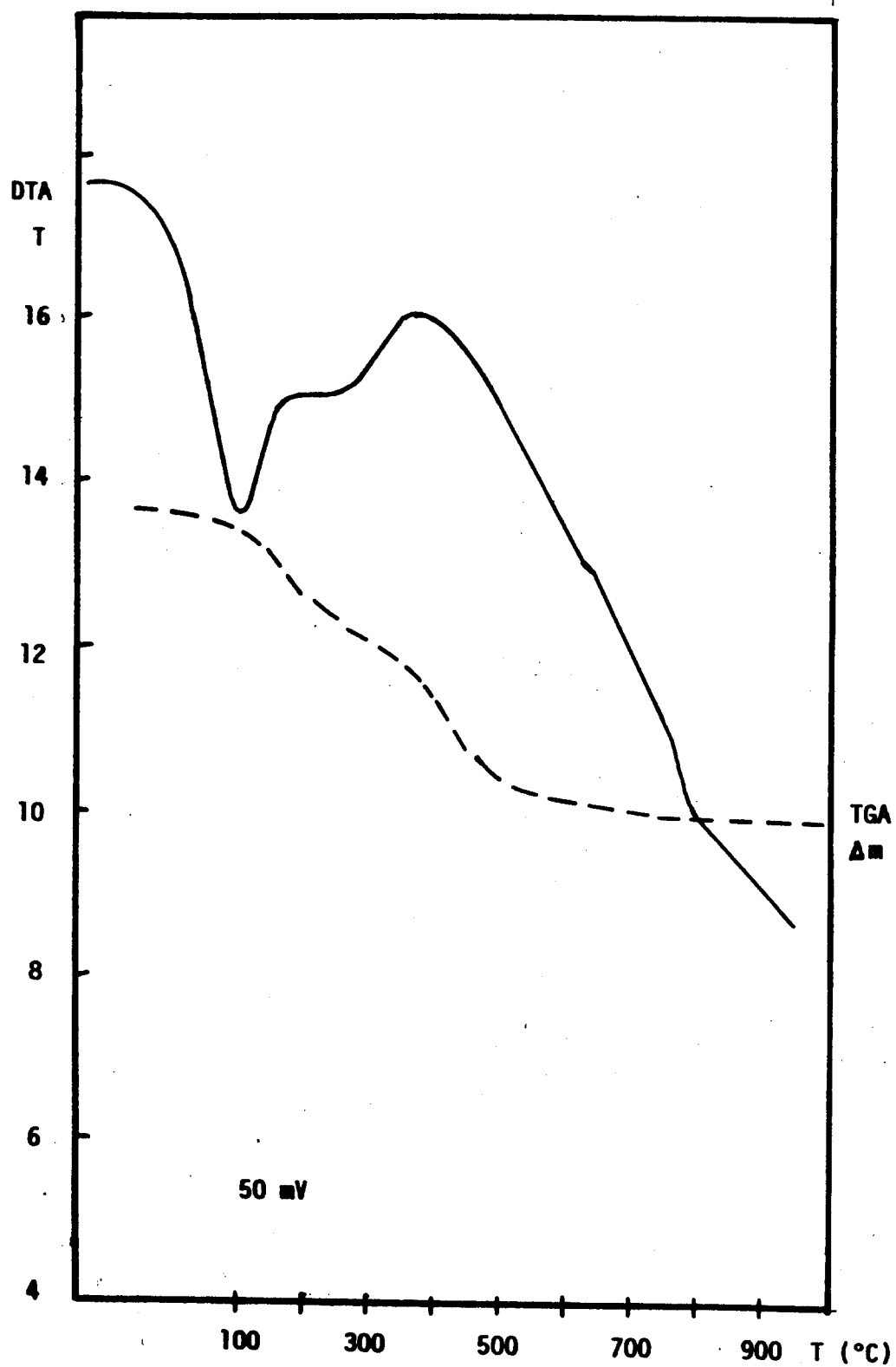


FIGURA 4.11 Termograma de TiO_2 utilizando CH_3COOH como catalizador.

Cuando el ácido acético es empleado como catalizador en la hidrólisis, en el termograma (Fig. 4.11), sólo se aprecian dos picos endotérmicos, uno a 110°C y otro a 240°C . El primer pico corresponde a una pérdida en peso del 11.5%, que es debida a la desorción de etanol, agua de coordinación y de ácido acético; el segundo pico se debe a la pérdida de grupos OH débiles que se encuentran en la superficie del sólido y esta valorada en una disminución en peso igual a 14.2%.

Comparando la información obtenida de los espectros de IR y de los termogramas presentados para las muestras de TiO_2 preparadas con ácido oxálico y ácido acético, se puede decir nuevamente que el ion oxalato se coordina más fuertemente al ion metálico que el ion acetato.

La experiencia realizada sin catalizador para la obtención del TiO_2 , presenta un termograma (Fig. 4.12) en el cual se observa un pico endotérmico a 130°C , que es debido a la pérdida de etanol y agua de coordinación; un segundo pico endotérmico se presenta a 370°C , éste se debe a la pérdida de grupos OH que están fuertemente enlazados a la superficie del sólido.

La obtención del dióxido de titanio en presencia de NH_4OH como catalizador muestra un termograma (Fig. 4.13), donde aparecen dos picos endotérmicos; el primero a 110°C y se debe a la pérdida de agua de humedad, el segundo a 430°C y se asigna a la pérdida de los grupos OH que se encuentran fuertemente enlazados a la superficie del sólido.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el tratamiento térmico en estos sólidos tiene un efecto muy importante, ya que al eliminar todas las impurezas presenta una gran contracción en la red produciéndose también cambios de tipo estructural como lo presentan los resultados de

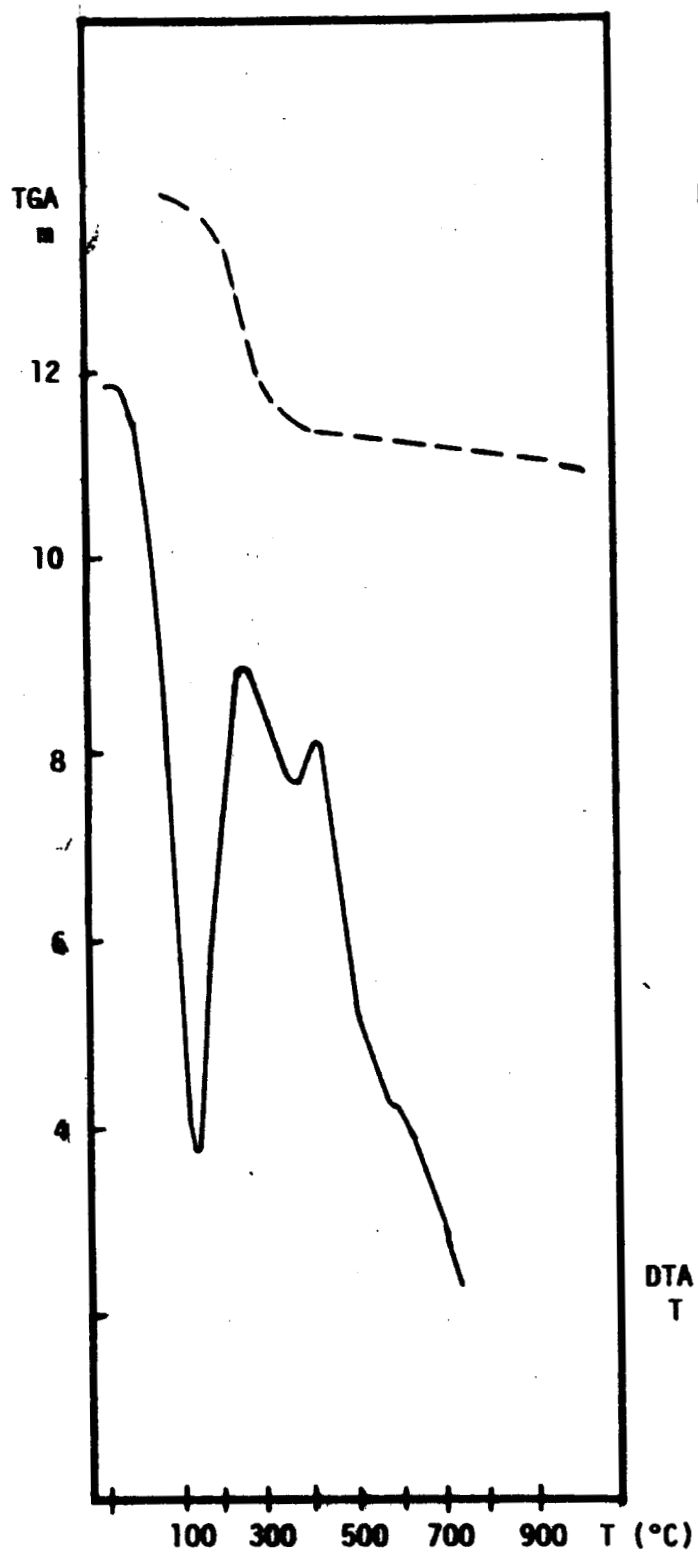


FIGURA 4.12 Termograma de TiO_2 sin catalizador.

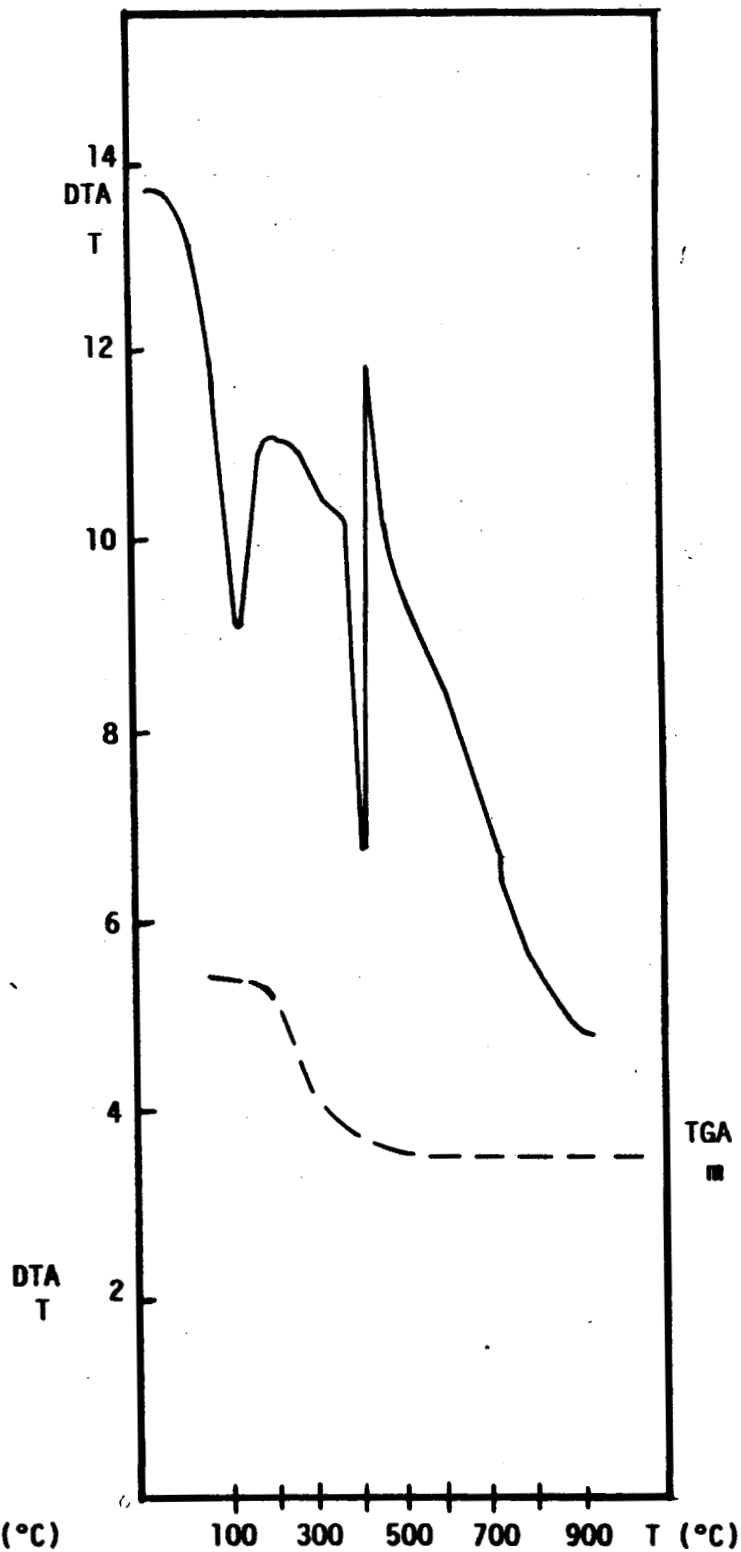


FIGURA 4.13 Termograma de TiO_2 utilizando NH_4OH como catalizador

rayos-X y de espectroscopía FTIR.

Los tratamientos térmicos dados a los geles pueden ser descritos en tres etapas:

- 1.- En la primera etapa el gel es secado y su volumen disminuye. La pérdida de éste es igual al volumen del líquido evaporado ($H_2O + CH_3CH_2OH$). La red del óxido se deforma debido a que las fuerzas capilares causan una contracción del sólido. Esta etapa finaliza cuando se llega a un punto crítico y esto sucede cuando las fuerzas intermoleculares aumentan debido al empaquetamiento del gel. La densidad también aumenta y el material llega a ser mas resistente a posteriores contracciones.
- 2.- En esta etapa los líquidos fluyen a través de los poros y llegan a la superficie para después evaporarse.
- 3.- Esta etapa empieza cuando los poros estan casi vacíos. Durante ella no sucede una variación en la dimensión de la red. En su lugar se lleva a cabo una deshidroxilación en su superficie (Fig. 4.14).

Dwivedi⁴⁵ ha determinado que durante la primera etapa se pierde cerca del 87% del líquido inicial presente en el gel; durante la segunda etapa se pierde el 8% y durante la tercera etapa solamente el 3%. También determinó que en la tercera etapa, el agua es eliminada por medio de difusión en fase gaseosa. Nuestros resultados concuerdan con esas conclusiones.

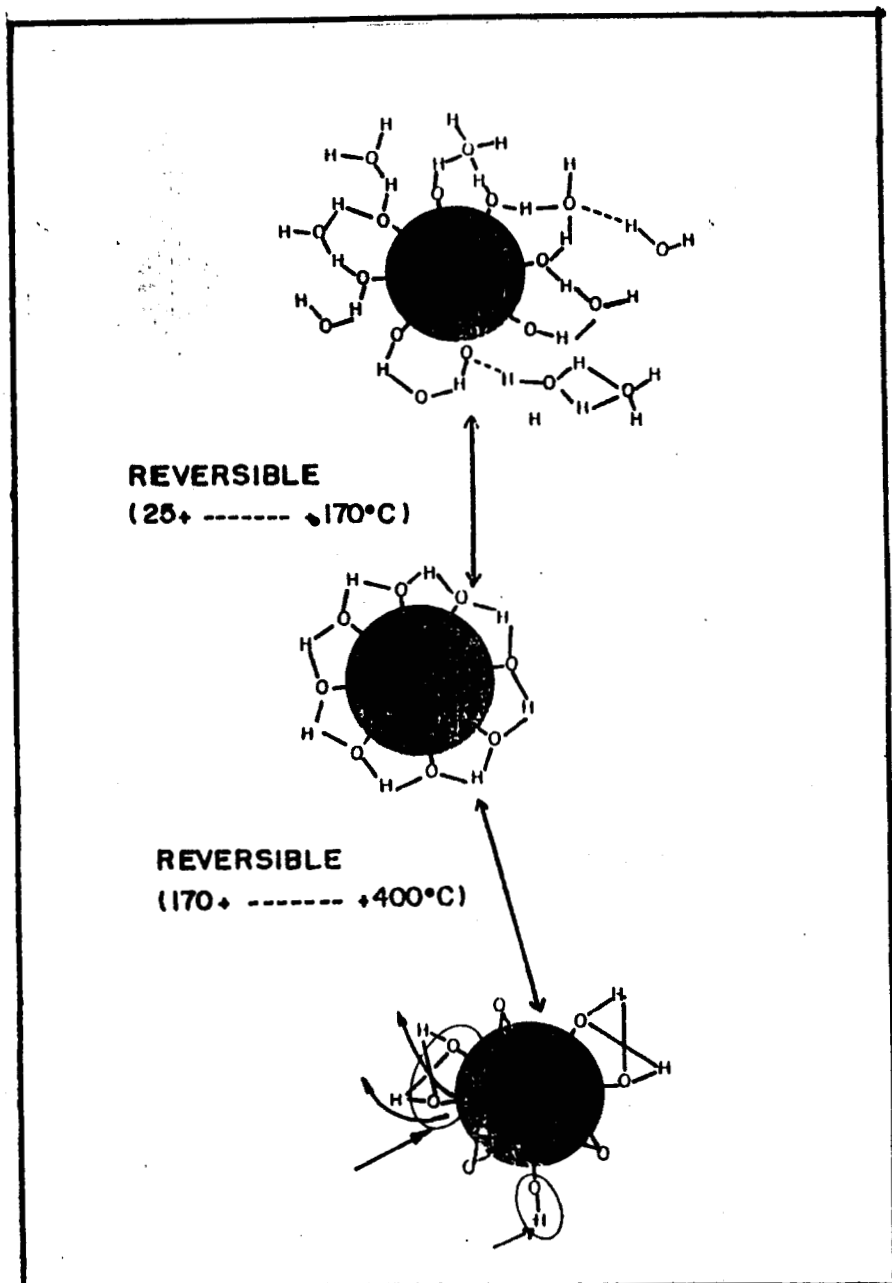


FIGURA 4.14 Esquema de la deshidroxilación de la superficie de TiO_2 .

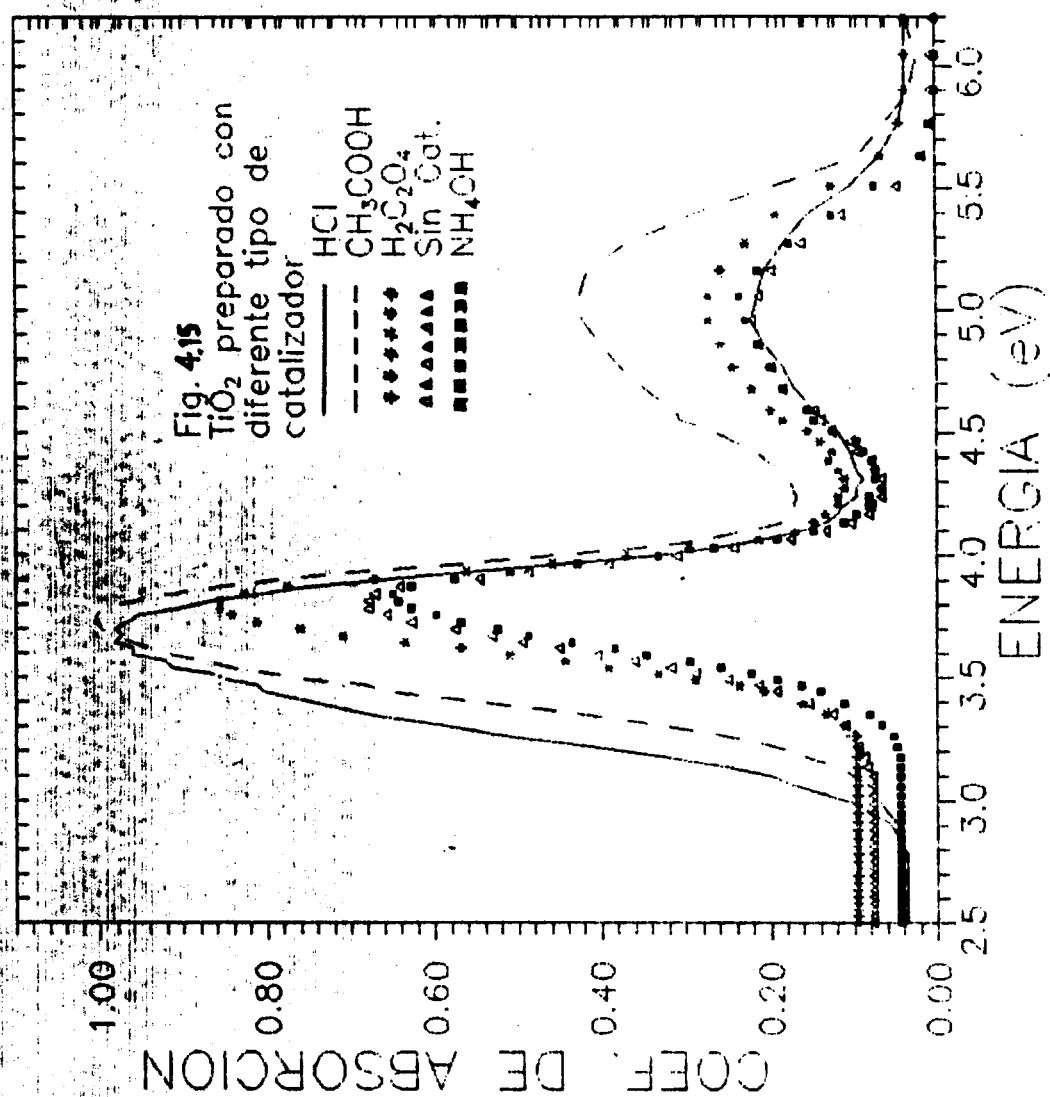
IV.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS, REFLECTANCIA DIFUSA:

IV.4.1 Efecto del catalizador en la hidrólisis.

Los espectros de UV-VIS de las muestras de TiO_2 obtenidas por el método sol-gel con diferentes catalizadores de hidrólisis y secadas a 70°C , se presentan en la Figura 4.15.

En todos los espectros se observan dos bandas bien definidas, una de ellas bastante intensa localizada a baja energía (banda A) y la otra, que es ancha y de menor intensidad (banda B) se encuentra a mayor energía.

De los estudios realizados en TiO_2 ^{46,47,48} se ha encontrado que la banda A es debida a la transición de los electrones del orbital 2p del oxígeno a los orbitales 3d del titanio, es decir, a la transición fundamental de este semiconductor. La banda B (situada a aproximadamente 5 eV) ha sido asignada por Sadeghi et al⁴⁸ y por Knotek et al⁴⁹ como la función trabajo, Φ , de la superficie de este material. Esta función es característica de los semiconductores del tipo n y abarca un rango de 3.0 a 5.5 eV^{29,49}. En la Fig. 4.16 esta representada este tipo de transición, en ésta, la función trabajo es la diferencia de energía entre el nivel de Fermi E_f y el nivel de vacío (E_{vac}). Para el TiO_2 , el nivel de Fermi se encuentra en un intervalo de 4.6 a 5.5 eV, por debajo del nivel de vacío y este valor depende de la densidad de vacancias de oxígeno de el material⁵⁰. χ es la afinidad electrónica y es la energía de separación entre el borde de la banda de conducción y el nivel de vacío; en el TiO_2 el valor de χ es de aproximadamente de 4 eV⁵⁰.



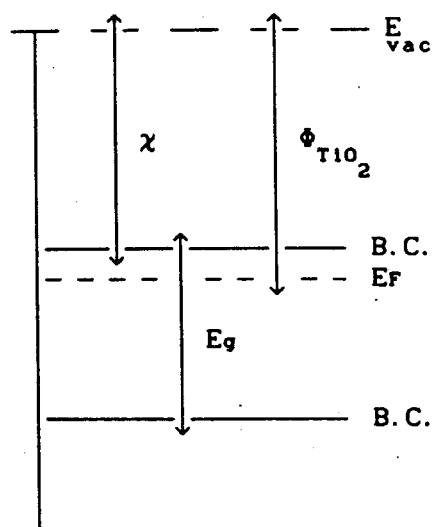


Fig. 4.16 Diagrama del proceso de transición para la banda B.

A partir de los espectros de la Fig. 4.15 se calcularon los valores de energía de banda prohibida (E_g), se localizó el máximo de ambas bandas (A y B) y la intensidad de la banda A. Estos datos junto con los tiempos de gelificación de cada muestra, se presentan en la tabla IV.1.

El valor de la E_g se determinó a partir de los espectros de absorción y con ayuda de la Ec. 2.7. De esta ecuación se tiene que α^2 es directamente proporcional a $(h\nu - E_g)$, cuando $\alpha^2 = 0$ se tiene que $h\nu = E_g$, por lo que se puede relacionar la energía de banda prohibida de esta última. En la práctica, lo que se hace es la extrapolación de una línea recta que pasa por los puntos experimentales, donde el ascenso en la absorción es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas (donde el coeficiente de absorción es cero). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la E_g del

semiconductor.

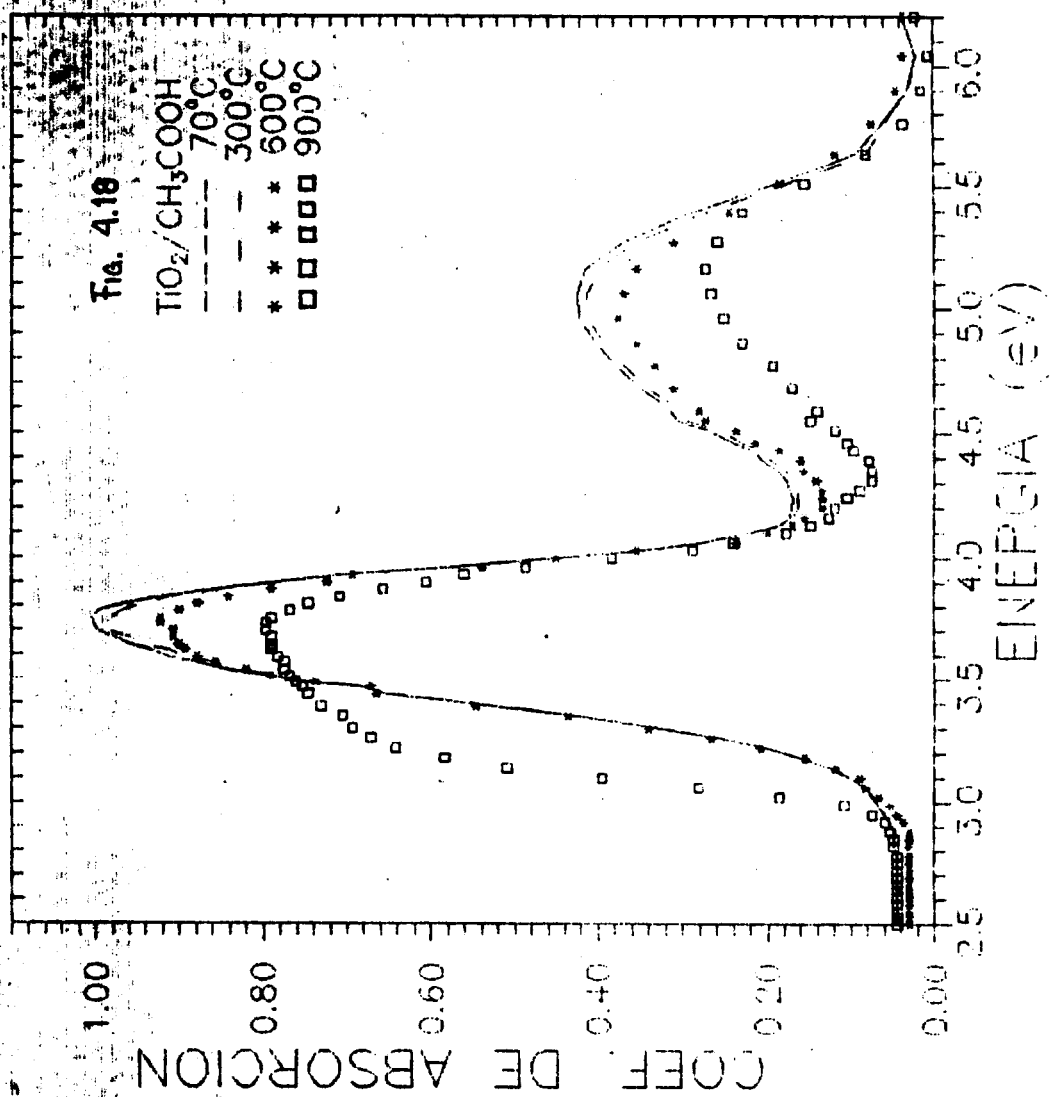
En esta tabla se observa que el tiempo de gelificación disminuye conforme aumenta el carácter básico del catalizador. En este caso se encuentra que la E_g y la posición del máximo de la banda A aumentan. En cambio se observa una disminución en la intensidad de la banda A. Sin embargo el máximo de la banda B permanece casi constante.

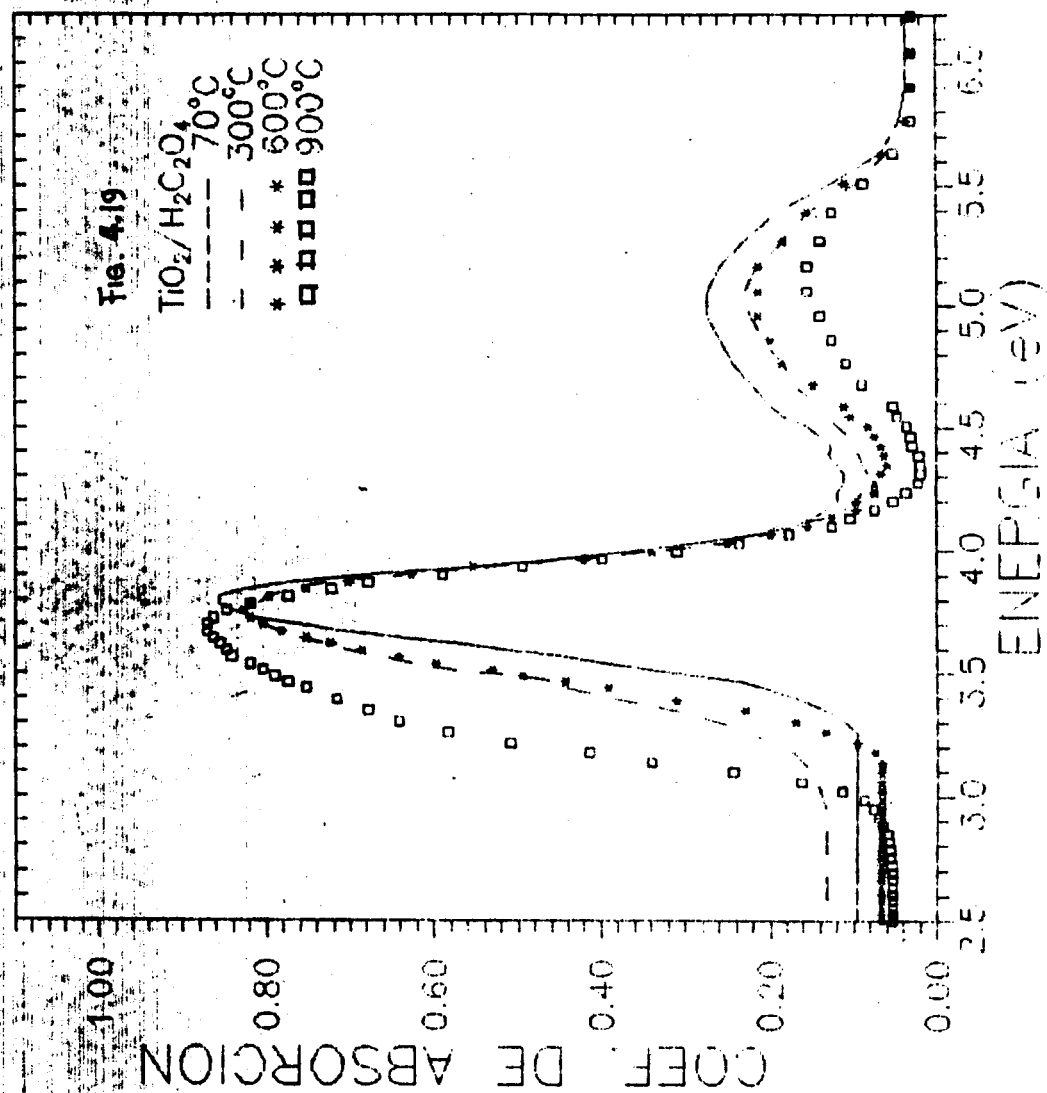
El aumento de E_g y del máximo de la banda A, tienden a alcanzar el valor reportado para la estructura de anatase de acuerdo a Companion y Wyatt⁴⁵, es decir, que el empleo de catalizadores muy ácidos favorecería la formación de la estructura de rutilo; mientras que los catalizadores básicos como el hidróxido de amonio ayudaría a la formación de la estructura de anatase.

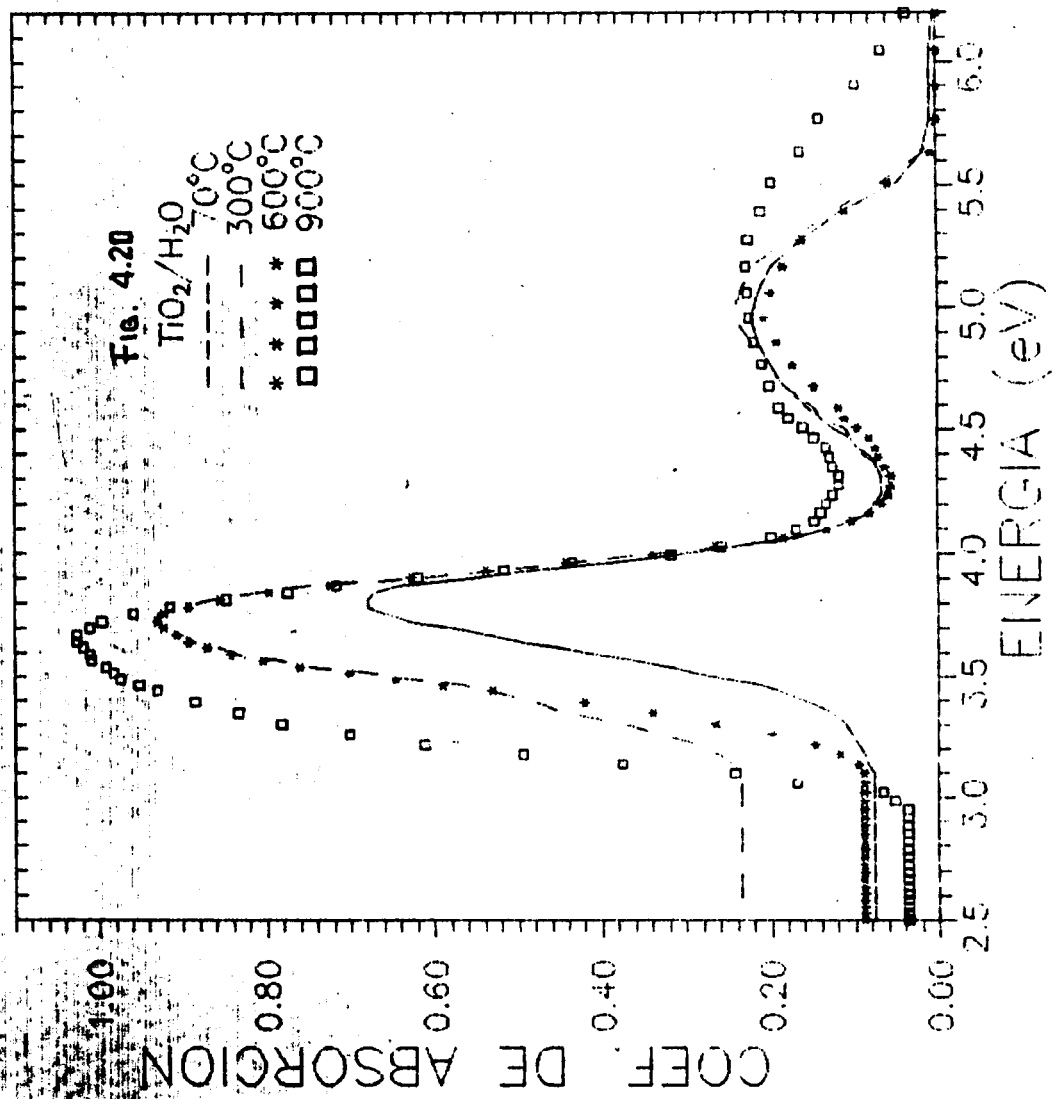
TABLA IV.1 TiO_2 preparado con diferentes catalizadores.

TIPO DE CATALIZADOR	TIEMPO DE GELIFICACION (h)	E_g	MAXIMO DE LA BANDA A (eV)	INTENSIDAD DE LA BANDA A (Abs)	MAXIMO DE LA BANDA B (eV)
HCl	40	2.96	3.70	1.10	4.96
CH_3COOH	26	3.12	3.75	1.00	5.00
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	24	3.35	3.80	0.85	5.00
SIN CAT.	20	3.31	3.80	0.68	4.96
NH_4OH	6	3.36	3.84	0.64	5.06

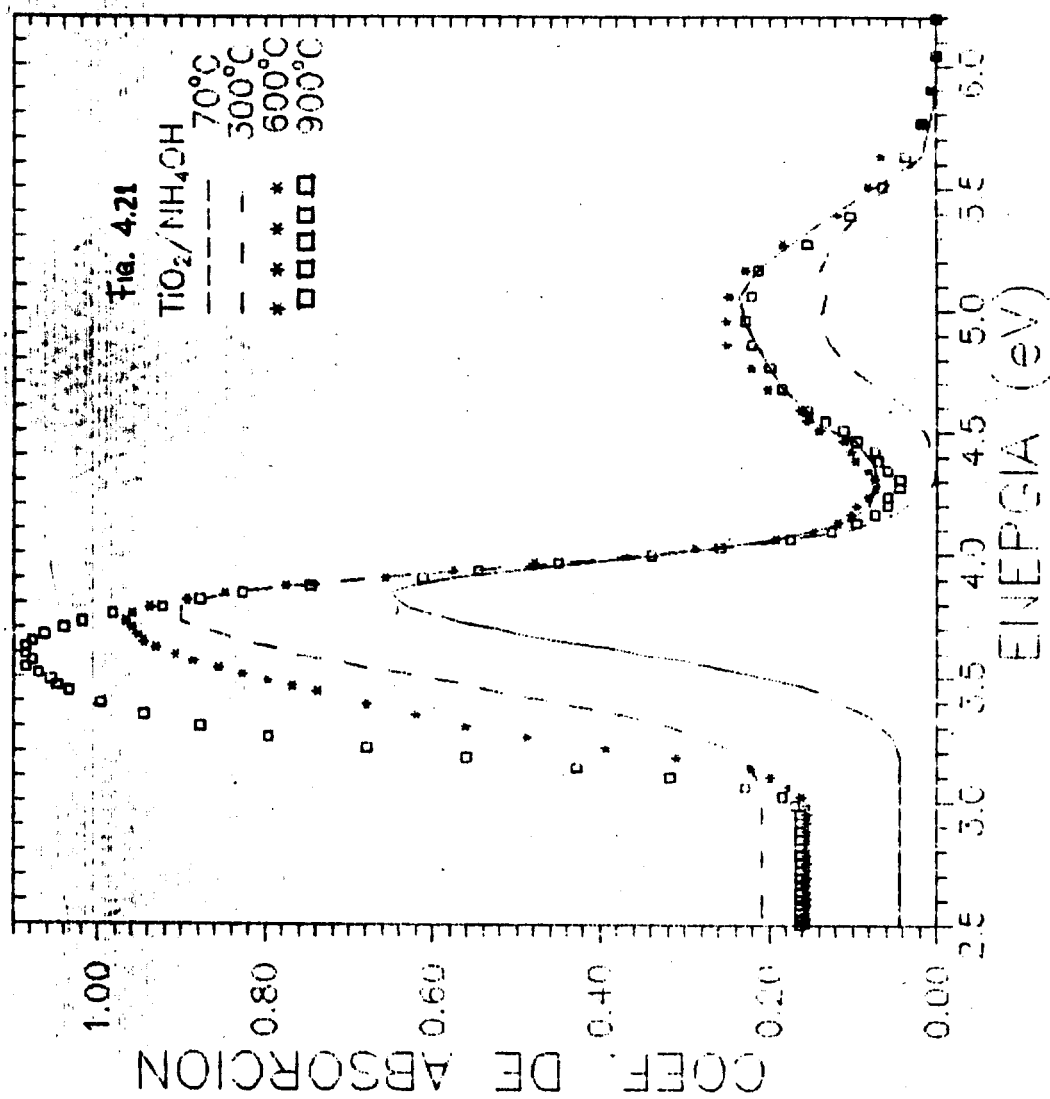
Estudios realizados por Vratny and Micale⁴⁷, indican que la intensidad de la banda ubicada alrededor de 3.7 eV, se incrementa a







104834



medida que aumenta la estequiometría del TiO_2 ; un comportamiento similar se observa en la Fig. 4.15, por lo que se propone que la muestra obtenida al utilizar el catalizador más ácido sea la de mayor estequiometría, esto aunado al tiempo de gelificación que es muy grande, indica que existiría un mejor ordenamiento y nucleación del compuesto.

IV.4.2 Efecto de la temperatura

A cada una de las muestras anteriores, se les realizó un tratamiento térmico a 300, 600 y 900°C, de los cuales se obtuvieron sus espectros respectivos. Estos se presentan en las Figuras 4.17 a 4.21.

Al igual que en los espectros anteriores, en estos últimos se observan dos bandas (A y B) que ya han sido descritas. Se tiene que al aumentar la temperatura la banda A se ensancha.

A partir de los espectros, se calculó el valor de la energía de la banda prohibida y la anchura media de la banda A (esta refleja la amplitud de la banda, y su cálculo facilita la interpretación de los espectros); también se determinó la posición energética de los máximos de las bandas A y B. Estos datos se reportan en las Tablas IV.2 a IV.6.

Se observa que los valores de E_g en todos los casos tienden a disminuir cuando las muestras son tratadas térmicamente, esto se debe a que el material sufre rearrreglos estructurales que conduce a la estructura cristalina mas estable, que es la de rutilo⁴⁶. Esto concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X. Sin embargo, a 300°C, existe en todos los casos una pequeña variación en el valor de la energía de banda prohibida; esto se debe a que a esta temperatura, hay una gran desorción de especies residuales que no alcanzaron a

TABLA IV.2 TiO_2 preparado con HCl como catalizador.

TEMP. DE TRAT. TERMICO ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)	MAXIMO DEL PICO A (eV)	ANCHURA MEDIA DEL PICO A (cm)	MAXIMO DEL PICO B (eV)
70	2.96	3.70	1.50	4.96
300	2.91	3.67	1.50	5.00
600	2.94	3.64	1.65	5.10
900	2.94	3.56	1.80	5.20

TABLA IV.3 TiO_2 preparado con ácido acético como catalizador.

TEMP. DE TRAT. TERMICO ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)	MAXIMO DEL PICO A (eV)	ANCHURA MEDIA DEL PICO A (cm)	MAXIMO DEL PICO B (eV)
70	3.12	3.75	1.25	5.00
300	3.12	3.73	1.25	5.00
600	3.13	3.67	1.30	4.96
900	2.94	3.72	1.85	5.10

TABLA IV.4 TiO_2 preparado con ácido oxálico como catalizador.

TEMP. DE TRAT. TERMICO ($^{\circ}\text{C}$)	E_g (eV)	MAXIMO DEL PICO A (eV)	ANCHURA MEDIA DEL PICO A (cm)	MAXIMO DEL PICO B (eV)
70	3.35	3.80	0.85	5.00
300	3.13	3.76	1.20	5.06
600	3.22	3.76	1.10	5.06
900	2.97	3.68	1.60	5.10

TABLA 4.5 TiO_2 preparado sin catalizador

TEMP. DE TRAT. TERNICO (°C)	E_g (eV)	MAXIMO DEL PICO A (eV)	ANCHURA MEDIA DEL PICO A (cm)	MAXIMO DEL PICO B (eV)
70	3.31	3.80	1.30	4.96
300	3.14	3.72	1.20	5.16
600	3.16	3.74	1.10	4.96
900	3.00	3.52	1.55	5.16

TABLA IV.6 TiO_2 preparado con NH_4OH como catalizador.

TEMP. DE TRAT. TERNICO (°C)	E_g (eV)	MAXIMO DEL PICO A (eV)	ANCHURA MEDIA DEL PICO A (cm)	MAXIMO DEL PICO B (eV)
70	3.36	3.84	0.85	5.06
300	3.11	3.74	1.15	5.06
600	2.95	3.73	1.40	4.90
900	2.96	3.60	1.55	4.96

reaccionar, lo que genera un rearrreglo estructural. Esto se confirma con los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR y Análisis térmicos (DTA y TGA).

En cada tabla se observa que los valores de la anchura media aumenta conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico. Este ensanchamiento es debido a la producción de vacancias de oxígeno en la estructura del sólido por efecto de la temperatura⁴⁷. Las vacancias presentes generan un rearrreglo en la estructura para formar la más estable que es la de rutilo.

IV.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La muestra TiO_2 preparada con ácido clorhídrico como catalizador sin tratamiento térmico está formada por dos tipos de partículas: unas de gran tamaño ($50\ \mu$) que presentan aristas lineales y sobre ellas se encuentran otras, las cuales tienen un tamaño aproximado de $1\ \mu$. (Figura 4.22).

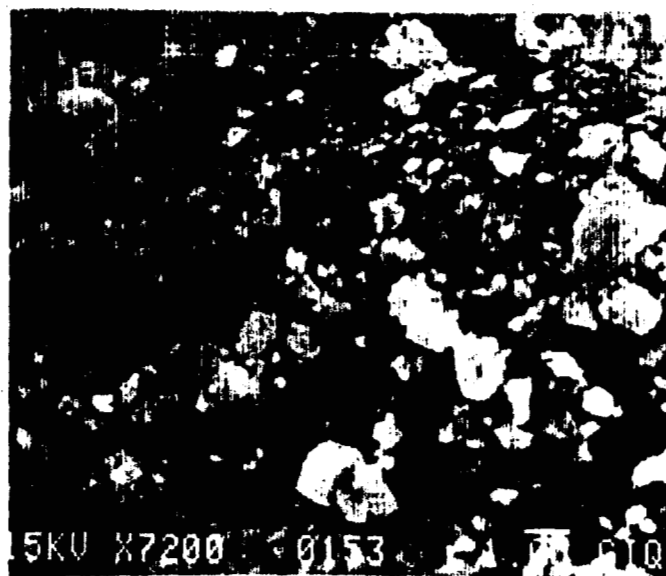


Fig. 4.22 Microscopía Electrónica de Barrido del TiO_2 preparado con HCl como catalizador a $70\ ^\circ\text{C}$.

Al tratar térmicamente a esta muestra a 300°C no se aprecian cambios, pero cuando el tratamiento es a 600°C , las partículas pequeñas ($0.2\ \mu$) se depositan en gran cantidad sobre las partículas grandes (Figura 4.23).

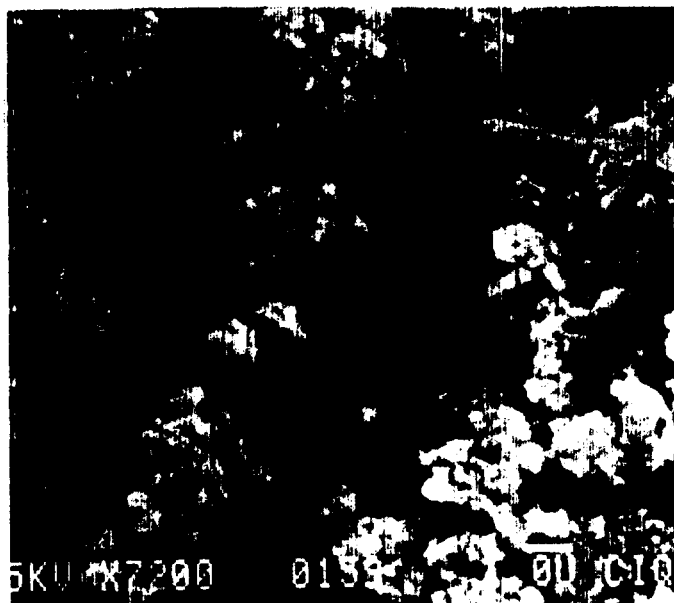


Fig. 4.23 Microscopía Electrónica de Barrido del TiO_2 preparado con HCl como catalizador tratada termicamente a 600 C.

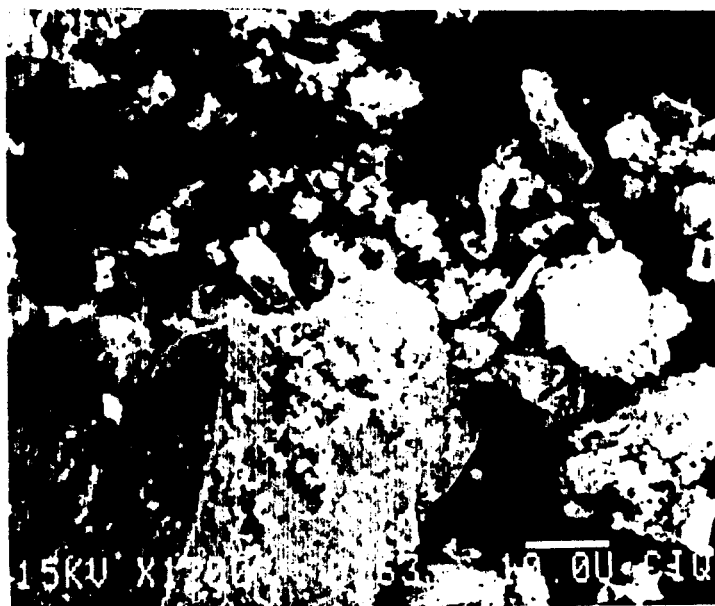


Fig. 4.24 Microscopía Electrónica de Barrido del TiO_2 preparado con HCl como catalizador tratada termicamente a 900 C.

A 900°C, las partículas grandes no sufren cambio, sin embargo las pequeñas se agrupan entre ellas mismas formando cúmulos (Figura 4.24).

El catalizador empleado en la reacción de hidrólisis no afecta la estructura superficial de los sólidos, a excepción del TiO_2 preparado con ácido oxálico como catalizador en la cual se observan conglomerados irregulares de diferentes tamaños, aproximadamente entre 120 y 5 μ , estos conglomerados están formados por partículas muy pequeñas (0.1 μ) de formas irregulares (Figura 4.25).



Fig. 4.25 Microscopía Electrónica de Barrido del TiO_2 preparado con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como catalizador tratada térmicamente a 900 C.

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo se presentan a continuación:

- 1.- El tiempo de gelificación es afectado por catalizadores ácidos y básicos de la manera siguiente: los catalizadores básicos lo disminuyen, mientras que los catalizadores ácidos retardan el proceso.
- 2.- De los resultados obtenidos por espectroscopía UV-VIS, se considera que los catalizadores básicos promueven la formación de la estructura del TiO_2 en forma de anatase, y que los catalizadores ácidos como el HCl favorecen el ordenamiento del TiO_2 en forma de rutilo.
- 3.- Cuando en la reacción se usan como catalizadores ácidos orgánicos: ácido oxálico y ácido acético, el anión correspondiente se coordina al ion metálico como un ligante bidentado, siendo el ión oxalato el que se coordina más fuertemente.
- 4.- Mediante el análisis térmico (TGA y DTA) y por espectroscopía de FTIR, se observó que la mayoría de las materias primas que no reaccionaron son evaporadas del sistema a una temperatura de 300°C , mientras que al elevar la temperatura a 900°C la

superficie del sólido queda totalmente deshidroxilada.

- 5.- Los tratamientos térmicos de 600 y 900°C aplicados a las muestras, afectan gradualmente su estructura cristalina. Esto se debe a que hay una deshidroxilación y pérdida de oxígeno, con lo que se alcanza la estructura más estable que es la de rutilo.
- 6.- El catalizador empleado en la reacción de hidrólisis no afecta la estructura superficial de los sólidos a excepción del dióxido de titanio preparado con ácido oxálico, en el cual se observan conglomerados irregulares de diferentes tamaños.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- S. Anderson, B. Collén, V. Kuylenstierna and A. Magnelli, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1641 (1957).
- 2.- D.J.C. Yates; *J. Phys. Chem.*; 65, 746 (1961).
- 3.- R.J.H. Clark; The Chemistry of Titanium and Vanadium; Chapter 9. Elsevier Publishing Co. (1968).
- 4.- S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten; *J. Am. Chem. Soc.*; 100, (1) 170 (1978).
- 5.- J.B.F. Anderson, R. Burch and J.A. Cairns; *J. Catal.*; 107, 351 (1987).
- 6.- B. Aurian-Blajeni, M. Halmann and J. Manassen; *J. Solar Energy*; 25, 165 (1980).
- 7.- K. Hirano and A.J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*; 127, 1056 (1980).
- 8.- J. Livage; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 73, 727 (1986).
- 9.- T. Ohzuku and T. Hirai; *Electrochimica Acta*; 27, 1263 (1982).
- 10.- H. Dislich and P. Hins; *J. Non-Cryst. Solids*; 48, 11 (1982).
- 11.- T. López Goerne, Obtencion de Soportes y Catalizadores por el Metodo Sol-Gel. Tesis de Doctorado. UAM-I (1990).
- 12.- L.C. Klein; *Ann. Rev. Mater. Sci.*; 15, 227 (1985).
- 13.- S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage; *J. Non-Cryst. Solids*; 89, 206 (1987).
- 14.- R.E. Kirk and D.F. Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol. 20, pp 347-424, 2d. Edition Interscience Publishers (1969).
- 15.- J. Wenzel; *J. Non-Cryst. Solids*. 73, 693 (1985).

- 16.- S. Sakka; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; 63, 1136 (1984).
- 17.- J. Livage; *J. Solid State Chem.*; 64, 322 (1986).
- 18.- D.C. Bradley; *Nature*. 182 1211 (1958).
- 19.- D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur. Metal Alkoxides. Academic Press. N.Y. (1978).
- 20.- H. Dislich; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 10, (6) 363 (1971).
- 21.- B.E. Yoldas; *J. Mat. Sci.*; 12, 1203 (1977).
- 22.- H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser; *J. Non-Cryst. Solids*. 63, 1 (1984).
- 23.- D.P. Partlow and B.E. Yoldas; *J. Non-Cryst. Solids*. 46, 153 (1984).
- 24.- G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, *J. Non-Cryst. Solids*. 29, 41 (1978).
- 25.- D.R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids.*; 100, 176 (1988).
- 26.- H. Schmidt; *J. Non-Cryst. Solids.*; 100, 51 (1988).
- 27.- S.P. Mukherjee; *J. Non-Cryst. Solids.*; 63, 35 (1984).
- 28.- J.D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids*. 48, 1 (1982).
- 29.- J.I. Pankove; Optical Processes in Semiconductors; Edit. Dover (1971).
- 30.- J.R. Flores Villa; Tesis de Licenciatura en Física; Univ. Autónoma de Puebla; (1986).
- 31.- E.J. Johnson and H.Y. Fan; *Phys. Rev.*; 139, A-1991 (1965).
- 32.- N.R. Pavascar, C.A. Meneses and A. Sinha; *J. of Electrochem. So.*; 124, 743 (1977).
- 33.- H.P.R. Frederickse. *J. Appl. Phys. Suppl.* 32, 2210 (1961).
- 34.- K.D. Kochev. *Solar Energy Materials*. 12, 249 (1985)

- 35.- P. Hohenberg and W. Kohn; *Phys. Rev.*; 136, B864 (1964).
- 36.- D.M. Cerpley and B.J. Alder; *Phys. Rev. Lett.*; 45, 566 (1980).
- 37.- J.P. Perdew and A. Zunger; *Phys. Rev. B.*; 23, 5048 (1981).
- 38.- N.I. Medvedeva, V.P. Zhukov, M.Ya. Khodos and V.A. Gubanov; *Phys. Stat. Sol. B.*; 160, 517 (1990).
- 39.- K.M. Glassford, N. Troullier, J.L. Martins and J.R. Chelikowski; *Solid State Comm.*; 76, 635 (1990).
- 40.- R.M. Rose, L.A. Shepard and J. Walff.; Structure and Properties of Materials; Vol. IV (Electronic Properties), Wiley and Sons (1966).
- 41.- G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley and V. Lorenzelli; *Appl. Cat.*; 14, 245 (1985).
- 42.- C.N. Rao, S.R. Yoganarashimhan and P.A. Faeth; *Trans. Faraday Soc.*; 57, 504 (1961).
- 43.- Czanderna, C.N. Rao and Honig; *Trans. Faraday Soc.*; 54, 1069 (1958).
- 44.- P. Malet and G. Munuera., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 85 (12), 4157 (1989).
- 45.- R.K. Dwivedi; *J. Mater. Sci. Lett.*; 5, 373 (1986).
- 46.- A.L. Companion and R.E. Wyatt., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1025 (1963).
- 47.- F. Vranty and F. Micale., *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2739 (1963).
- 48.- H.R. Sadeghi and V.E. Henrich., *J. Catal.*, 109, 1 (1988).
- 49.- M.L. Knotek and P.J. Feibelman., *Phys. Rev. Lett.*, 40, 964 (1978).
- 50.- J. Disdier, J.M. Herrmann and P. Pichat., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 79, 651 (1983).