

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**Doctorado en Química de los Materiales**

*“Síntesis de Nanoestructuras bidimensionales de oro y plata depositadas sobre  $TiO_2$  por rocío  
pirolítico asistido por ultrasonido”*

**M.C. Flor Esthela Palomar Pérez**

**Directora del proyecto: Dra. Idalia Gómez de la Fuente**  
**Co-Asesora del proyecto: Dra. Aracely Hernández Ramírez**

## RESUMEN

L.Q.I. Flor Esthela Palomar Pérez

Fecha de graduación: Julio de 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: “Síntesis de Nanoestructuras bidimensionales de oro y plata depositadas sobre TiO<sub>2</sub> por rocío pirolítico asistido por ultrasonido”

Número de páginas: 70

Candidato para el grado de Doctor en  
Química de los Materiales

Área de Estudio: Nanotecnología

**Introducción.** El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es conocido como material fotocatalizador. Cuando los óxidos de titanio son irradiados con luz UV que es mayor que la energía de la banda del catalizador (alrededor de  $\lambda = 380$  nm), los electrones (e<sup>-</sup>) y huecos (h<sup>+</sup>) se producen en las bandas de conducción y valencia. Estos electrones y huecos tienen un alto potencial reductor y oxidativo, respectivamente, que juntos llevan a cabo las reacciones de fotocatalisis. En presencia de O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, los e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> foto-formados reaccionan con estas moléculas en la superficie de dióxido de titanio produciendo O<sub>2</sub><sup>-</sup> y radicales hidroxilo (OH). Estos O<sub>2</sub><sup>-</sup> y radicales OH tienen un potencial de oxidación muy alto, provocando la reacción de oxidación completa de los diversos compuestos orgánicos. El planteamiento de establecer un sistema de metal-semiconductor generalmente se considera como una forma efectiva de reducir la recombinación de los e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> y así mejorar el proceso fotocatalítico. Partículas de metal, tales como Au y Ag se han reportado para mejorar el rendimiento fotocatalítico del TiO<sub>2</sub>. Dado que los electrones son atrapados por estas partículas que conducen a alta eficiencia de separación de carga. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la deposición por rocío pirolítico de las nanopartículas de Au y Ag sobre películas delgadas de TiO<sub>2</sub> y la comparación en la degradación del colorante de azul de metileno, frente al TiO<sub>2</sub> sin nanopartículas.

### Resultados y Conclusiones

- Según los resultados de difracción de rayos X de las muestras, se constató que el TiO<sub>2</sub> depositado corresponde a la estructura de la fase anatasa.
- La microscopía de fuerza atómica muestra el tamaño de las nanopartículas obtenidas en el rango de 15 a 25 nm.
- Según los resultados de la microscopía óptica, las condiciones en las que la película permanece unida al sustrato de vidrio y con menos número de grietas son aquellas en que la solución coloidal de TiO<sub>2</sub> a 3 pH ácido y con 1 hora de envejecimiento, la deposición de las películas de TiO<sub>2</sub> realizadas por la técnica de *Dip-coating* a una velocidad de inmersión de 1 cm/min y un tratamiento térmico a 450 ° C por 1 hora.
- De los resultados de la fotocatalisis se puede determinar que el azul de metileno fue degradado en un 89% y 88% TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> respectivamente, sólo que en el caso de Au/TiO<sub>2</sub> se realiza en la mitad de tiempo y se atribuye a los electrones atrapados por las nanopartículas que conducen a alta eficiencia de separación de e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>.

FIRMA DEL ASESOR:

Dra. Idalia Gómez de la Fuente

Dra. Aracely Hernández Ramírez

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	
Introducción .....	2
1.2 Antecedentes.....	5
1.2.1 Nanopartículas de Oro y Plata.....	5
1.3 Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	15
1.4 Método Sol-Gel.....	18
1.5 Precursores inorgánicos .....	19
1.6 Etapas básicas del proceso Sol-Gel vía alcóxidos .....	23
1.7 Recubrimiento por inmersión ( <i>Dip-Coating</i> ).....	25
1.8 Proceso de rocío pirolítico asistido por ultrasonido.....	26
1.9 Hipótesis.....	28
1.10 Objetivo General.....	28
1.11 Objetivos Específicos .....	29
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
2.1 Ubicación.....	31
2.2 Síntesis del TiO <sub>2</sub> por sol-gel .....	32
2.3 Deposición de las películas delgadas de TiO <sub>2</sub> sobre vidrio .....	32
2.4 Síntesis de las Nanopartículas de Oro (Au) por reducción química por citrato.....	33
2.5 Síntesis de las Nanopartículas de Plata (Ag) .....	35
2.6 Deposición de las nanopartículas sobre los sustratos de vidrio recubiertos con las películas de TiO <sub>2</sub> .....	36
2.7 Degradación del colorante Azul de Metileno (AM).....	37

2.8 Técnicas de Caracterización.....	38
2.8.1 Microscopía óptica.....	35
2.8.2 Análisis de Difracción de Rayos X.....	39
2.8.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución. .....	39
2.8.4 Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica.....	39

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aspecto físico de las películas de TiO <sub>2</sub> .....	41
3.2 Microscopía Óptica de las películas de TiO <sub>2</sub> .....	43
3.3 Caracterización de Nanopartículas de Au y Ag.....	45
3.3.1 Espectroscopía UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.....	45
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución de la síntesis de nanopartículas de Au y Ag. ....	47
3.4 Caracterización de las películas delgadas de TiO <sub>2</sub> , Au-TiO <sub>2</sub> , Ag-TiO <sub>2</sub> ... .....	54
3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	54
3.5 Microscopía de Fuerza Atómica de las películas delgadas.....	56
3.6 Pruebas de Degradación Fotocatalítica.....	58

### 4. CONCLUSIONES

Conclusiones.....	69
-------------------	----

Referencias .....	71
-------------------	----

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Resumen de las degradaciones del azul de metileno con diferente número de capas de $\text{TiO}_2$ .....	59
II Resumen de las degradaciones del azul de metileno con 15 capas de $\text{TiO}_2$ y las nanopartículas de oro y plata.....	61
III Cinética de degradación del azul de metileno con $\text{TiO}_2$ , Au- $\text{TiO}_2$ , Ag- $\text{TiO}_2$ . .....	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Fotografía que muestra los colores de las nanopartículas de oro con diferentes tamaños de partícula. ....	3
1.2 Diagrama de los procesos fotocatalíticos en una partícula de TiO <sub>2</sub> . ....	16
1.3 Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.....	21
1.4 Método de la síntesis sol-gel.....	25
1.5 Pasos del proceso de <i>Dip-Coating</i> .....	26
1.6 Proceso de fotocátalisis.....	28
2.1 Representación del sistema del sustrato de vidrio en el momento de la inmersión .....	33
2.2 Representación de la solución de las nanopartículas de oro .....	35
2.3 Representación de la solución de las nanopartículas de plata .....	36
2.4 Representación del sistema para la deposición de las nanopartículas sobre los sustratos recubiertos .....	37
2.5 Estructura química del Azul de Metileno.. .....	38
3.1 Fotografía de la película de TiO <sub>2</sub> sintetizada a pH 6.....	42
3.2 Fotografía de la película de TiO <sub>2</sub> sintetizada a pH 3 .....	43
3.3 a) película de TiO <sub>2</sub> a pH 6 y b) película de TiO <sub>2</sub> a pH 3 .....	44
3.4 Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro .....	46
3.5 Espectro UV-Vis de las nanopartículas de plata. ....	47
3.6 Micrografía electrónica de barrido del espesor de la película de TiO <sub>2</sub> .....	48
3.7 Grupo de Micrografías electrónicas de barrido del espesor y superficie de la película de TiO <sub>2</sub> .....	49

<b>3.8 a)</b> Micrografía de las nanopartículas de Oro a una magnificación de 100 nm. ....	50
<b>3.8 b)</b> Micrografía de las nanopartículas de oro a una magnificación de 200 nm. ....	50
<b>3.8 c)</b> Micrografía de las nanopartículas de oro a una magnificación de 400 nm .....	51
<b>3.8 d)</b> Micrografía de las nanopartículas de oro a una magnificación de 500 nm .....	51
<b>3.9 a)</b> Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 100 nm .....	52
<b>3.9 b)</b> Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 300 nm .....	52
<b>3.9 c)</b> Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 400 nm .....	53
<b>3.9 d)</b> Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 500 nm. ....	53
<b>3.10</b> Espectro de Difracción Rayos-X para $\text{TiO}_2$ , $\text{Au-TiO}_2$ y $\text{Ag-TiO}_2$ .....	55
<b>3.11</b> Micrografía de Fuerza Atómica de la nanoestructura $\text{Au-TiO}_2$ .....	57
<b>3.12</b> Micrografía de Fuerza Atómica de la nanoestructura $\text{Ag-TiO}_2$ .....	58
<b>3.13</b> Representación del proceso de recombinación con el incremento en el número de capas de la película de $\text{TiO}_2$ .....	60
<b>3.14</b> Curvas de degradación del azul de metileno con los sustratos recubiertos con diferentes números de capas de $\text{TiO}_2$ .....	64
<b>3.15</b> Curvas de degradación del azul de metileno con los sustratos recubiertos con diferentes números de capas de $\text{TiO}_2$ y con las nanopartículas de oro y plata .....	64
<b>3.16</b> Gráfica $\ln(\text{Co/C})$ vs Tiempo (min) de 15 Capas $\text{TiO}_2$ .....	66
<b>3.17</b> Micrografía electrónica de barrido de la superficie de la película después del proceso de degradación.....	68
<b>3.18</b> Micrografía de fuerza atómica de la película después del proceso de degradación.....	68

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La Nanotecnología se define como la investigación y el desarrollo de tecnología en los niveles atómicos, moleculares o macromoleculares, en el intervalo de escalas de longitud de aproximadamente 1 a 100 nanómetros, que proporciona una comprensión fundamental de fenómenos y materiales en la nanoescala, para poder crear y/o usar estructuras, dispositivos y sistemas que tienen propiedades y funciones nuevas como consecuencia de su tamaño pequeño. La capacidad de manipulación de la materia en esta escala, abre nuevas posibilidades en el campo de la ciencia de los nuevos materiales así como para la construcción de máquinas moleculares [1].

La nanociencia tiene como objetivo el estudio y control de la materia a escala nanométrica utilizando las herramientas de la física, la química, la biología y la ciencia de materiales. Estos nuevos materiales de tamaño nanométrico, también llamados nanopartículas o nanoestructuras, tienen propiedades muy distintas a las que presentarían los mismos materiales a escalas mayores, de micrómetros o milímetros [2].



Las nanopartículas exhiben la absorción óptica a longitudes de onda muy específicas, en función de su tamaño, lo cual puede ser explotado para fabricar sensores ópticos extremadamente precisos en el intervalo que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En este sentido las de oro muestran bandas de absorción de plasmones que dependen de su forma y tamaño. Típicamente, la banda de absorción es alrededor de 520 nm, correspondiendo a la solución de color rojo, ver Figura 1.1 [3]. En una nanopartícula de oro, los electrones pueden moverse libremente, pero estos electrones presentan una particularidad. Bajo ciertas condiciones, se consigue que estos electrones se muevan de manera ordenada y no al azar. Este movimiento colectivo se denomina “plasmón” y la existencia de estos plasmones origina que el oro no presente un color negro al disminuir su tamaño. Las nanopartículas de oro en disolución debido a este fenómeno presentan color, el cual dependerá del tamaño de la partícula y de su concentración [4].



**Figura. 1.1 Fotografía que muestra los colores de las nanopartículas de oro con diferentes tamaños de partícula.**

Por otro lado, las nanopartículas de oro exhiben propiedades mecánicas y químicas muy distintas en comparación con materiales de tamaño de la misma composición pero de grano micrométrico. Este fenómeno se atribuye a que, en este tipo de materiales, entre un 10 y un 50% de los átomos están en regiones de bordes de grano, que como se sabe, a temperatura ambiente son más resistentes que los granos mismos [5]. Por otra parte, también se ha demostrado que es posible modificar otras propiedades, como por ejemplo las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas entre otras [6].

En literatura se han reportado varios métodos para la deposición de nanopartículas de oro, siendo el sustrato más utilizado el vidrio. Entre ellos se encuentran el método sol-gel, inmersión, precipitación *in situ*, técnica de Langmuir-Blodgett (LB), la cual es una excelente herramienta para la fabricación de películas bidimensionales con un elevado grado de orden a nivel molecular, además de ofrecer la posibilidad de preparar películas mixtas, ensamblaje capa por capa, deposición química de vapor asistida por aerosol y rocío pirolítico [7-10].

En el método de rocío pirolítico la muestra es atomizada dentro del reactor, ahí las gotas del aerosol se someten a evaporación lo que provoca la condensación del soluto dentro de la gota, después ocurre la descomposición y reacción del soluto a altas temperaturas lo que forma una partícula microporosa y, finalmente, esta partícula se

sinteriza para formar una partícula densa. Esta técnica permite producir materiales cerámicos en un amplio rango de composición, tamaño y morfología; esto requiere llevar un control de las etapas de la técnica tales como la atomización, coagulación, evaporación, descomposición a altas temperaturas y sinterizado. En el proceso de deposición, la muestra atomizada se transporta a un sustrato calentado previamente y sobre él es donde ocurre la descomposición y el sinterizado del soluto.

Por lo que en este proyecto se realizó la deposición por rocío pirolítico de nanoestructuras de Au y Ag sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por Sol-gel con la finalidad de desarrollar un material con propiedades fotocatalíticas.

## **1.2 Antecedentes**

### **1.2.1. Nanopartículas de Oro y Plata.**

El uso de nanopartículas se remonta hacia el siglo 16 cuando se utilizaron para aplicaciones médicas y decorado de vidrio y utensilios de plata. Sin embargo, en tiempos recientes, la atención de los científicos se ha centrado, debido a sus

extensivas aplicaciones, en el desarrollo de nuevas tecnologías, tales como la industria química, electrónica, catálisis y biotecnología [11]. En las nanopartículas de oro se han estudiado ampliamente sus propiedades debido a su potencial uso en nanoelectrónicos y semiconductores [11-13]. Las nanopartículas de oro también han sido estudiadas por su aplicación en métodos analíticos, como las técnicas colorimétricas, en donde se utilizan para la determinación de metales pesados en soluciones acuosas [14]. En biología, las nanopartículas de oro se utilizan para el desarrollo de biosensores y etiquetado de ADN [15]. Sin embargo, todas estas aplicaciones requieren nanopartículas con una forma y tamaño definido [13-15].

Las nanopartículas de oro pueden ser estimuladas con la frecuencia correcta de luz láser, de tal forma que, una colección de pequeñas nanopartículas de un metal como el oro, puede calentar un área de mil veces su tamaño, según lo reportan los científicos Hugo Richardson y Sasha Govorov, de la Universidad de Ohio [16]. En una aplicación biomédica, las nanopartículas de oro podrían usarse en la generación del calor necesario para afectar a un solo objeto como por ejemplo una célula tumoral [16].

En los últimos años ha sido de creciente interés la incorporación de partículas metálicas en vidrios. Parte de este interés es debido a las propiedades ópticas no lineales, así como dispersión de luz visible causada por partículas coloidales [17]. En el caso de la incorporación de Ag, dentro de matrices transparentes a la luz visible, tales

como el  $\text{SiO}_2$ , da lugar a la obtención de diferentes especies y agregados de Ag, cuyas propiedades pueden ser empleadas en diversas aplicaciones, como son: recubrimientos fotocromáticos y fotosensibles [18], proporcionar la coloración en vidrios decorativos producida por absorción de luz o por la dispersión de la radiación debida a partículas coloidales.

Controlando la forma, el tamaño y concentración de las partículas coloidales, se puede variar el color del material, así Stokey et al. [19] reportan que en vidrios de NaF con la introducción de partículas coloidales de Ag se obtienen vidrios de color amarillo, naranja, rojo, violeta, azul y verde.

Por otro lado, el uso de nanopartículas asegura una alta accesibilidad de superficie para las moléculas de gas, permitiendo el uso de cantidades más pequeñas de sustancia en la capa sensible y por consiguiente la miniaturización de los dispositivos sensores de gases [20].

Desde el punto de vista óptico, se ha demostrado que las nanopartículas de oro depositadas sobre vidrio absorben la radiación que se le hace incidir, atenuándola hasta en un 40% [21], lo cual sugiere que este tipo de recubrimientos pueda tener aplicación en ventanas de edificios y automóviles por representar un ahorro en la energía que se utiliza para climatizar estas áreas.

Ahora bien, la deposición de una nanoestructura bidimensional (películas delgadas) implica predominantemente procesos heterogéneos de reacción química, evaporación, adsorción y desorción de especies en crecimiento, nucleación heterogénea y crecimiento superficial.

Los métodos de crecimiento de este tipo de nanoestructuras se pueden dividir en dos grupos: deposición en fase vapor y crecimiento en base a líquidos.

Entre los que pertenecen al primer grupo se encuentra: evaporación, deposición química en fase vapor, deposición en capa atómica (*ALD Atomic Layer Deposition*), haz molecular epitaxial (*Molecular beam epitaxy MBE*), Bombardeo (*Sputtering*). Entre los que pertenecen al segundo grupo se encuentra: deposición electroquímica, deposición en solución química, películas de Langmuir-Blodgett y monocapas autoensambladas (*SAM's*) [22].

En la práctica, la interacción entre la película y el sustrato juega un rol importante para determinar la nucleación inicial y el crecimiento de la película. Los modos de nucleación reportados en literatura son: crecimiento de Islas (Volmer-Weber), crecimiento de capas (Frank-van der Merwe) y crecimiento de Islas-capas (Stranski-Krastonov) [23].

Debido a la diferencia de composición química, los parámetros de red del depósito diferirán de las del sustrato, lo cual lleva a una generación de esfuerzos en la película, siendo ésta una de las principales razones del crecimiento de islas-capas. Cuando el depósito es elásticamente deformado debido a una diferencia de parámetros de red entre el sustrato y la película, se asocia una energía de deformación. A medida que se adicionan nuevas capas, se genera una mayor energía de deformación, de tal forma que ésta es proporcional al volumen del depósito, asumiendo que no hay una relajación plástica.

La mayoría de las deposiciones o procesos relacionados con películas se hacen en vacío. En una fase gaseosa, las moléculas se encuentran en constante movimiento y colisionando entre ellas y las paredes donde las contienen. La presión de un gas es el resultado de la transferencia de momento de las moléculas del gas a las paredes, y es la variable de mayor peso en tecnologías de vacío, lo cual hace que sean procesos caros [24].

El proceso de evaporación es el método más simple de deposición y hace más de 150 años que se utiliza para la formación de películas. Los compuestos de evaporación se pueden desarrollar por diferentes procesos, tales como pirólisis, descomposición y disociación [25].

Estos procesos se conocen como deposición química en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition CVD*), lo cual se define como un proceso de reacción de compuestos volátiles de un material a depositarse, con otros gases para producir un sólido no volátil que se deposita en un sustrato. Este proceso ha sido extensivamente estudiado y altamente documentado, debido fundamentalmente a que es un proceso asociado a la microelectrónica de estado sólido [26].

Debido a la naturaleza versátil del proceso *CVD*, la química que involucra es muy rica pues incluye varios tipos de reacción: reacciones en fase gaseosa (homogéneas) y reacciones en superficies (heterogéneas) las cuales están intrínsecamente mezcladas.

Las reacciones químicas se pueden agrupar en: pirólisis, reducción, oxidación, formación de compuestos y transferencia reversible, dependiendo de los precursores utilizados y las condiciones de deposición aplicados.

Las reacciones en fase gaseosa son progresivamente importantes en la medida que aumenta la temperatura y la presión parcial de los reactivos. Una alta concentración de reactivos hará que las reacciones en fase gaseosa sean las dominantes, llevando a una nucleación homogénea.



Los fenómenos de transporte juegan un rol crítico en el proceso CVD al gobernar los mecanismos de migración de los precursores al sustrato y por influir en el grado de reacciones en fase gaseosa deseables e indeseables que toman lugar antes de la deposición [27].

Las geometrías complejas de los reactores, así como los grandes gradientes térmicos característicos de las cámaras de CVD llevan a una amplia variedad de estructuras de flujo que afectan el grosor de las películas, uniformidad en la composición y niveles de pureza. Por lo que se han desarrollado una variedad de métodos y reactores CVD, dependiendo de los tipos de precursores utilizados, las condiciones de deposición y la forma de introducción de la energía en el sistema para activar las reacciones químicas deseadas para la deposición de películas sólidas sobre sustratos. Entre estos se tienen los procesos MOCVD (metalorganico CVD) es cuando se utilizan como precursores compuestos metalorgánicos, procesos PECVD (*plasma enhanced CVD*) en el cual se utiliza plasma para promover las reacciones químicas, LPCVD (*Low pressure CVD*) en donde la presión de gas es de 0.5 a 1 torr, esta baja presión es para mejorar el flujo de masa de reactivos y productos gaseosos a través de la frontera del flujo de gas laminar y los sustratos [28].

El láser ha sido empleado para mejorar o asistir las reacciones químicas o deposición, y están involucrados dos procesos en éste: los pirolíticos y fotolíticos. En el proceso

pirolítico, el láser calienta el sustrato para descomponer los gases sobre este y mejorar la rapidez de las reacciones químicas, mientras que en los procesos fotolíticos los fotones del láser son utilizados directamente para disociar las moléculas de los precursores en fase gaseosa.

El proceso *CVD* asistido por aerosol (*spray*) se desarrolló para los sistemas donde no se dispone de precursores gaseosos o bien donde las presiones de vapor del líquido y sólido son muy bajas. En este proceso, los precursores líquidos se forman en gotas líquidas las cuales son dispersadas en un gas transportador y llevado en la cámara de deposición, las gotas se descomponen, reaccionan y crecen las películas sobre el sustrato [29].

En comparación con métodos de deposición a vacío, los métodos de formación de películas a base de una solución ofrecen varias ventajas incluyendo condiciones de proceso suaves por lo que se pueden utilizar para la fabricación de películas delgadas de materiales sensibles a la temperatura.

Ahora bien, una de las aplicaciones tecnológicas de las nanoestructuras bidimensionales es la formación de películas con propiedades fotocatalíticas, la cual se ha desarrollado con rapidez en los últimos años. El campo de las películas con propiedades fotocatalíticas se divide en dos categorías: hidrofóbico e hidrofílico. Una

propiedad adicional es que pueden descomponer químicamente la suciedad absorbiendo la luz solar, esto se hace mediante el uso de  $\text{TiO}_2$ , fotocatalizador ampliamente estudiado [30].

Para que se lleve a cabo el proceso de fotocatalisis, se requiere de un catalizador con propiedades semiconductoras. Este proceso se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una disolución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga [31].

Wodka y colaboradores obtuvieron compuestos de  $\text{Ag/TiO}_2$  por tratamiento de fotoreducción, para eliminar contaminantes presentes en el agua, tales como ácido húmico, ácido oxálico y ácido fórmico, degradando el 100% del ácido oxálico 500 mg/L a los 20 min utilizando radiación UV utilizando la relación ratio  $\text{Ag/TiO}_2$ , 1% [32].

Andrea R. y Mourao, desarrollaron películas delgadas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$  con diferente contenido de Ag y número de capas de  $\text{TiO}_2$  por el método de precursor polimérico, la deposición de la película de Ag utilizaron un electrodo  $\text{Ag/AgCl}$  y un electrodo de Pt, después realizaron la prueba de degradación fotocatalítica de colorantes textiles, como es la Rodamina B. Encontrando que el incremento en el

espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  es uno de los factores responsables para mejorar la actividad fotocatalítica, mientras para las películas  $\text{Ag/TiO}_2$  el incremento en la actividad fotocatalítica es relacionado a la transferencia de electrones del  $\text{TiO}_2$  hacia la  $\text{Ag}$ , reduciendo así la recombinación electrón-hueco, degradando un 90% de la Rodamina B de concentración 2.5 mg/L [33].

Sangpour y Hashemi prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  conteniendo nanopartículas metálicas como  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  y  $\text{Cu}$  sobre sustratos de cuarzo utilizando la técnica de “ RF reactive magnetron cosputtering”. Los sistemas  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Cu/TiO}_2$  mejoran significativamente la fotodescomposición del azul de metileno de 2 mg/L resultando en 80 y 90% de la concentración inicial después de 200 min de irradiación, respectivamente [34].

Yogi y Kojima, estudiaron el efecto de las nanopartículas de  $\text{Au}$  sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  por el método de sol-gel utilizando polivinilpirrolidona para suprimir la transformación de la fase anatasa a rutilo. Encontrando que la mejor actividad fotocatalítica para Azul de Metileno de concentración  $1.6 \times 10^{-5}$  M a  $500^\circ\text{C}$  con 11 unidades arbitrarias de actividad fotocatalítica [35].

### 1.3 Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El TiO<sub>2</sub> es el semiconductor más utilizado en fotocatalisis, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, bajo costo, no tóxico y estabilidad química. El TiO<sub>2</sub> ha sido utilizado ampliamente para propósitos de remediación ambiental como lo es la purificación del aire y agua [36-42]

El TiO<sub>2</sub> existe en tres diferentes arreglos cristalográficos: anatasa, rutilo y brookita. Las propiedades electrónicas así como la energía de banda prohibida juegan un papel importante en el desempeño de un semiconductor fotocatalítico. La fase anatasa del TiO<sub>2</sub> tiene un valor mayor de energía de banda prohibida (3.2 eV) comparada con las otras dos fases, rutilo (3.0 eV) y brookita 1.9 eV [43]. En la Figura 1.2 se muestra el diagrama de los procesos fotocatalíticos en una partícula de TiO<sub>2</sub> para producir el radical hidroxilo y los iones superóxidos cuando se ilumina bajo luz UV. El nivel de energía entre la Banda de Valencia (BV) y la Banda de Conducción (BC) es llamada Energía de Banda Prohibido (*Band gap*). En estado normal los electrones se mantienen en la (BV) pero cuando la molécula de TiO<sub>2</sub> es excitada con una energía mayor a la Energía de banda prohibida, los electrones en la Banda de Valencia se mueven hacia la Banda de Conducción, creando el par electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). La fase anatasa presenta la energía de banda prohibida más grande (3.2 eV), por lo que se ha encontrado una mayor eficiencia en la excitación de los electrones en el TiO<sub>2</sub> cuando éste es irradiado bajo luz UV [44].

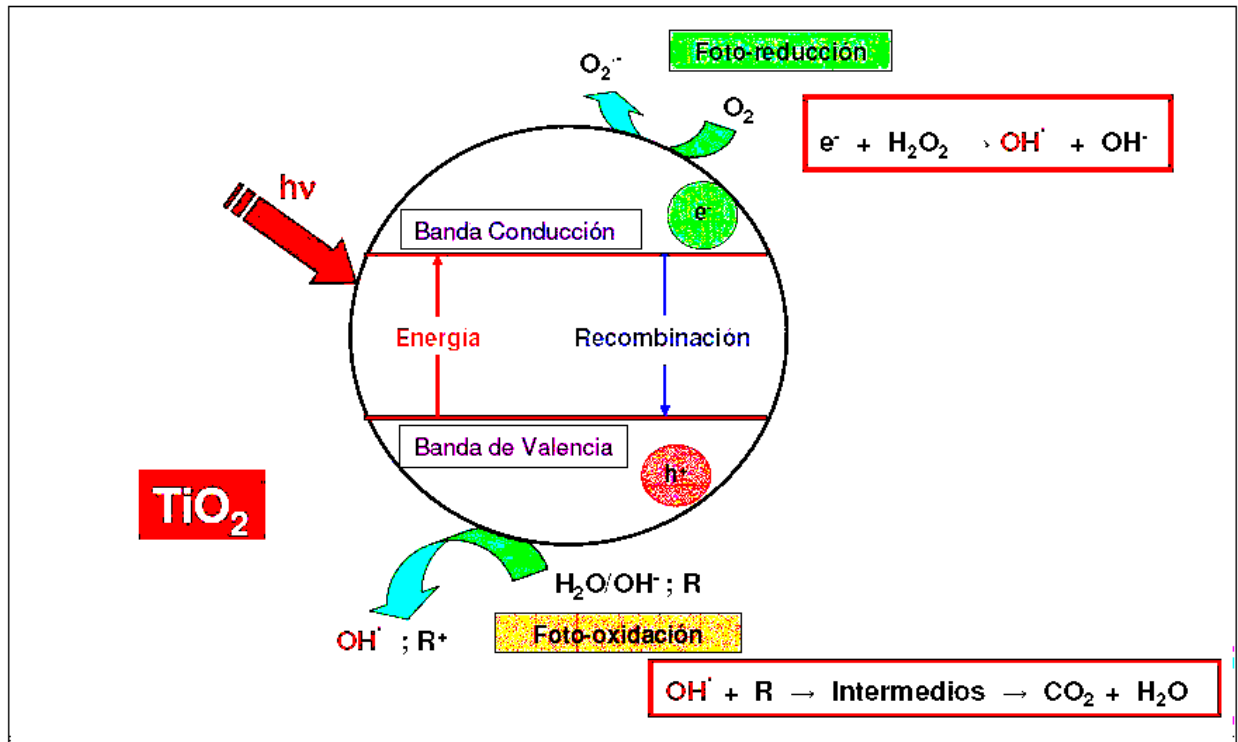


Figura 1.2 . Diagrama de los procesos fotocatalíticos en una partícula de  $\text{TiO}_2$

Cuando el  $\text{TiO}_2$  es irradiado por luz UV, el par  $e^-/h^+$  se forma y al entrar contacto con el agua adsorbida, ésta se oxida por los huecos positivos formando los radicales hidroxilo ( $^*\text{OH}$ ), con fuerte poder oxidante, por lo que reacciona con la materia orgánica [44]. En la presencia de oxígeno, los radicales intermedios en los compuestos orgánicos reaccionan en cadena y consumen el oxígeno para formar dióxido de carbono y por último el agua, como se muestra en las ecuaciones 1, 2 y 3.



En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (ecuación 4). La adición de peróxido de hidrógeno aumenta considerablemente la velocidad de la fotodegradación, posiblemente debido a la generación de radical hidroxilo (\*OH) extra (ecuación 5). Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso [45].



Los procesos de fotocatalisis que puede presentar el  $\text{TiO}_2$  corresponden al área de química de superficies, por lo que su estudio requiere del conocimiento de parámetros tales como porosidad, determinación de sitios activos y área superficial, entre otras. Además de que en la literatura se reporta que en este tipo de compuestos es posible activar sus características fotocatalíticas mediante la incorporación de metales [47,49].

Los procesos de síntesis reportados para  $\text{TiO}_2$  son métodos de preparación en polvos y métodos que utilizan suspensiones en fase líquida. Entre los primeros se encuentran a los métodos en fase vapor y métodos en solución. De los segundos se tienen: suspensiones de  $\text{TiO}_2$  prefabricado (STPF) y suspensiones preparadas por método Sol-Gel [52].

#### **1.4 Método Sol-Gel**

El proceso Sol-Gel ha ganado importancia científica y tecnológica durante los últimos años [51-56]. Este método ofrece nuevas oportunidades para la síntesis de óxidos de metales de transición, partiendo de precursores moleculares que conducen a la formación de una red sólida. La mayoría de las reacciones ocurren en fase líquida alrededor de temperatura ambiente, vía hidrólisis [57] y policondensación [57] y se utilizan para este fin precursores inorgánicos o metal-orgánicos [58].

Los precursores metal-orgánicos más comúnmente usados son los alcóxidos metálicos,  $\text{M}(\text{OR})_n$ , donde R es un grupo alquilo. Normalmente el alcóxido se disuelve en alcohol y es hidrolizado por la adición de agua, en el caso de metales más electronegativos o metaloides se utiliza un catalizador ácido o básico. La hidrólisis reemplaza ligandos alcóxidos con ligandos hidroxilos. Las reacciones subsecuentes de condensación que



implican los ligando hidroxilos producen oligómeros o polímeros compuestos por enlaces M-O-M o M- $\mu$ (OH)-M [58].

Para ambos precursores la estructura de los oligómeros o los polímeros depende del grado de hidrólisis y del número de coordinación o la funcionalidad del metal [58].

En el caso de precursores inorgánicos, el grado de hidrólisis es controlado generalmente por el pH, mientras que la funcionalidad efectiva puede ser controlada (reducido) con el acomplejamiento con especies aniónicas mono o multidentadas.

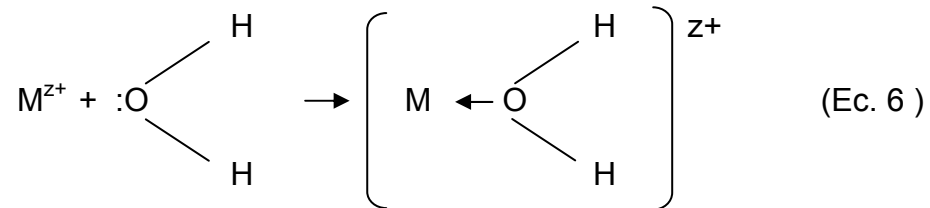
El grado de hidrólisis de los precursores metal-orgánicos es controlado con el cociente  $H_2O/M$  y la concentración del catalizador. La modificación del alcóxido con ligandos quelantes o ligandos puente se utiliza generalmente para reducir la funcionalidad efectiva y el grado total de la condensación [58].

## **1.5 Precursores inorgánicos**

- Hidrólisis

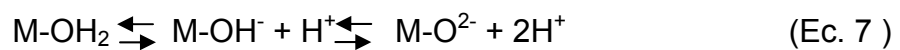
Una de las maneras más simples para preparar geles podría ser de las soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Cuando las sales son disueltas en agua, los cationes metálicos  $M^{z+}$  son solvatados por las moléculas de agua, ver ecuación 6.

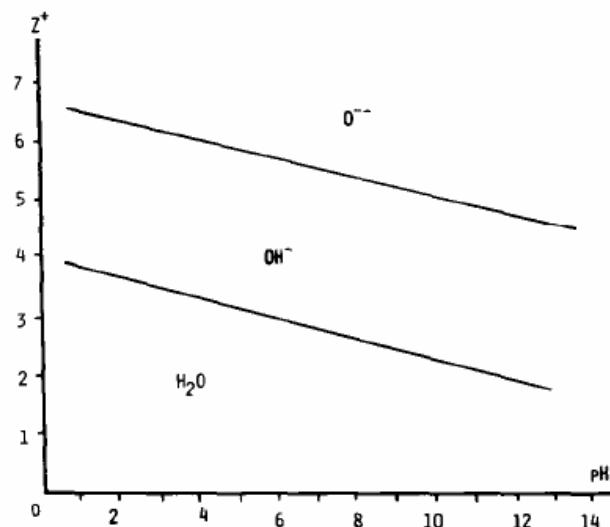


Para cationes de metales de transición, la transferencia de carga ocurre de los orbitales  $\sigma$  de la molécula de agua a los orbitales d vacíos del metal, esto ocasiona una carga parcial sobre los hidrógenos, incrementando la acidez del agua [42].

Esta transferencia electrónica debilita los enlaces del O-H, y conducen al equilibrio mostrado en la ecuación 7.



Este equilibrio depende principalmente de la carga,  $z+$ , del catión y del pH de la disolución, como se muestra en la Figura 1.3. Para un catión, tenemos un intervalo de pH en el cual los ligandos acuo, hidroxilo y oxo son comunes para el ión central [40].



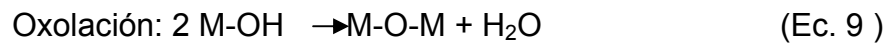
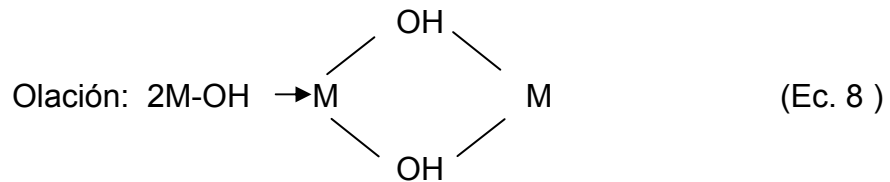
**Figura 1.3 Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acu, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.**

Los enlaces  $M-OH_2$  se observan generalmente para los cationes de baja valencia ( $z < 4$ ) en medio ácido como por ejemplo el complejo  $Fe(H_2O)_6^{2+}$ , mientras que los enlaces  $M-O$  ocurren para los cationes de alta valencia ( $z > 5$ ) ( $WO_4^{2-}$ ) en medio básico. En un pH intermedio son formados los enlaces  $M-OH$  [42].

En general, la hidrólisis se facilita con el incremento en la densidad de carga del metal, el número de iones metálicos coordinados a los ligandos puente hidroxilo y oxo, y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis es inhibida conforme el número de ligandos hidroxilo coordinados al metal se incrementa [59].

- Condensación

Una de las principales propiedades de los ligandos hidroxilo es que dan lugar a reacciones de condensación como las mostradas en las ecuaciones 8 y 9 [60].



La olación es un proceso de condensación donde se forman hidroxilos puente entre 2 centros metálicos [61].

La oxolación es una reacción de condensación donde se forman ligandos oxo tipo puente entre 2 centros metálicos [62].

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales. El proceso sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo

llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [63].

## **1.6 Etapas básicas del proceso Sol-Gel vía alcóxidos**

1.- Hidrólisis: el proceso inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada. Comúnmente se usan ácidos o bases para acelerar la velocidad de la reacción.

2.- Polimerización: Reacciones de condensación que ocurren entre moléculas adyacentes en las cuales se eliminan  $H_2O$  y  $ROH$  y se producen los enlaces metal-óxido. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol.

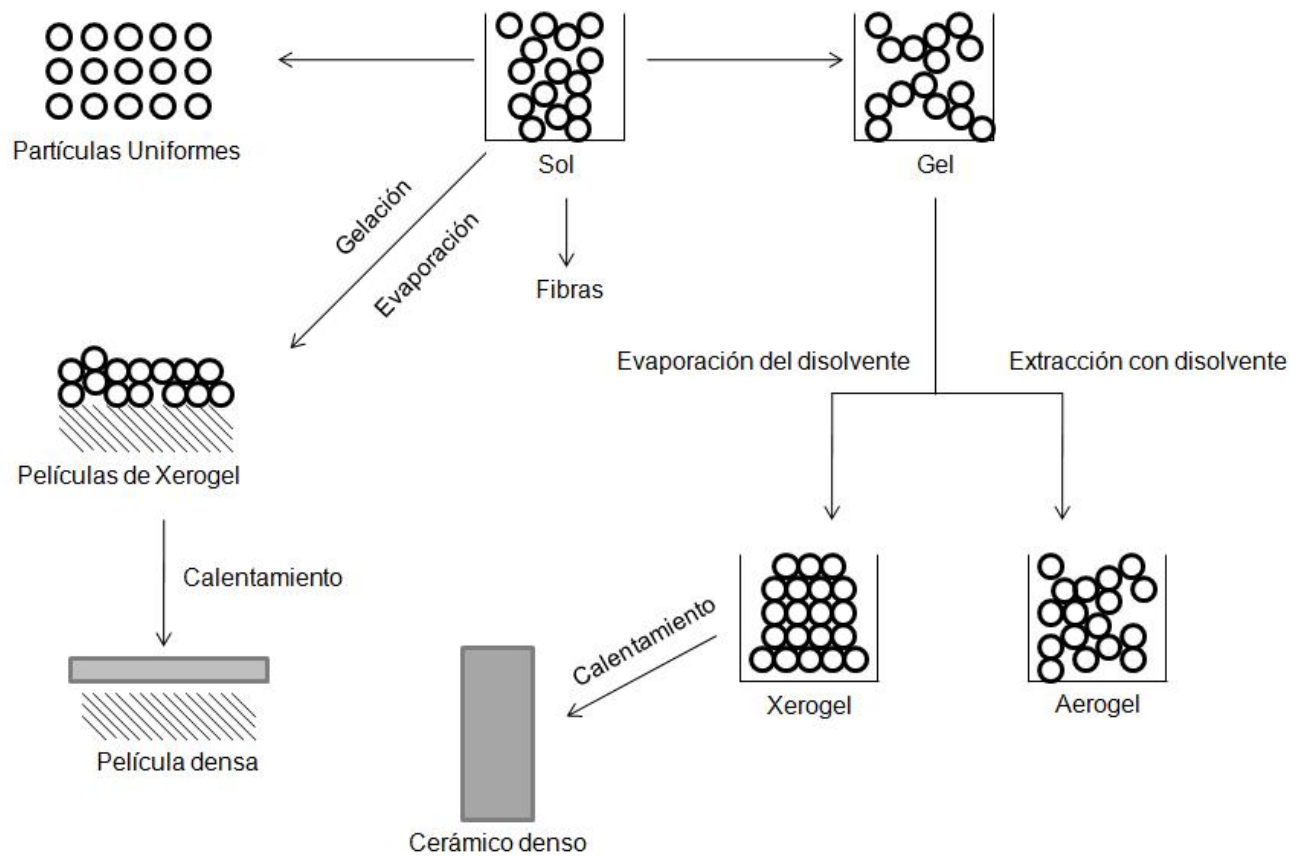
3.- Gelación: Las cadenas de polímeros se unen para formar cadenas en 3 dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido (gel). El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. La agregación de pequeñas unidades poliméricas hacia la cadena principal continúa progresivamente si el gel se deja envejecer.

4.- Secado: El agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas (< 100° C), dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos.

5.- Deshidratación: Temperaturas entre 400-800 °C son necesarias para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, permitiendo obtener un óxido metálico cristalino con una microporosidad aproximada del 20-30%.

6.- Densificación: Temperaturas típicamente alrededor de los 1000° C ocasionan la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso [64].

En la figura 1.4 se observan las etapas del proceso sol-gel.

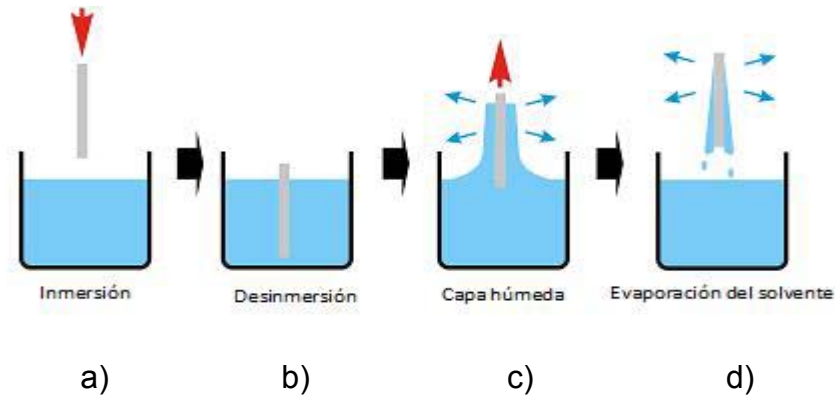


**Figura 1.4 Método de la síntesis sol-gel.**

### 1.7 Recubrimiento por inmersión (*Dip-Coating*)

Dip-Coating es una técnica de bajo costo que se utiliza comúnmente en la industria de los semiconductores, principalmente para formar capas en áreas irregulares y formas complejas. En recubrimiento por inmersión, el sustrato se sumerge y extrae verticalmente desde el baño de recubrimiento a una velocidad constante (ver Figura 1.5 a) y b), el sustrato en movimiento arrastra el líquido dejando una capa viscosa

(ver Figura 1.5 c), dado que el disolvente se evapora la película adquiere una forma de cuña que termina en una línea bien definida (ver Figura 1.5 d), dando lugar a la agregación, la gelificación y secado final para formar un tipo de gel seco o xerogel [65].



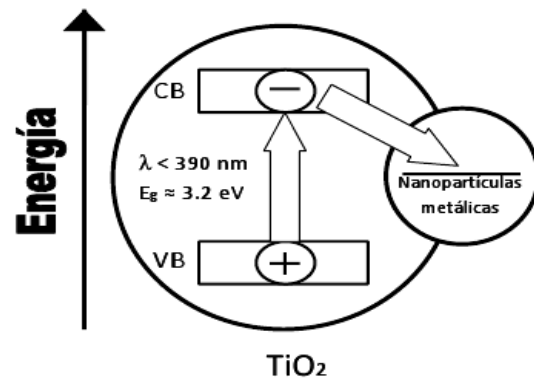
**Figura 1.5 Pasos del proceso de *Dip-coating***

### **1.8 Proceso de rocío pirolítico asistido por ultrasonido.**

El proceso de rocío pirolítico asistido por ultrasonido consiste principalmente en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y transportarlo (mediante un gas de arrastre) hasta un sustrato previamente calentado hasta una determinada temperatura donde se realiza una reacción pirolítica (endotérmica), con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de películas sobre dicho sustrato



(generalmente vidrio) [62], el proceso de rocío pirolítico ha sido utilizado en la deposición de nanopartículas metálicas tales como oro y plata obteniéndose una distribución homogénea en tamaño de partícula. En este proyecto se propone el desarrollo de nanoestructuras bidimensionales de oro y plata en matriz de  $\text{TiO}_2$  mediante rocío pirolítico asistido por ultrasonido, ya que esto permitirá modificar favorablemente las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ . En la figura 1.6 se muestra un esquema de lo que sucede entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y oro con las nanoestructuras en el momento de la activación con luz. El oro incrementa la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , ya que actúa como colector de electrones y reduce la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. Al incidir el haz de luz sobre la molécula de  $\text{TiO}_2$  los electrones que se encuentran en la banda de valencia migran hasta la banda de conducción, donde el  $\text{H}_2\text{O}$  se oxida con los fotohuecos para formar  $\cdot\text{OH}$  radical altamente oxidante (2.8v) y con éste se oxidan los compuestos orgánicos presentes en el medio. La recombinación de los huecos y electrones fotogenerados inhibe el proceso de fotocatalisis por lo cual se han buscado alternativas para evitar este proceso, la que se utilizó en este trabajo es la adición de nanopartículas metálicas sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 1.6 Proceso de fotocatalisis.**

### **1.9 HIPÓTESIS:**

El proceso de rocío pirolítico asistido por ultrasonido permitirá obtener nanoestructuras de nanopartículas de oro y plata sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , lo cual modificará las propiedades fotocatalíticas.

### **1.10 OBJETIVO GENERAL:**

Obtener nanoestructuras de oro y plata sobre películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  soportado en vidrio con propiedades fotocatalíticas, mediante rocío pirolítico asistido por ultrasonido.

### 1.11 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 1) Obtener por el método de sol-gel películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en sustratos de vidrio.
- 2) Caracterizar las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , por microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, microscopía óptica, UV-Vis, Difracción Rayos X.
- 3) Depositar por rocío pirolítico las nanopartículas de oro y plata sobre las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .
- 4) Caracterizar las nanoestructuras depositadas, por espectroscopía UV-Vis, Microscopía óptica, Microscopía de fuerza atómica y Microscopía electrónica de barrido.
- 5) Utilizar los materiales preparados para la degradación de un compuesto orgánico y evaluar su actividad fotocatalítica.

6) Caracterizar de las nanoestructuras por microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, UV-Vis, Difracción Rayos x, después de la degradación del compuesto orgánico.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describe la metodología de preparación y las técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo del presente trabajo.

#### 2.1 Ubicación

Se desarrolló la presente investigación en las instalaciones del Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L., en el Laboratorio de Materiales I y en la Universidad de Texas de San Antonio, en el Departamento de Física y Astronomía en el Laboratorio de *Nano-Foundry* 3.216.

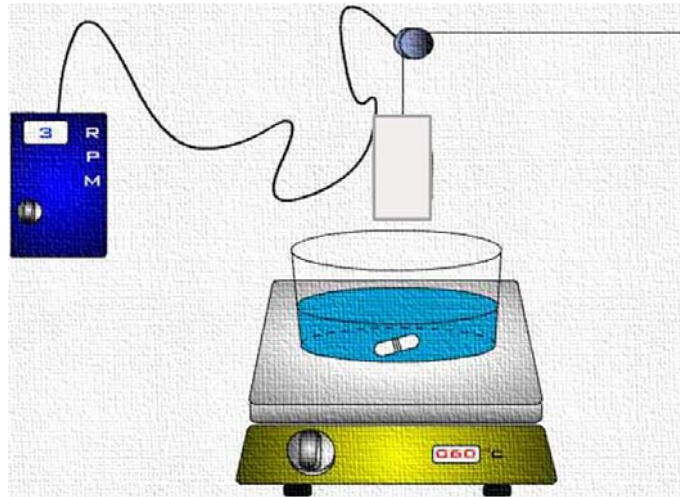
Antes de preparar las películas de  $\text{TiO}_2$ , los sustratos de vidrio marca CORNING con un espesor de 0.8-1.1 mm, se lavaron utilizando agua y espuma de jabón líquido con la finalidad de eliminar las grasas y demás impurezas presentes en el vidrio, posteriormente se agrega acetona y son secados en un flujo de aire para eliminar restos de humedad. Se pesaron cada uno de los sustratos después de lavarlos. Se conservaron en un lugar libre de polvo y humedad.

## 2.2 Síntesis del TiO<sub>2</sub> por sol-gel

Se preparó el sol de TiO<sub>2</sub>, mezclando con agitación constante en un vaso de precipitado Erlenmeyer de 150 mL, 42 mL de Tetrabutóxido de Titanio 97% marca Sigma-Aldrich, con 13 mL de Butanol, J.T. Baker 99.96%, posteriormente se añadieron 25 mL de 2,4-pentanodiona, 99% Sigma Aldrich. Después se ajustó el pH a 3 con ácido acético.

## 2.3 Deposición de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio

La deposición de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio, se realizó utilizando la técnica de deposición por inmersión, conocida como *Dip-Coating*, ver Figura 2.1. Se realizó la deposición de la película de TiO<sub>2</sub> introduciendo el sustrato en el sol a una velocidad de inmersión y desinmersión de 1cm/min, este proceso fue repetido 1, 5, 10, 15 y 20 veces para obtener diferentes números de capas de TiO<sub>2</sub> sobre el sustrato de vidrio. Posteriormente al finalizar los diferentes números de deposiciones, se realizó al sustrato un tratamiento térmico a 450°C durante 60 min en una mufla Thermolyne 1300, 120V, 50/60Hz colocando de manera vertical el sustrato de vidrio recubierto dentro de un vaso de precipitado.



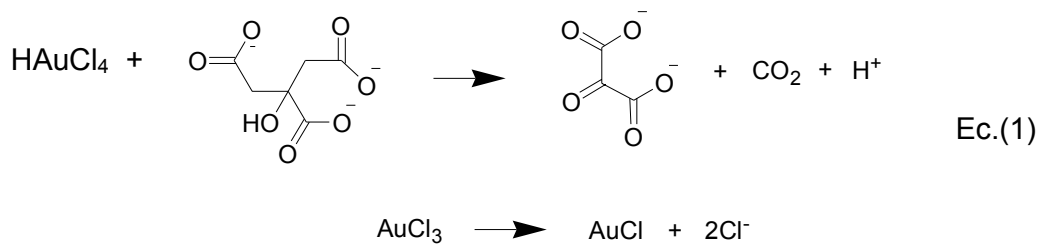
**Figura 2.1 Representación del sistema utilizado para recubrir el sustrato de vidrio con  $\text{TiO}_2$  por la técnica de dip-coating.**

#### **2.4 Síntesis de las Nanopartículas de Oro (Au) por reducción química por citrato.**

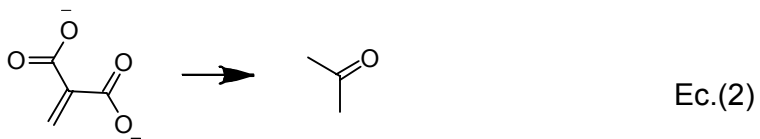
Para la síntesis de las nanopartículas de Au, se preparó una solución de  $\text{HAuCl}_4$  de 0.1 mM de concentración, de la cual se tomaron 25 mL y se vertieron en un vaso de precipitado de 50 mL Erlenmeyer y con ayuda de una plancha de calentamiento se llevó hasta ebullición la solución, en este momento se agregó rápidamente gota a gota 1 mL de citrato de sodio al 0.1%, la solución se tornó a un color rojo-vino [63], ver Figura 2.2, después se dejó ebullición por 5 minutos, la solución es retirada del calor y se dejó reposar a temperatura ambiente para que se enfriara. En la Figura 2.2 se muestra una fotografía de la solución de las nanopartículas de oro. El

proceso de síntesis de las nanopartículas de Au comienza con la hidrólisis del  $\text{HAuCl}_4$  y citrato de sodio, en las ecuaciones 1-4 se muestran las reacciones involucradas en el proceso de síntesis de las nanopartículas de Au [64].

a) Reacción redox entre el  $\text{HAuCl}_4$  y citrato de sodio



b) Descomposición del dicarboxilato acetato de sodio en acetona

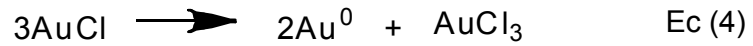


c) Reacción redox entre  $\text{AuCl}_3$  y acetona





d) Desproporción del AuCl por reducción a Au<sup>0</sup> y oxidación a Au<sup>3+</sup>

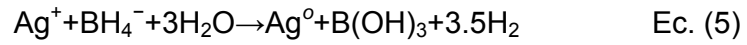


**Figura 2.2 Fotografía de la solución de las nanopartículas de oro**

## **2.5 Síntesis de las Nanopartículas de Plata (Ag)**

Para la síntesis de las nanopartículas de Ag, se preparó una mezcla de 20 mL de una solución de Nitrato de plata, (AgNO<sub>3</sub>) 0.001M de concentración con 40 mL de una solución de Citrato de sodio, (NaH<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O(COO)<sub>3</sub>) con una concentración de 0.001M, se agregaron 50 mL de agua destilada y por último se añadió poco a poco con agitación 3 mL de una solución de Boro hidruro de sodio 0.002M, la solución se tornó color amarillo [65], ver Figura

2.3. En la Ecuación (5) se muestra la reacción química que se lleva a cabo en el proceso de síntesis de las nanopartículas de Ag [65].

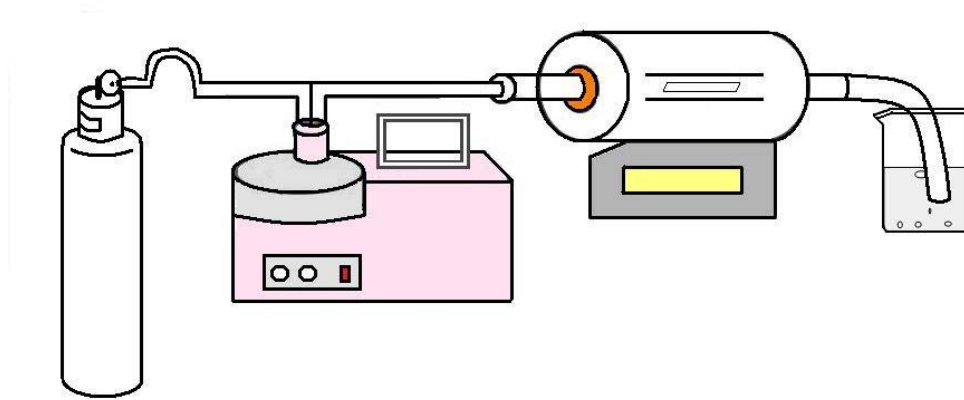


**Figura 2.3. Fotografía de la solución de nanopartículas de plata.**

### **2.6 Deposición de las nanopartículas sobre los sustratos de vidrio recubiertos con las películas de TiO<sub>2</sub>.**

La deposición de las nanopartículas sobre los sustratos de vidrio recubiertos con las películas de TiO<sub>2</sub>, se realizó por el método de rocío pirolítico, en donde un volumen conocido de la solución de las nanopartículas de Oro o Plata se colocaron en un humidificador y con ayuda del flujo de Nitrógeno un gas inerte a 1L/min para que actuara como gas acarreador de las

nanopartículas hasta la superficies de los sustratos de vidrio recubiertos con  $\text{TiO}_2$ , los cuales se colocaron dentro de un tubo de cuarzo de manera horizontal al flujo del gas, ahí se mantuvieron durante 30 minutos dentro del horno tubular con un calentamiento a  $450^\circ\text{C}$ . Posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente, ver Figura 2.4.

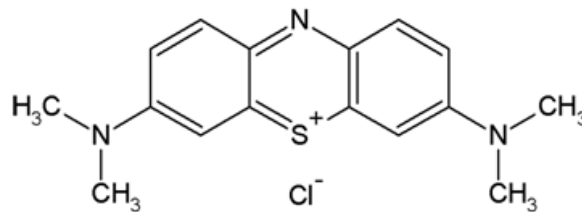


**Figura 2.4 Representación del sistema para la deposición de las nanopartículas sobre los sustratos recubiertos.**

### **2.7 Degradación del colorante Azul de Metileno (AM).**

La degradación del colorante Azul de Metileno,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ , se realizó, preparando una solución de  $1\text{mg/L}$ ,  $\text{pH } 7.4$ , de esta solución se tomaron  $10\text{ mL}$  y se vertieron en una caja petri de vidrio, después el sustrato se colocó dentro de la caja petri asegurándose que todo el volumen de la solución de AM lo cubra, dejándolo en contacto durante 30 minutos antes de empezar el proceso de degradación, este pequeño sistema se colocó dentro de una caja

la cual está constituida en la parte superior por una lámpara de UV-Vis de 365 nm, de 60 W, la distancia entre el sustrato y la lámpara fue de 8 cm, después que ya pasaron los 30 minutos de estar en contacto el sustrato recubierto con la solución de AM se encendió la lámpara y se monitoreó la variación de la concentración de AM en un Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 12, a 665 nm por 240 minutos. Este mismo procedimiento se realizó para los sustratos recubiertos solo con TiO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub> y Ag-TiO<sub>2</sub>. En la Figura 2.5 se muestra la estructura química del colorante azul de metileno.



**Figura 2.5 Estructura química del Azul de Metileno**

## **2.8 Técnicas de Caracterización**

### **2.8.1 Microscopía óptica.**

Las películas obtenidas sobre los sustratos a pH de 3 y 6 se analizaron para conocer su estabilidad de adhesión y homogeneidad sobre el sustrato de vidrio utilizando un equipo de microscopía óptica Olympus BX60.

### **2.8.2 Análisis de Difracción de Rayos X.**

Los sustratos recubiertos con las películas de  $\text{TiO}_2$  con y sin las nanopartículas de Oro ó Plata, se analizaron por Difracción de Rayos X en polvos, se colocó la muestra en un equipo Rigaku D. Max 2000, con Cu-K $\alpha$  5.14 Å<sup>0</sup>.

### **2.8.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución.**

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido de alta resolución de las sustratos de vidrio recubiertos con  $\text{TiO}_2$ , Au- $\text{TiO}_2$ , Ag- $\text{TiO}_2$ . La microscopía electrónica de barrido de alta resolución, nos permite obtener una imagen de alta calidad de la morfología y distribución de la muestra. Estos análisis se realizaron en un equipo marca *Hitachi S-5500 Scanning Electron Microscopy*.

### **2.8.4 Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica.**

Las nanoestructuras sintetizadas de Au- $\text{TiO}_2$  y Ag- $\text{TiO}_2$  se analizaron por Microscopía de Fuerza Atómica, para registrar continuamente la topografía

de la muestra mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200  $\mu\text{m}$ . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la visualización de muestras a dimensiones nanométricas ( $1 \times 10^{-9} \text{m} = 1 \text{nm}$ ), esto con el fin de determinar una imagen topográfica de las nanoestructuras y su distribución del tamaño de las nanopartículas de Oro y Plata sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo de AFM Multimode de Veeco Inc.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la investigación así como su correspondiente discusión.

#### 3.1 Aspecto físico de las películas de TiO<sub>2</sub>

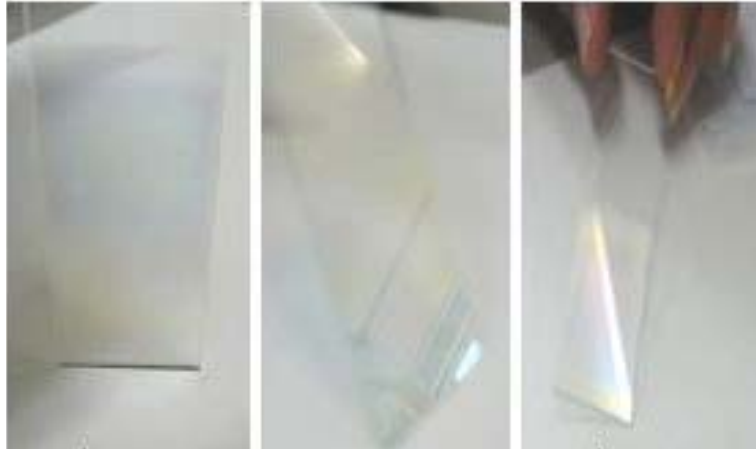
Después de realizar la deposición de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos de vidrio de acuerdo a lo planteado en el capítulo 2 sección 2.2., se realizaron análisis de la superficie de los sustratos recubiertos con la solución de TiO<sub>2</sub> sintetizado a un pH 6. Al recubrir el sustrato de vidrio y posteriormente calcinarlo a 450°C, se observó que la adherencia de la película sobre el sustrato de vidrio es muy irregular, por lo que la solución de TiO<sub>2</sub> se ajustó a pH 3 utilizando ácido acético, dando como resultado una buena adherencia de la película sobre el sustrato. La causa de este comportamiento es que al llevar a cabo la hidrólisis del alcóxido de Titanio a pH ácidos se obtienen cadenas lineales principalmente o ligeramente ramificadas, debido a que en estas condiciones de acidez se evita que precipiten los precursores [66]; por otro lado las condiciones catalizadas por bases forman *clusters* altamente ramificados aumentando la viscosidad del

sol lo cual no favorece la adherencia de las películas. La apariencia de las películas presentó una gran diferencia al modificar el pH de síntesis. En la Figura 3.1 se observa que la película de  $\text{TiO}_2$  obtenida a un pH 6 se desprende fácilmente con cualquier tipo de fricción, a diferencia del comportamiento mostrado por la película preparada a pH 3, la cual presenta buena adherencia en la superficie del sustrato como resultado de la adecuada formación de la película durante la calcinación [66], ver Figura 3.2



**Figura 3.1 Fotografía de la película de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a pH 6.**





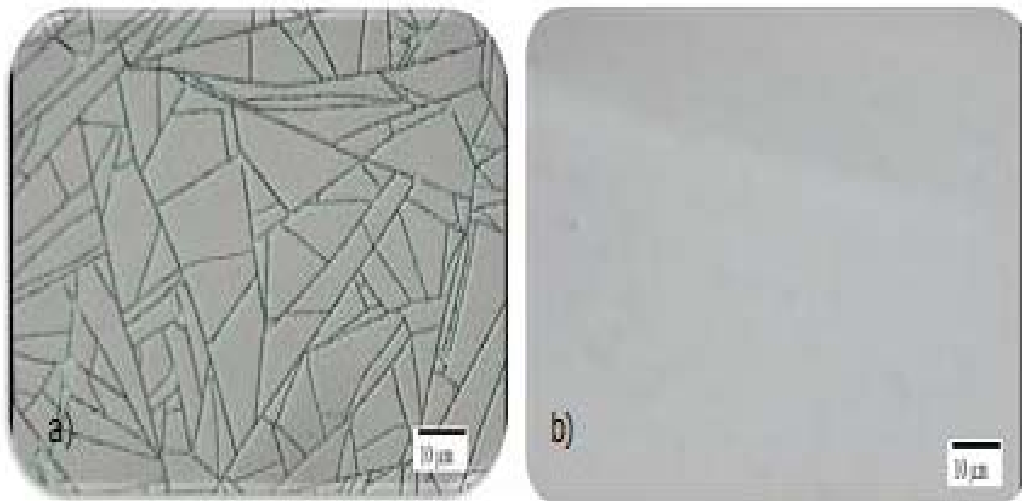
**Figura 3.2 Fotografía de la película de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a pH 3.**

### **3.2 Microscopía Óptica de las películas de $\text{TiO}_2$**

Después de realizarse un estudio del aspecto físico de las películas, se llevaron al microscopio óptico para observar la superficie de los sustratos preparados a distintos valores de pH. En la Figura 3.3 a) se presenta una micrografía de la película a pH 6, donde se observa la formación de una gran cantidad de fracturas sobre la superficie, dando como resultado el desprendimiento de la película debido a la pobre adherencia sobre el sustrato en las condiciones empleadas para la formación del recubrimiento. En la Figura 3.3 b) se presenta una micrografía de un sustrato preparado a pH 3, en éste se observa una superficie homogénea, libre de grietas y con

buena adhesión como resultado del efecto estabilizante del ácido acético sobre el recubrimiento [67]. Además, se realizaron pruebas de adhesión siguiendo la norma ASTM D3359-09e2 [68].

Estos resultados arrojaron que al aplicar cinta adhesiva sobre el sustrato recubierto con la película de  $\text{TiO}_2$  y desprenderla de forma rápida, ésta se mantiene adherida al sustrato sin presentar ninguna alteración.



**Figura 3.3 a) película de  $\text{TiO}_2$  a pH 6 y b) película de  $\text{TiO}_2$  a pH 3**

### **3.3 Caracterización de Nanopartículas de Au y Ag**

#### **3.3.1 Espectroscopía UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.**

Después de realizar la síntesis de nanopartículas de oro y plata de acuerdo a la metodología experimental planteada en el capítulo II sección 2.4 y 2.5 respectivamente, se llevaron a cabo análisis de las soluciones de las nanopartículas de oro y plata por espectroscopia UV-Vis; con la finalidad de determinar la banda del plasmón superficial. Ésta se identificó como una banda de absorción amplia, comúnmente alrededor de los 410 nm para nanopartículas de Ag [65] y de 520 nm para nanopartículas de Au [69]. Los espectros resultantes para las nanopartículas de oro se muestran en la Figura 3.4 y para las nanopartículas de plata en la Figura 3.5. En estos espectros se denotan las longitudes de onda de absorbancia máxima características para la banda del plasmón superficial para estos metales, como se ha reportado en investigaciones anteriores sobre estas nanopartículas, lo cual confirma la presencia de las nanopartículas metálicas [65, 69]. Además, la forma de las bandas de absorción mostradas indica la obtención de nanopartículas de tamaño uniforme, ya que el ensanchamiento de las señales de estos espectros es un efecto relacionado directamente con la disminución en el tamaño de las nanopartículas en disolución, además de indicar la presencia de partículas de hasta 100 nm de tamaño, ya que en partículas más grandes no es posible apreciar la

banda correspondiente al plasmón superficial, debido al acumulamiento de las nanopartículas en aglomerados, la intensidad de la banda del plasmón superficial se ve reducida, ya que es visible solamente cuando están presentes nanopartículas de tamaño más pequeño [70].

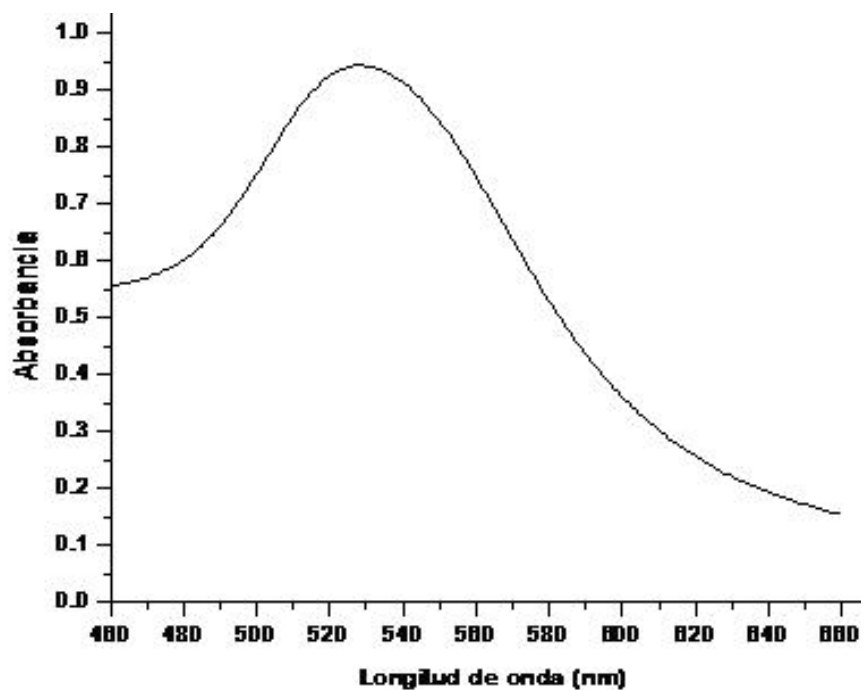
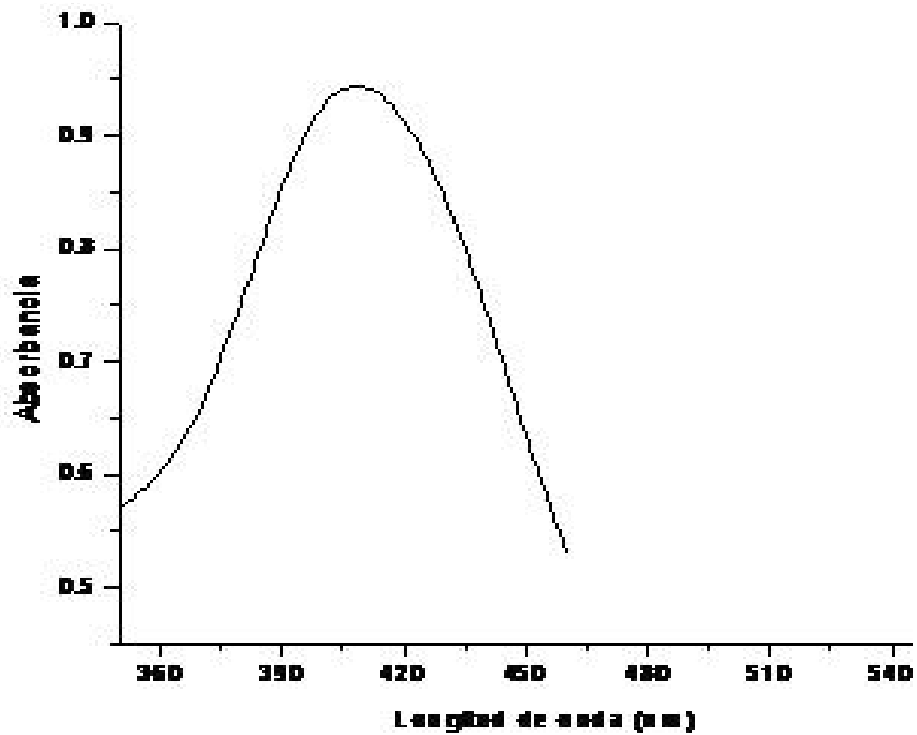


Figura 3.4 Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro.

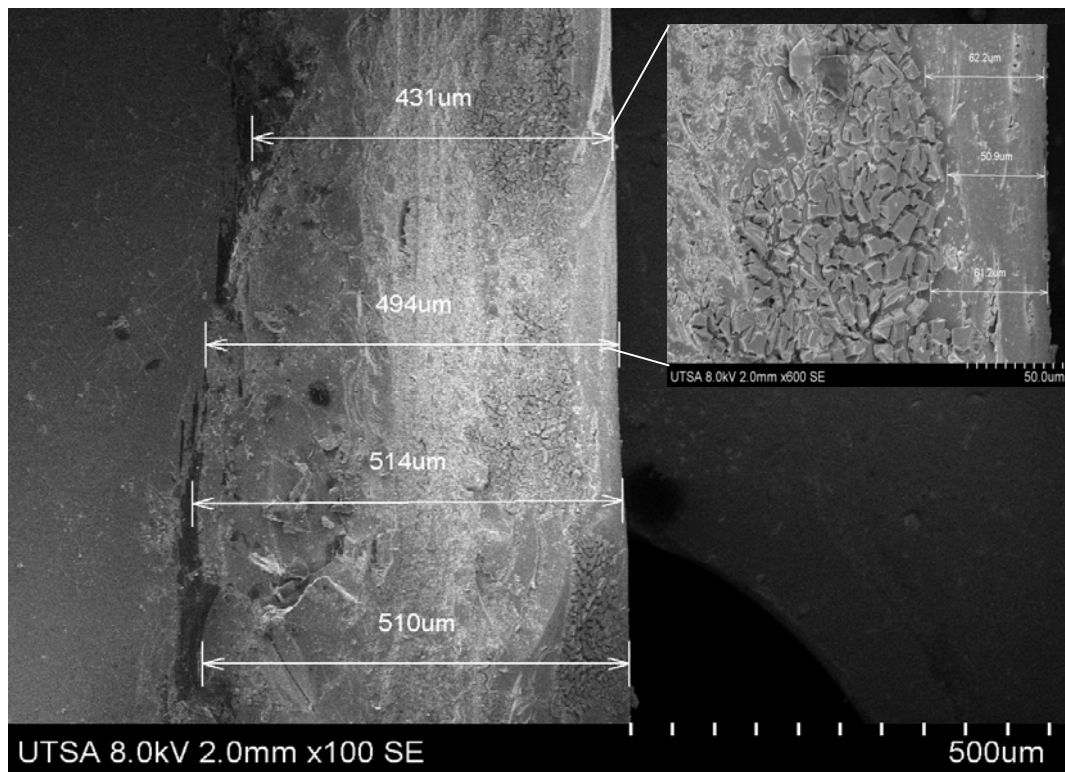


**Figura 3.5 Espectro UV-Vis de las nanopartículas de plata.**

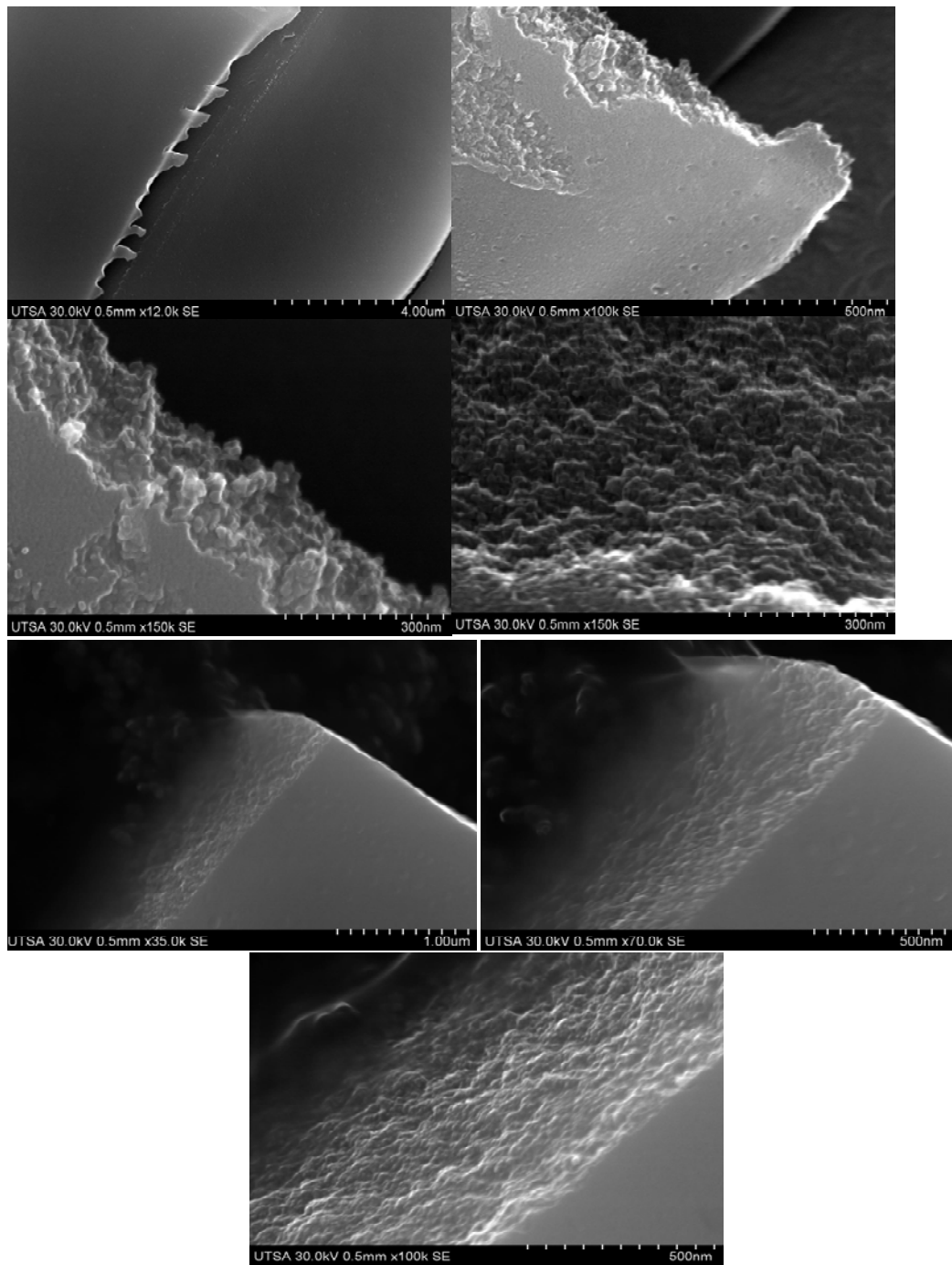
### **3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución de la síntesis de nanopartículas de Au y Ag.**

En la Figura 3.6 se muestra la microscopía para la película de TiO<sub>2</sub>, de la cual se determinó que el espesor promedio fue de 5.5 μm. En el recuadro se presenta un acercamiento del espesor de la película de TiO<sub>2</sub>. Para realizar la captura de la imagen del espesor de la película, el sustrato fue colocado en un aditamento especial para poder observar la muestra en forma de canto. En la Figura 3.7 se presenta un grupo de micrografías que corresponden a la superficie de la película de TiO<sub>2</sub>, donde se observó que es

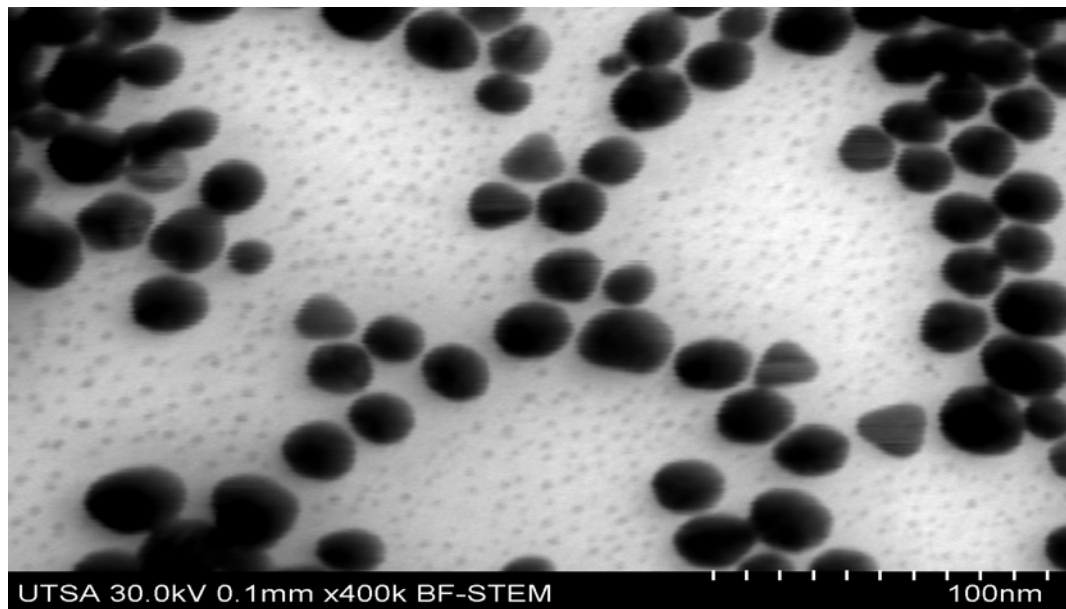
homogénea y se encuentra libre de fracturas, así como también se logró encontrar un área donde se aprecia claramente el contraste entre el espesor, la sinterización y la superficie de la película del  $\text{TiO}_2$ . En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran las micrografías a diferentes magnificaciones a) 100 nm, b) 200 nm, c) 400 nm y d) 500 nm para cada una de la síntesis de las nanopartículas. Se observa que el tamaño de las nanopartículas está en un intervalo de 15 a 25 nm con una distribución y morfología homogénea.



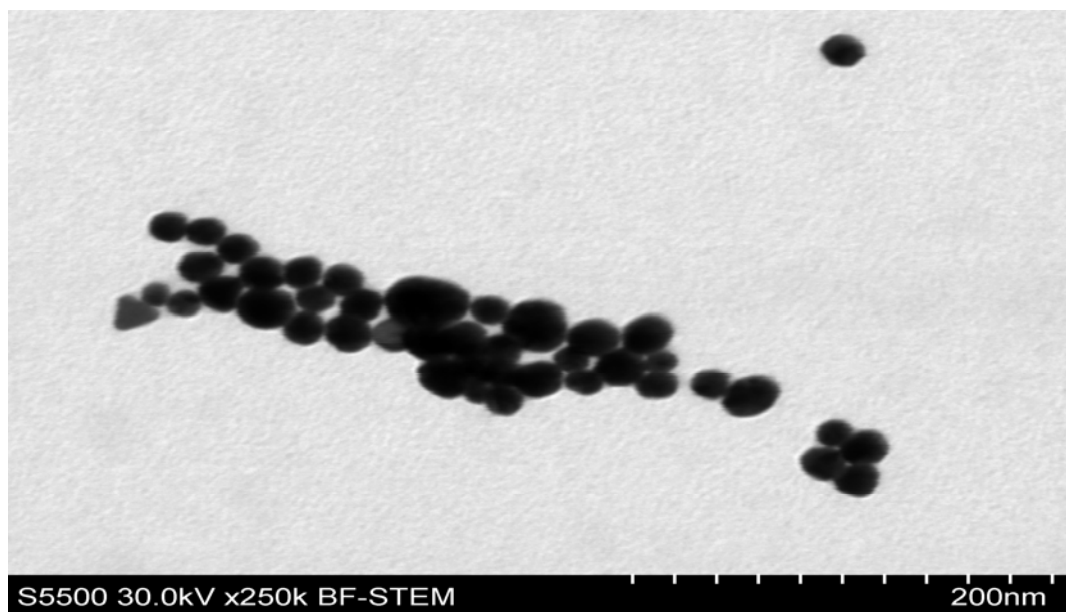
**Figura 3.6 Micrografía electrónica de barrido del espesor de la película de  $\text{TiO}_2$ .**



**Figura 3.7 Grupo de Micrografías electrónicas de barrido del espesor y superficie de la película de TiO<sub>2</sub>.**

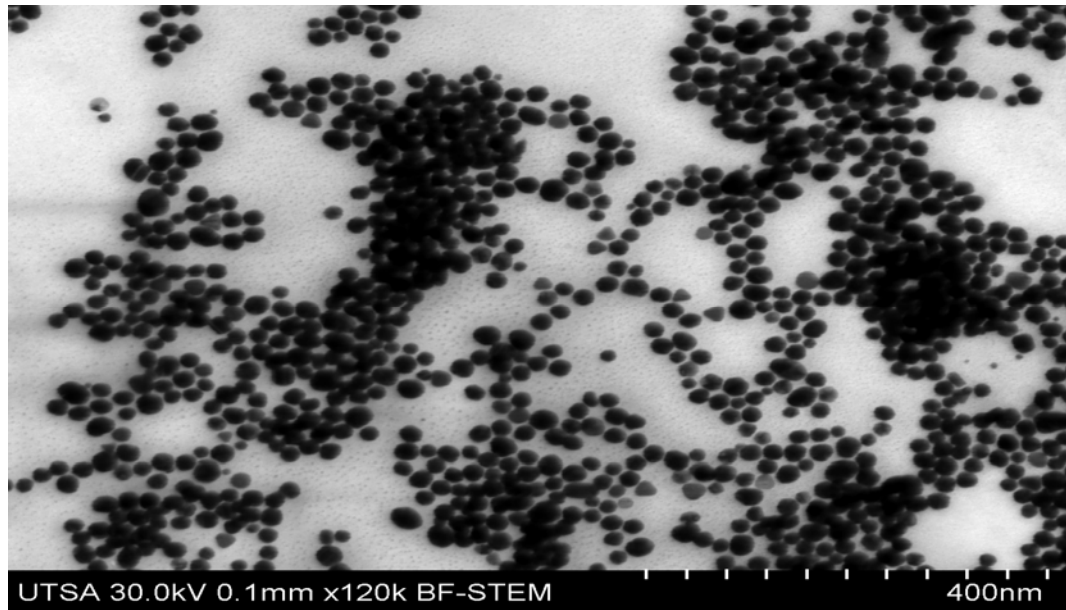


**Figura 3.8 a) Micrografía de las nanopartículas de Oro a una magnificación de 100 nm.**

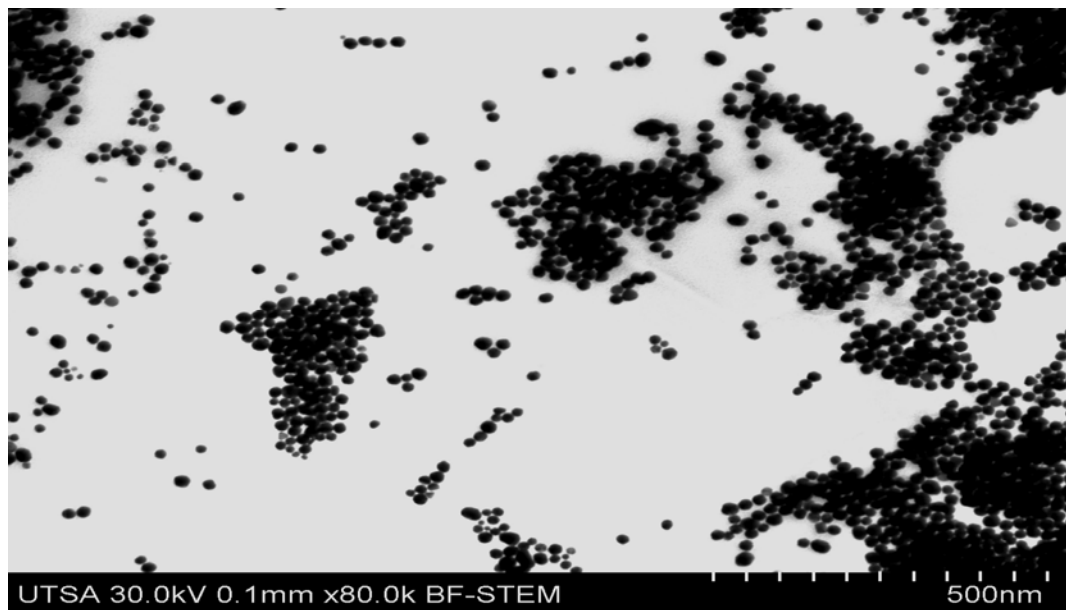


**Figura 3.8 b) Micrografía de las nanopartículas de oro a una magnificación de 200 nm.**





**Figura 3.8 c) Micrografía de las nanopartículas de oro a una magnificación de 400 nm.**



**Figura 3.8 d) Micrografía de las nanopartículas de oro a una magnificación de 500 nm.**

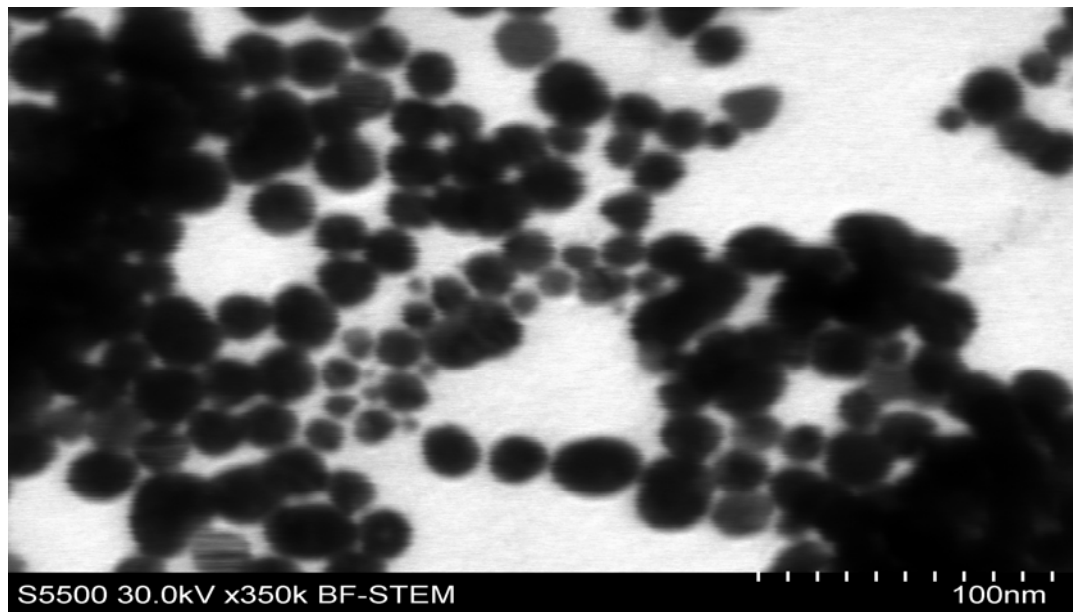


Figura 3.9 a) Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 100 nm.

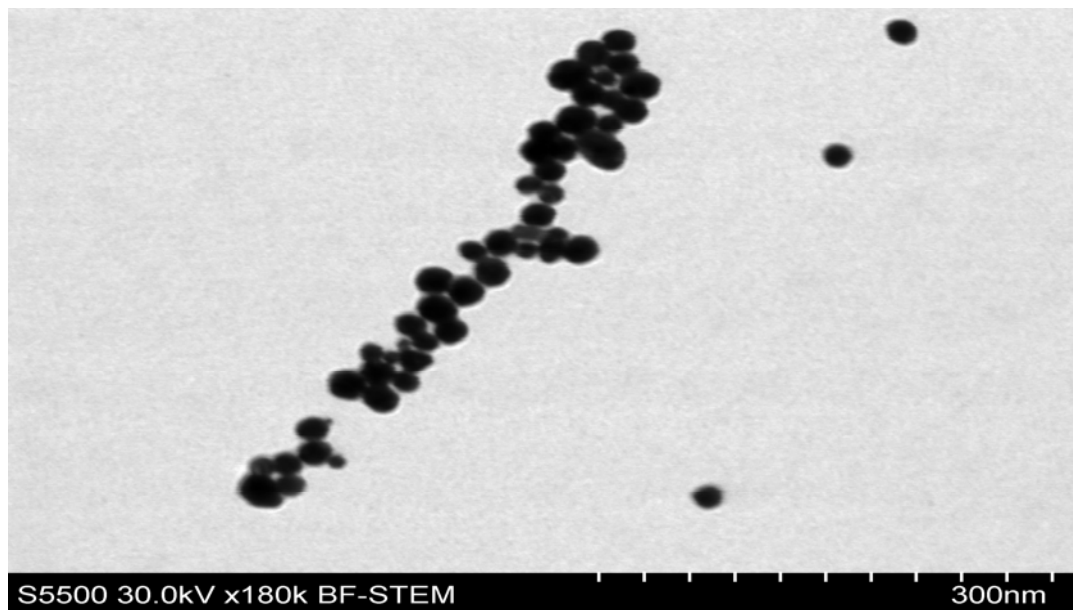


Figura 3.9 b) Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 300 nm.

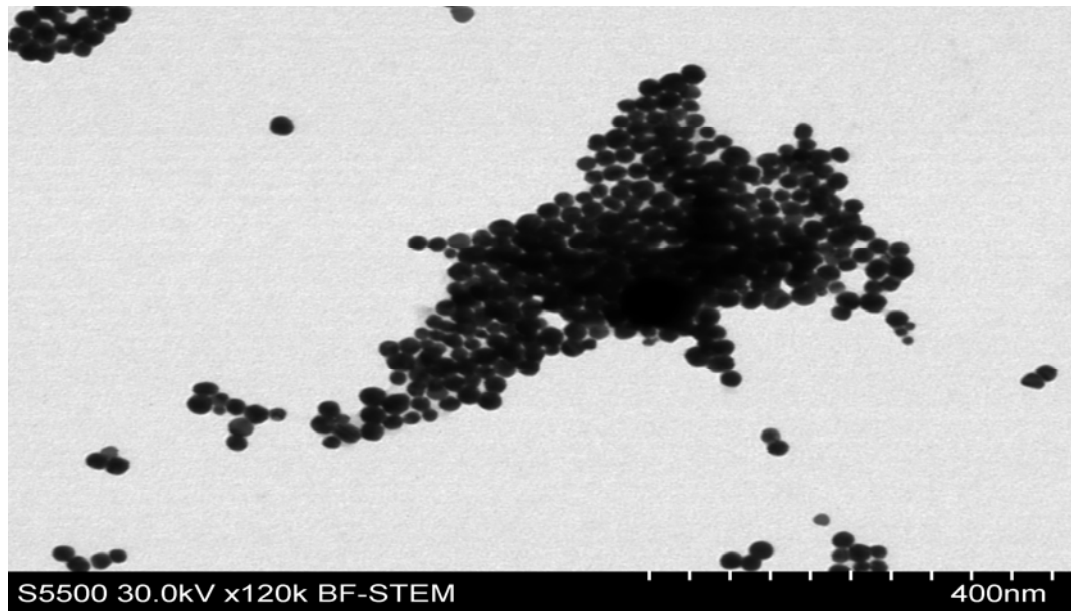


Figura 3.9 c) Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 400 nm.

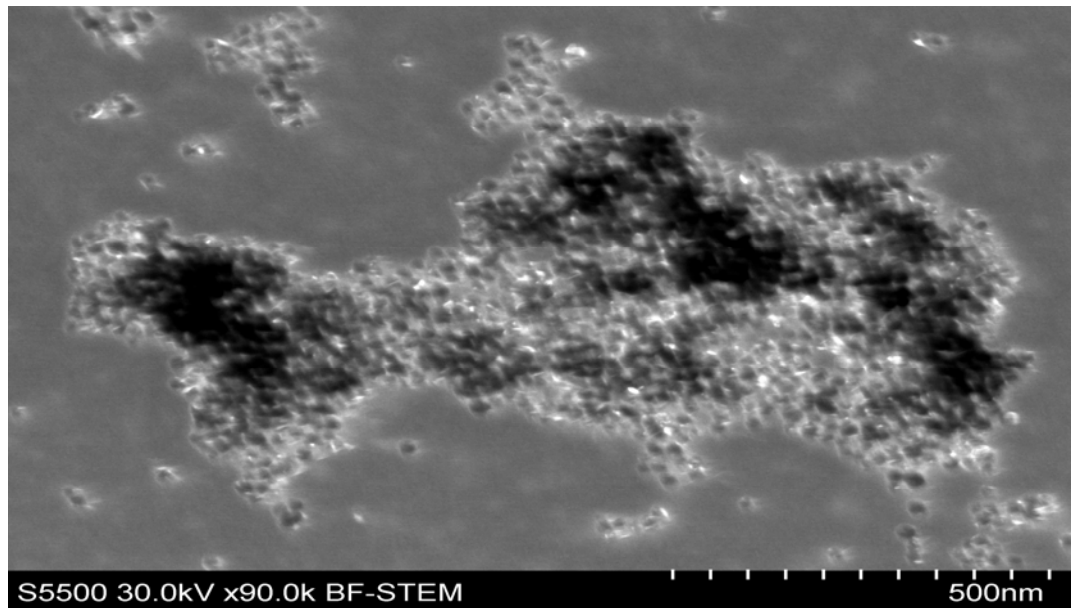
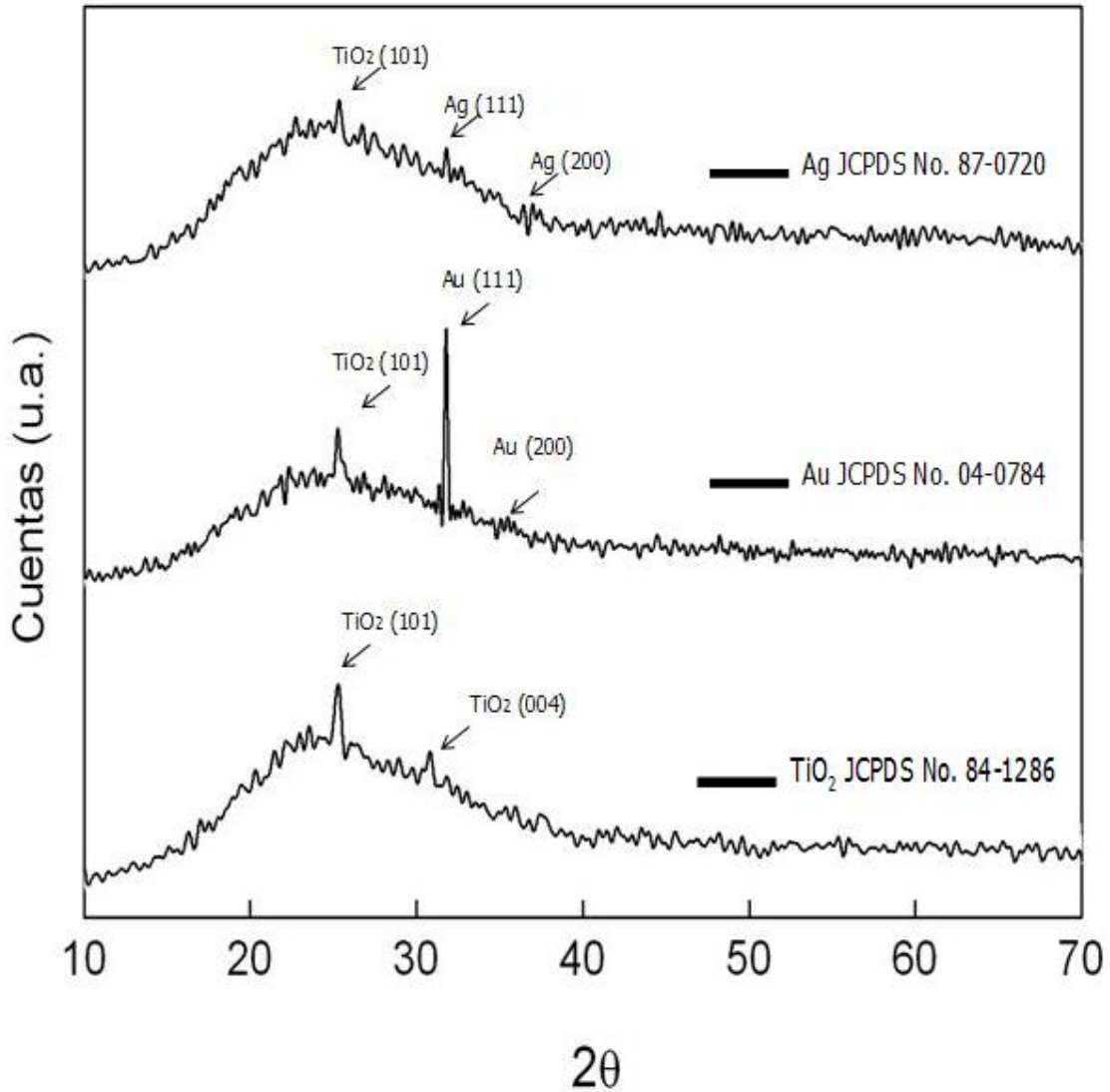


Figura 3.9 d) Micrografía de las nanopartículas de plata a una magnificación de 500 nm.

### **3.4 Caracterización de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub>**

#### **3.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

En la Figura 3.10 se muestran los espectros de difracción de Rayos X obtenidos para los sustratos recubiertos con TiO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub>, llevados a cabo mediante el proceso de deposición descrito en el capítulo II, sección 2.6. En éstos se observan las reflexiones características del TiO<sub>2</sub>, y de las nanoestructuras de Au y Ag. Estos resultados son corroborados con la base de datos de difractogramas JCPDS No. 84-1286 para TiO<sub>2</sub> [71], JCPDS No. 04-0784 para oro [72] y JCPDS 87-0720 para plata [73].



**Figura 3.10 Espectro de Difracción de Rayos-X para TiO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub> y Ag-TiO<sub>2</sub>.**

De acuerdo a los espectros de DRX es posible determinar la formación de TiO<sub>2</sub> y sólo la deposición de Au o Ag según el tipo de muestra, lo cual permite concluir la generación de 2 fases en las películas preparadas.

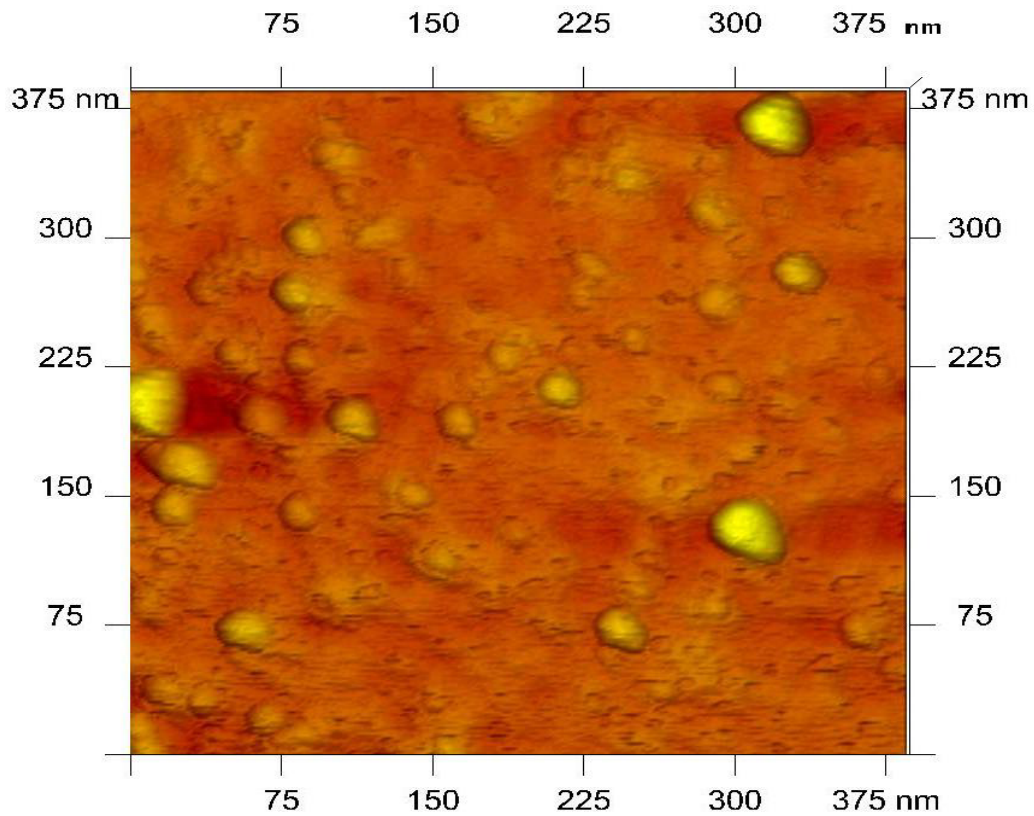
### 3.5 Microscopía de Fuerza Atómica de las películas delgadas

Con el propósito de analizar con mayor resolución las muestras de las nanoestructuras de Ag-TiO<sub>2</sub> y Au-TiO<sub>2</sub> se realizaron análisis por Microscopía de Fuerza Atómica. En la Figura 3.11 se muestra una imagen donde se observan las nanoestructuras de los sustratos preparados de Au-TiO<sub>2</sub>. En ésta es posible apreciar partículas que están en el orden de 15 a 25 nm con morfología esférica. En esta imagen se denota claramente la nanoestructura de Au-TiO<sub>2</sub> donde las nanopartículas de oro se encuentran sobre la matriz superficial de la película de TiO<sub>2</sub>, con una morfología y distribución características en la superficie del sustrato, formando aglomerados [34].

En la superficie del TiO<sub>2</sub>, la redistribución de carga a lo largo de los ejes de los enlaces Au-O, indicando que los enlaces Au-O contribuyen a la estabilidad del cúmulo. La carga de electrones se transfiere a los átomos superficiales de O, mientras tanto el cúmulo se vuelve catiónico. Esto significa que el enlace del cúmulo en la superficie del TiO<sub>2</sub> es catiónico (la diferencia de electronegatividad entre el Au y O es mayor que entre la Ag y el O, permitiendo un mayor carácter iónico en su enlace). Los cúmulos de Au se estabilizan vía enlaces Au-O-Ti.

La presencia de vacantes de oxígeno (imperfecciones) en la superficie del TiO<sub>2</sub> no contribuye a estabilizar una distribución uniforme de las partículas,

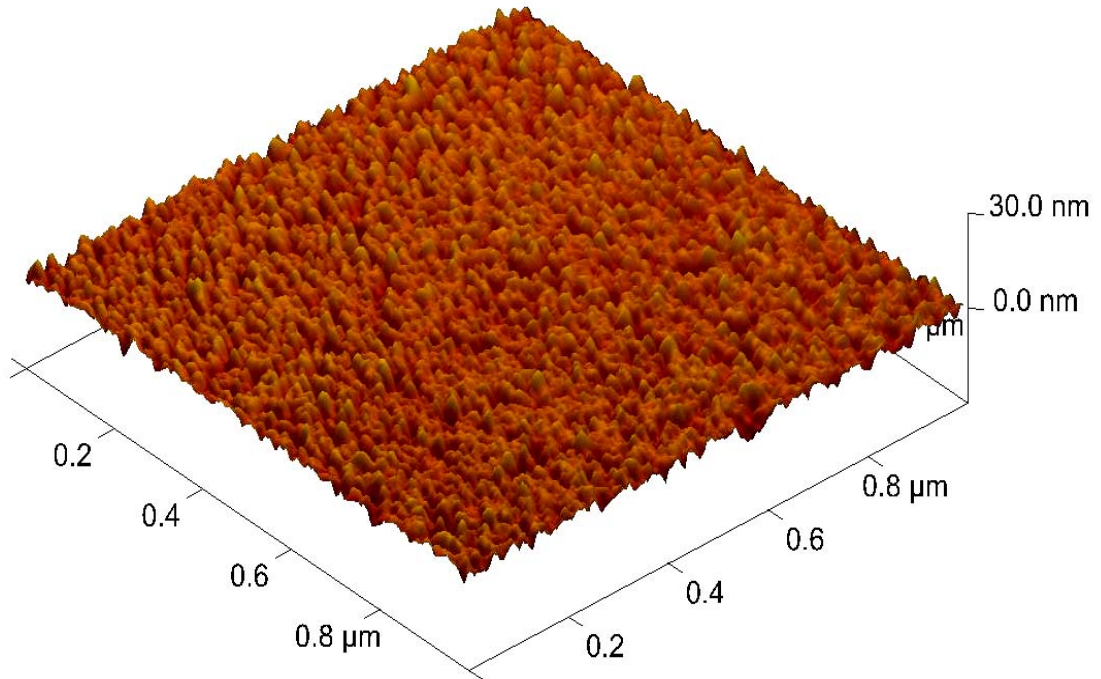
es decir, cuando hay huecos e imperfecciones se favorece la formación de cúmulos sobre partículas de menor tamaño distribuidas uniformemente [74].



**Figura 3.11 Micrografía de Fuerza Atómica de la nanoestructura Au-TiO<sub>2</sub>.**

La Figura 3.12 muestra una imagen para la nanoestructura Ag-TiO<sub>2</sub>. En ésta es posible apreciar partículas que están en el orden de 15 a 25 nm con una distribución y morfología uniforme. En dicha figura la nanoestructura de Ag-TiO<sub>2</sub> es observable, en donde las nanopartículas de plata están presentes

sobre la matriz de la película de  $\text{TiO}_2$  de manera uniforme y característica sin aglomeraciones [34].



**Figura 3.12 Micrografía de Fuerza Atómica de la nanoestructura Ag- $\text{TiO}_2$ .**

### **3.6 Pruebas de Degradación Fotocatalítica**

En la Figura 3.15 se presentan las curvas obtenidas de los experimentos de degradación de azul de metileno. Para estos experimentos se tomaron muestras de la solución cada 30 minutos durante un tiempo total de 240 minutos.



La degradación del colorante azul de metileno se realizó, en primera instancia, solamente con las películas de TiO<sub>2</sub> con diferentes números de capas, observando que el sustrato con 15 capas de TiO<sub>2</sub> presenta un mayor porcentaje de degradación. En la Tabla I se muestran los porcentajes de degradación del azul de metileno para todos los sustratos recubiertos. En las películas delgadas, la actividad fotocatalítica oxidativa reside en los huecos positivos (h<sup>+</sup>) presentes en la superficie y, por lo tanto, la conducción de electrones en un material de gran masa es necesaria para prevenir la recombinación de las cargas electrogeneradas. Por lo que para las películas de TiO<sub>2</sub> puro, la eficiencia en la degradación se incrementó con el grosor de la película.

**Tabla I Resumen de las degradaciones del azul de metileno con diferente número de capas de TiO<sub>2</sub>.**

<b>Número de Capas</b>	<b>% Deg AM</b>	<b>Tiempo Deg.</b>
1	73	240 min
5	59	240 min
10	63	240 min
15	88	240 min
20	64	240 min

Esto se puede explicar, con lo anteriormente descrito, asumiendo que en un recubrimiento más grueso los electrones viajan una mayor distancia antes de regresar a la superficie del semiconductor, haciendo que el proceso de recombinación sea más lento, implicando una mayor eficiencia fotocatalítica, debido a una mayor densidad de  $h^+$  en la superficie ver Figura 3.13.

En los casos donde las capas son muy delgadas, este efecto de recombinación es mayor y más rápido, dando una eficiencia fotocatalítica menor. Sin embargo, en recubrimientos demasiados gruesos, pueden ocurrir otros efectos que reducen la actividad [75]. Por lo tanto, el efecto del número de capas depositadas es proporcional a la eficiencia fotocatalítica, sin excederse del óptimo, ya que a mayor número de capas hay una mayor opacidad y menor eficiencia fotocatalítica, fenómeno observado cuando se depositaron 20 capas, ya que en este caso se disminuyó la actividad con respecto al experimento con 15 capas.

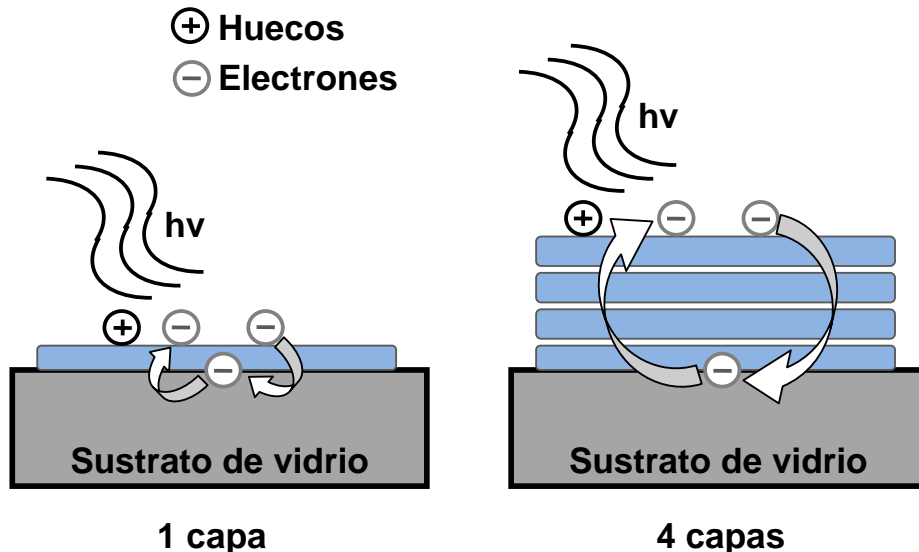


Figura 3.13. Representación del proceso de recombinación con el incremento en el número de capas de la película de  $TiO_2$ .

De acuerdo al mejor resultado del porcentaje de degradación de azul de metileno por la película de  $\text{TiO}_2$  con 15 capas, y dado que éste es el recubrimiento que cumple con la dispersión de los electrones para evitar una recombinación rápida y así mejorar la eficiencia fotocatalítica, se eligió este sustrato para realizar posteriormente la deposición de las nanopartículas de oro y plata sobre el mismo.

Posteriormente, en los sustratos preparados con nanopartículas de Au y Ag se llevó a cabo la degradación bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para el  $\text{TiO}_2$ . En la Tabla II se muestra el porcentaje de degradación con las nanoestructuras de los metales nobles y el semiconductor.

**Tabla II. Resumen de las degradaciones del azul de metileno con 15 capas de  $\text{TiO}_2$  y las nanopartículas de oro y plata.**

<b>Tipo de muestra</b>	<b>% Deg AM</b>	<b>Tiempo Deg.</b>
Au- $\text{TiO}_2$	89	120 min
Ag- $\text{TiO}_2$	69	120 min
Ag-Au- $\text{TiO}_2$	65.4	240 min
Au-Ag- $\text{TiO}_2$	60.2	240 min

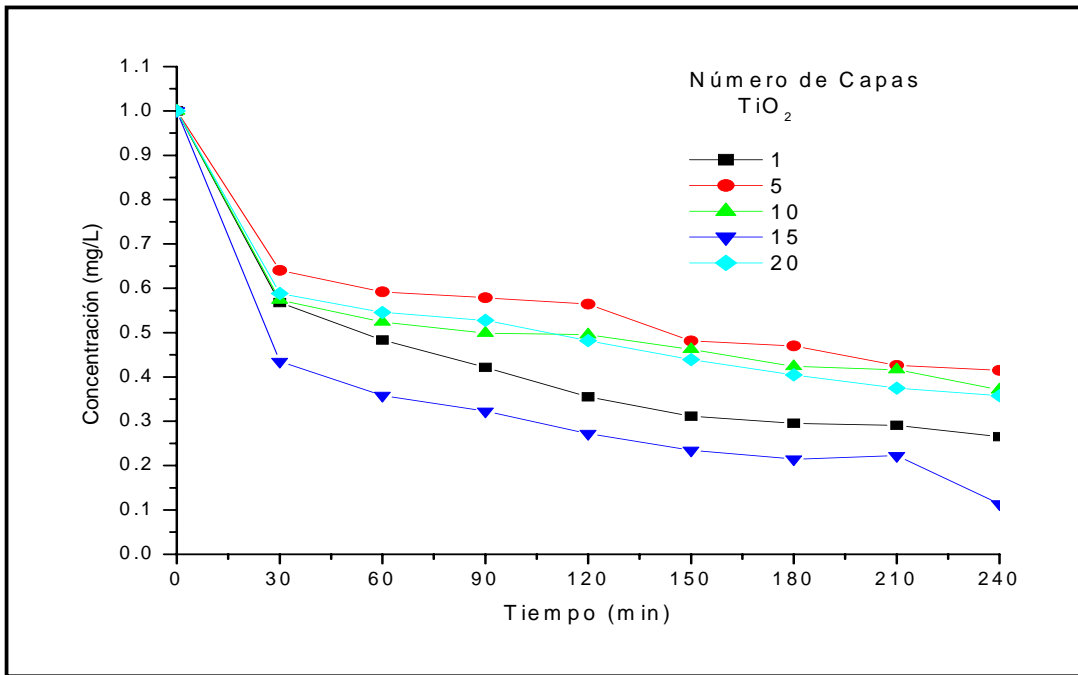
En la Figura 3.14 se muestra las curvas de degradación del azul de metileno con diferente número de capas de  $\text{TiO}_2$  y en la Figura 3.15 se muestran las

curvas de degradación de azul de metileno con las nanopartículas de oro y plata. En estos experimentos de degradación se hicieron pruebas con dos tipos de sustratos más. En los cuales en primer instancia se colocan las nanopartículas de oro y después las de plata, (Au-Ag-TiO<sub>2</sub>) y viceversa (Ag-Au-TiO<sub>2</sub>), resultando un mayor porcentaje de degradación de azul de metileno con el sustrato Au-TiO<sub>2</sub>, con un porcentaje de 88% en un tiempo reducido a la mitad del mostrado para el sustrato de TiO<sub>2</sub>. Esto es debido a que los centros metálicos en la superficie del semiconductor mejoran la separación de las cargas electrón-hueco [76]. En el caso de las nanopartículas de oro la captura de electrones es más eficiente y por lo tanto retrasa la recombinación de las cargas fotogeneradas, dando así el mayor rendimiento en cuanto a películas delgadas modificadas con nanopartículas metálicas. Es importante notar que cuando se combina la inclusión de átomos metálicos con un recubrimiento más grueso, se incrementa la actividad fotocatalítica, reduciendo la velocidad de la recombinación, lo cual es un efecto sinérgico para incrementar la actividad fotocatalítica, favoreciendo el uso de películas de gran número de capas de espesor sobre las de menor número de capas. Se debe mencionar que la presencia de las nanopartículas en recubrimientos más gruesos reduce la absorción de luz por el semiconductor, con la consecuencia de que la actividad catalítica se reduce.

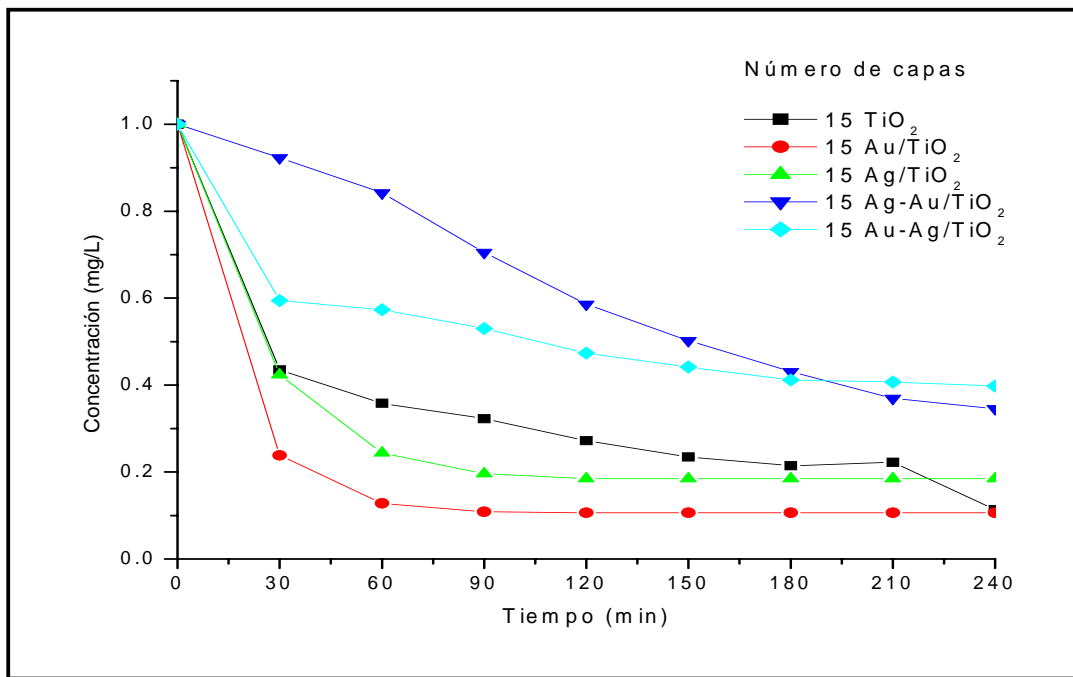
Ahora bien la presencia de las nanopartículas metálicas ayuda a la captura de cargas negativas fotogeneradas, evitando la recombinación con h<sup>+</sup> y aumentando la eficiencia fotocatalítica como se mencionó anteriormente.

Además las diferentes medidas en las actividades fotocatalíticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  que contienen nanopartículas metálicas como el Au y Ag, puede ser explicado como el efecto de la diferencia en las funciones de trabajo entre el metal y el semiconductor. Generalmente cuando dos materiales con diferente función de trabajo al estar en contacto uno con el otro se forma la barrera de Schottky donde los electrones se transfieren del metal con baja función de trabajo hacia el de alta función de trabajo. Los valores de las funciones de trabajo para Au (5.1 eV), Ag (4.2 eV),  $\text{TiO}_2$  (3.9eV). Cuando las nanoestructuras son irradiadas con luz, los electrones son atrapados por el metal mostrando que la nanoestructura Au/ $\text{TiO}_2$  más eficaz debido a la función de trabajo más grande de Au en comparación con Ag [34].

Aún así, existe un valor óptimo en el grosor del recubrimiento, en donde el balance se encuentra entre la captura de electrones fotogenerados, que incrementa la fotoactividad, y la opacidad debida a las nanopartículas de los metales, que disminuye la fotoactividad [33]. Cabe mencionar que en el caso de las películas en donde se promueve el depósito de nanopartículas combinadas (Au-Ag- $\text{TiO}_2$  y Ag-Au- $\text{TiO}_2$ ), puede ser más importante el efecto de la sensibilización por parte del colorante a degradar que la separación de las cargas fotogeneradas, debido a la formación de enlaces Au-S y Ag-S con el azufre presente en la molécula de azul de metileno, envenenando así al semiconductor y disminuyendo la actividad fotocatalítica del mismo [32].



**Figura 3.14** Curvas de degradación del azul de metileno con los sustratos recubiertos con diferentes números de capas de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.15** Curvas de degradación del azul de metileno con los sustratos recubiertos con diferentes números de capas de TiO<sub>2</sub> y con las nanopartículas de oro y plata.

Las gráficas de logaritmo natural de  $C_0/C$  contra tiempo, indican que la reacción de degradación de azul de metileno sigue una cinética de primer orden como se muestra en la Figura 3.16. [34,77].

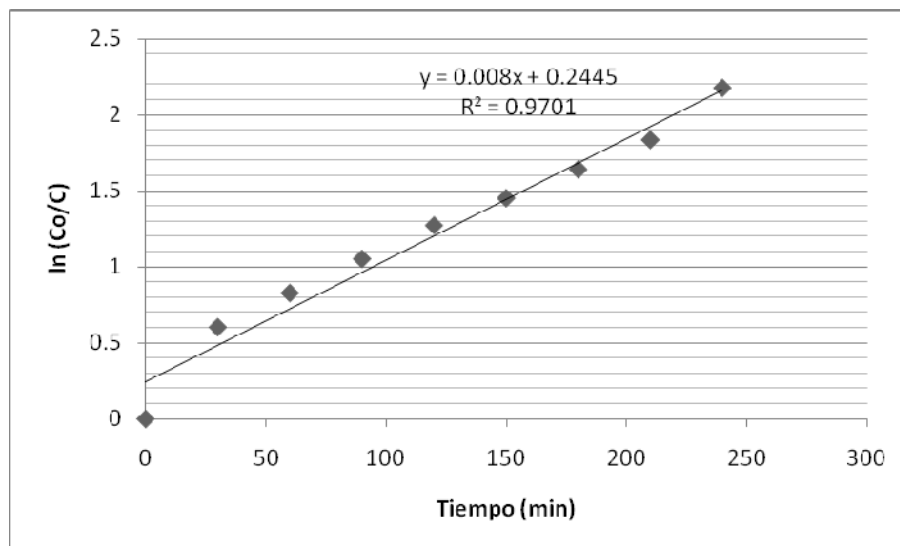
La ecuación cinética integrada está representada por:

$$\ln (C_0/C) = -kt \quad (\text{Ec.10})$$

De esta manera al graficar el  $\ln (C_0/C)$  contra tiempo obtenemos una línea recta, a la cual se aplica la regresión lineal correspondiente y el valor obtenido de la pendiente representa la constante de velocidad de reacción, mientras que el tiempo de vida media, está dado por:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (\text{Ec.11})$$

A partir de éstas ecuaciones se calcularon los parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno (constante de velocidad,  $k$ , y el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ ,) que se muestran en la Tabla III.



**Figura 3.16 Gráfica  $\ln(\text{Co/C})$  vs Tiempo (min) de 15 Capas  $\text{TiO}_2$ .**

**Tabla III. Cinética de degradación del azul de metileno con  $\text{TiO}_2$ , Au- $\text{TiO}_2$ , Ag- $\text{TiO}_2$ .**

Capas $\text{TiO}_2$	% Degradación	K ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
1	73	$4.78 \times 10^{-3}$	145
5	59	$2.99 \times 10^{-3}$	231.8
10	63	$3.02 \times 10^{-3}$	229.5
15	88	$8.0 \times 10^{-3}$	86.64
20	64	$3.47 \times 10^{-3}$	199.7
15-Au	89	$6.53 \times 10^{-3}$	106.14
15-Ag	69	$3.4 \times 10^{-3}$	203.85

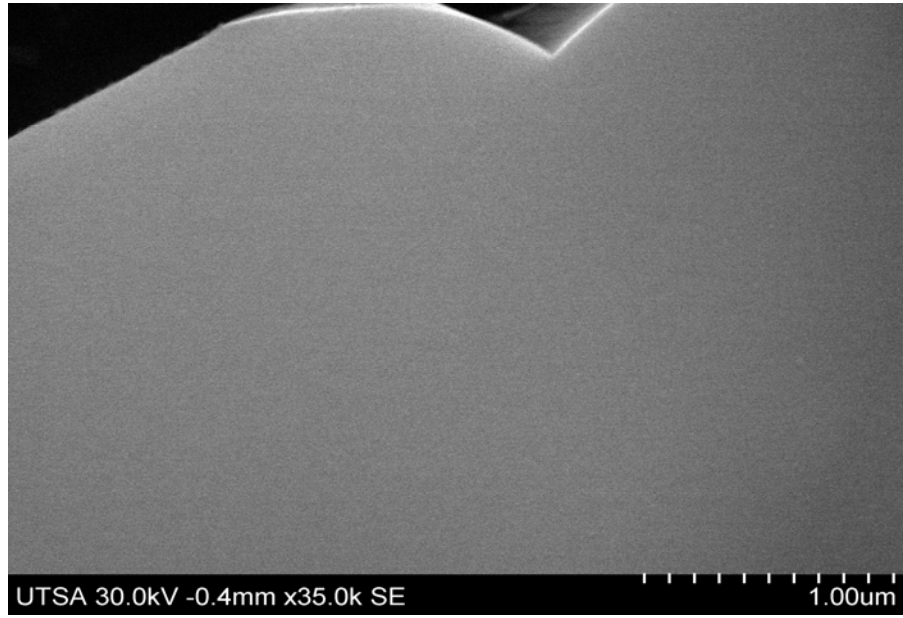
De estos resultados podemos confirmar que el sustrato con 15 Capas de  $\text{TiO}_2$ , presenta la mejor actividad fotocatalítica en la degradación del AM



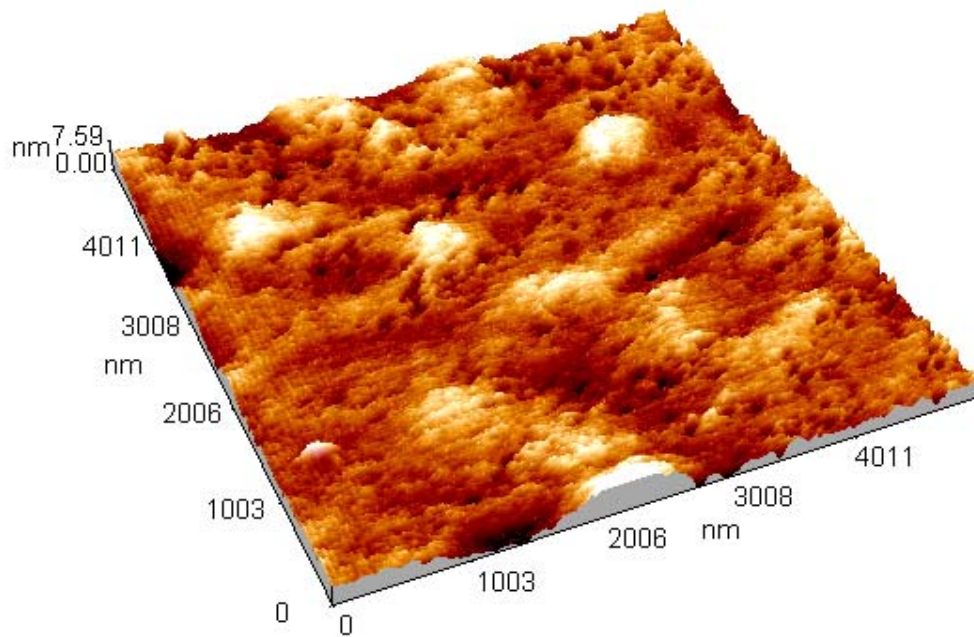
indicado por los valores de  $k$  y  $t_{1/2}$  de la degradación de azul de metileno (mayor constante de velocidad y menor  $t_{1/2}$ ).

Posteriormente las películas delgadas con nanoestructuras utilizadas en los procedimientos experimentales para la fotodegradación fueron analizadas por Microscopía electrónica de Barrido de Alta Resolución y Microscopía de Fuerza Atómica con la finalidad de observar su estabilidad física después del proceso de degradación del azul de metileno. En la Figura 3.17 se presenta una micrografía electrónica de barrido de alta resolución de la superficie de una película de  $\text{TiO}_2$ . En ésta se observó que aún después de la degradación de azul de metileno, la superficie continúa siendo homogénea y libre de fracturas, comparable con la superficie estudiada antes del proceso fotocatalítico ver Figura 3.7.

En la Figura 3.18 se muestra una micrografía de fuerza atómica de una película preparada de  $\text{Au-TiO}_2$  en donde se aprecia claramente la presencia de cúmulos de oro sobre la superficie del semiconductor. Esto muestra que las nanopartículas de Au sólo están depositadas sobre el  $\text{TiO}_2$ . Además se aprecia, la aparición de imperfecciones sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (huecos), lo cual denota que la interacción entre el metal y el semiconductor se da favorablemente, ya que estos huecos son el resultado de la ausencia de átomos de oxígeno entre las nanopartículas de Au, como consecuencia de la incorporación de éstas en el  $\text{TiO}_2$  [74].



**Figura 3.17 Micrografía electrónica de barrido de la superficie de la película después del proceso de degradación.**



**Figura 3.18 Micrografía de fuerza atómica de la película después del proceso de degradación.**

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

De acuerdo a la caracterización por microscopía electrónica, se logró la obtención de nanoestructuras bidimensionales de oro y plata, depositadas sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de rocío pirolítico asistido por ultrasonido. Se determinó que la fase anatasa predomina en la estructura del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a la caracterización del semiconductor utilizando la técnica de difracción de rayos -X.

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de vidrio, así como también con nanopartículas de oro y plata sobre la superficie del mismo semiconductor.

De los resultados de microscopía óptica, se encontró que a pH 3 y con una velocidad de inmersión y desinmersión de 1cm/min fueron las condiciones adecuadas sobre las cuales las películas se adhieren al sustrato les permiten ser libres de grietas y con una superficie uniforme.

Los resultados obtenidos mediante la microscopía de Fuerza Atómica muestran que el tamaño de las nanopartículas de oro depositadas sobre el  $\text{TiO}_2$  se encuentra en un intervalo de 5 a 10 nm.

De acuerdo a los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica de azul de metileno en disolución acuosa empleando las películas delgadas obtenidas, se determinó que la película compuesta por la película de  $\text{Au/TiO}_2$  de 15 capas de espesor posee el mejor comportamiento fotocatalítico, al obtenerse un porcentaje de degradación de azul de metileno del 89% en 90 minutos.

## REFERENCIAS

- [1] Lee, S. & Perez-Luna, V. Surface-Grafted Hybrid Material Consisting of Gold Nanoparticles and Dextran Exhibits Mobility and Reversible Aggregation on a Surface. *Langmuir* 23, 5097-5099 (2007).
- [2] Cao, G., Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. 1<sup>a</sup> edición, pp 362-363, Imperial College Press, London UK (2004).
- [3] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3529-3533 (1999).
- [4] E. Caruso, Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, modification, organization and utilization of colloid particles, p. 96-115, Ed. Wiley-Vch, Weinheim, (2004).
- [5] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. Shape and SPR Evolution of Thorny Gold Nanoparticles Promoted by Silver Ions *J. Phys. Chem. B*, 107, 668. (b) Link, S.; El-Sayed, M. A. *Int. Rev. Phys*, (2003).
- [6] Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.*, 104, 293. (b) Henzie, J.; Shuford, K. L.; Kwak, E. S.; Schatz, G. C.; Odom, T. W. Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles *J. Phys. Chem. B* (2006).
- [7] Mezzapesa, F.P. et al. Bleaching of Sol-Gel Glass Film with Embedded Gold Nanoparticles by Thermal Poling. *Appl. Phys. Lett.* 89, 183121-3 (2006).
- [8] Armelao, L. et al. Au/TiO<sub>2</sub> Nanosystems: A Combined RF-Sputtering/Sol-Gel Approach. *Chem. Mater.* 16, 3331-3338 (2004).
- [9] Epifani, M. et al. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, (2000).
- [10] Schmitt, J. et al. Preparation and Optical Properties of Colloidal Gold Monolayers. *Langmuir* 15, 3256-3266 (1999).
- [11] Tanaka. K, Nanotechnology Towards the 21<sup>st</sup> Century, *Thin Solid Film*, 341, pp. 120-125. (1999).

- [12] Brust M., Bethell D., Kiely C.J., and Schiffrin D.J., Self-Assembly of Gold Nanoparticle Thin Film with Nonmetallic Optical and Electronic Properties, *Langmuir*, 14, pp. 5425-5429, (1998).
- [13] Kohler J.M., Csaki A., Reichert J., Moller R., Straube W., and Fritzsche W., Selective Labeling of Oligonucleotide Monolayers by Metallic Nanobeads for Fast Optical Readout of DNA Chips, *Sens. Act. B.*, 76, pp. 166-172, (2001).
- [14] Koide T, Kojima T, Kamei H: Antitumor effect of gold as revealed by growth suppression of cultured cancer cells. *Cancer Biother Radiopharm*, 13(3):189-92, (1998).
- [15] Rao C.N.R., Novel materials, materials design and synthetic strategies: recent advances and new directions *J. Mater. Chem.* 9, 1–14, (1999).
- [16] Chowdhury, H. et al. Radiative Heat Transfer Across Glass Coated With Gold Nano-Particles. *Journal of Solar Energy Engineering* 127, 70-75 (2005).
- [17] Hannemann, S., Grunwaldt, J., Krumeich, F., Kappen, P. & Baiker, A. Electron Microscopy and EXAFS Studies on Oxide-Supported Gold–Silver Nanoparticles Prepared by Flame Spray Pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 252, 7862-7873 (2006).
- [18] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, *J. Phys. Chem . B*, 110, 15700-15707, (2006).
- [19] Bamford C.R, *Color Generation and control in glasses*, (Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 48, (1997).
- [20] V. Ramamurthy, Kirk S. Schanze, *Semiconductor Photochemistry and Photophysics, Molecular and Supramolecular Photochemistry*, pp. 214. (2005).
- [21] Wood. A, Giersing. M, Mulvaney P, *Colloidal Strategies for Preparing Oxide-Based Hybrid Nanocrystals*, *J Phys Chem B*, 105:8810, (2001).
- [22] Sadeghi M, Liu W, Zhang TG, Stavropoulos P, Levy B, Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH<sub>3</sub>OH Vapor in Contact with Pt/TiO<sub>2</sub> and Cofumed TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *J Phys Chem*, 100:19466, (1996).
- [23] C. Cai, J. Zhang, F. Pan, W. Zhang, H. Zho, T. Wang. Influence of Metal (Au,Ag) Micro-Grid on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Film, *Catal Lett* (123), 51-55, (2008).
- [24] N. Shahina and H. M. Fabrés, Ahmed, Syntesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin Films by Liquid Phase Deposition technique and its application for photocatalytic degradation studies, *Bull. Matter. Sci.*, 43, February (2008).

- [25] C. Yogi, K. Kojima, T. Takai, N. Wada, Photocatalytic degradation of methylene blue by Au-deposited TiO<sub>2</sub> film under UV irradiation, *J. Mater Sci*, (44), 821-827, (2009).
- [26] W. Xu Xianyu, M. Park and W. In Lee, Thickness Effect in the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films Derived from Sol-Gel Process. *Korean J. Chem. Eng.* 18(6),903-907, (2001).
- [27] M. Abdul Hamind and I. Ab. Rahman, Preparation of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin films by sol gel dip coating method, *Malaysian Journal of Chemistry*, (5), 86-91, (2003).
- [28] M.H. Habibi, N. Talebian, J.H. Choi, ; The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films; *Dye and Pigments*, (73), 103-110, (2007).
- [29] R.S. Sonawane, M.K. Dongare, Sol-gel synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> thin films or photocatalytic degradation of phenol in sunlight, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243 68–76, (2006).
- [30] *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>), (9), 1-16, February (2008).
- [31] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa, Capítulo 9, 135.
- [32] Dawid Wodka, Elz'bieta Bielan, Robert P. Socha, Magdalena Elz'bieciak, Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified by Silver Nanoparticles, vol. 2, No. 7, 1945–1953, (2010).
- [33] Andre´a R. Malagutti, Henrique A.J.L. Moura˜o, Jose´ R. Garbin, Caue Ribeiro, Deposition of TiO<sub>2</sub> and Ag:TiO<sub>2</sub> thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 205–212, (2009).
- [34] Parvaneh Sangpour, Fatemeh Hashemi, and Alireza Z. Moshfegh, Photoenhanced Degradation of Methylene Blue on Cosputtered M:TiO<sub>2</sub> (M = Au, Ag, Cu) Nanocomposite Systems: A Comparative Study, *J. Phys. Chem. C*, 114, 13955–13961, (2010).
- [35] Chihiro Yogi, Kazuo Kojima, Takeshi Hashishin, Noriyuki Wada Yasuhiro Inada, Enrico Della Gaspera, Marco Bersani, Alessandro Martucci, Lijia Liu, and Tsun-Kong Sham, Size Effect of Au Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Crystalline Phase of Nanocomposite Thin Films and Their Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. C*, 115, 6554–6560, (2011).

- [36] Chao Cai, Junying Zhang, Feng Pan, Weiwei Zhang, Hailing Zho, Tlamarin Wang. Influence of Metal (Au, Ag) Micro-Grid on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Film, *Catal Lett*, 123, 51-55, (2008).
- [37] R. Mechiakh, R. Bensaha, Analysis of optical and Strcutural Properties of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films. *M.J. Condensed Mater*, (7), 54-57, (2006).
- [38] Noor Shahina Begum and H M Fabrés, Ahmed, Syntesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin Films by Liquid Phase Deposition technique and its application for photocatalytic degradation studies, *Bull. Matter. Sci.*, (31), 43-48, February (2008).
- [39] Wen Xu Xianyu, Myun Park and Wan In Lee, Thickness Effect in the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films Derived from Sol-Gel Process. *Korean J. Chem. Eng.*, 18(6), 903-907, (2001).
- [40] Huiyao Wang, Tianmin Wang, Pei Xu. Effects of substrate temperature on the microstructures and photocatalytic reactivity of TiO<sub>2</sub> films. *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, (9) 327, (1998).
- [41] Nobuaki Negishi, Koji Takeuchi and Takashi Ibusiky, Preparation of the TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalyst by the Di-Coating Process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (13), 691-694, (1998).
- [42] Buso, D. et al.; Gold-nanoparticles-doped TiO<sub>2</sub> semiconductor: Optical Characterization *Adv. Funct. Mater*, (17), 347-354. (2007).
- [43] Cai, C. et al.; Influence of Metal (Au, Ag) Micro-Grid on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Film. *Springer Sciencie Business Media, Catal Lett* (123), 51-55, (2008).
- [44] Mansor Abdul Hamid and Ismail Ab. Rahman, Preparation of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin films by sol gel dip coating method, *Malaysian Journal of Chemistry*, (5), 86-91, (2003).
- [45] Douglas A. Skoog and James J. Leary *Análisis Instrumental Cuarta Edición*, 173-197, (1999).
- [46] Kiwi, J.; Pulgarine, C. M.; Gratzel, P. P. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater *Appl. Catal., B.*, 3, 85, (1993).
- [47] Hoffman, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. ReV.*, 95, 69, (1995).
- [48] Kastner, J. R.; Thompson, D. N.; Cherry Kaster, R. S. Photoenhanced Degradation of Methylene Blue on Cosputtered M:TiO<sub>2</sub> (M = Au, Ag, Cu) Nanocomposite Systems: A Comparative Study *Enzyme Microb. Technol.*, 24, 104, (1999).



- [49] Martha Miller, J.; Grant Allen, D. J. Modelling transport and degradation of hydrophobic pollutants in biofilter biofilms *Chem. Eng.* 113, 197, (2005).
- [50] Chang, C. Ch.; Lin, C. K.; Chan, C. Ch.; Sh. Hsu, Ch.; Chen, Ch. Y. *Thin Solid Films.*, 494, 274, (2006).
- [51] Zhu, J.; Ren, J.; Huo, Y.; Bian, Zh.; Li, H. J. Origin of the Enhanced Photocatalytic Activities of Semiconductors: A Case Study of ZnO Doped with Mg<sup>2+</sup> *Phys. Chem. C*, 111 (51), 18965, (2007).
- [52] Ismail, Adel A.; Bahnemann, D. W.; Bannat, I.; Wark, M. J. Gold Nanoparticles on Mesoporous Interparticle Networks of Titanium Dioxide Nanocrystals for Enhanced Photonic Efficiencies, *Phys. Chem. C*, 113 (17), 7429, (2009).
- [53] Moshfegh, A. Z. J. Photo-Degradation of Methylene Blue over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Nano-Porous Layers Synthesized by Micro Arc Oxidation, *Phys. D: Appl. Phys.* 42, (2009).
- [54] Li, X. Z.; Li, F. B. Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2381, (2001).
- [55] You, X.; Chen, F.; Zhang, J.; Anpo, M. Synthesis and characterization of metallic Pd embedded TiO<sub>2</sub> nanoparticles by reverse micelle and sol-gel processing *Catal. Lett.*, 102, 247, (2005).
- [56] Uddin, M. J.; Cesano, F.; Scarano, D.; Bonino, F.; Agostini, G.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A. J. Advanced Visible-Light-Driven Self-Cleaning Cotton by Au/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 199, 64, (2008).
- [57] Senthilkumar, S.; Porkodi, K.; Gomathi, R.; Geetha Maheswari, A.; Manonmani, N. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite *Dyes Pigments*, 69, 22, (2006).
- [58] Xu, Y.; Liang, D.; Liu, M.; Liu, D. Mater. Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue *Res. Bull.*, 43, 3474, (2008).
- [59] Kowalska, E.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C.; Hupka, J.; Belloni, J. J. Modification of Titanium Dioxide with Platinum Ions and Clusters: Application in Photocatalysis, *Phys. Chem. C*, 112 (4), 1124, (2008).
- [60] Pouretedala, H. R.; Norozi, A.; Keshavarz, M. H.; Semnani, A. J. Effect of Operational Parameters on Photodegradation of Methylene Blue on ZnS Nanoparticles Prepared in Presence of an Ionic Liquid as a Highly Efficient Photocatalyst *Hazard. Mater.*, 162, 674, (2009).

- [61] Obata, H.; Kogasaka, K.; Koizumi, M. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub> film and Au particles-TiO<sub>2</sub> composite film, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 32, 125, (1959).
- [62] Yogi, Ch.; Kojima, K.; Wada, N.; Tokumoto, H.; Takai, T.; Mizoguchi, T.; Tamiaki, H. Size Effect of Au Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Crystalline Phase of Nanocomposite Thin Films and Their Photocatalytic Properties, 516, 5881, (2008).
- [63] Lihua Pei, Koichi Mori, and Motonari Adachi, Formation Process of Two Dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of AuCl<sub>4</sub> and the Shape Stabilization, *Langmuir*, 20, 7837-7843 (2004).
- [64] Bhumkar, et. al. Bhumkar DR, Joshi HM, Sastry M, Pokharkar VB. Chitosan Reduced Gold Nanoparticles as Novel Carriers for Transmucosal Delivery of Insulin. *Pharm. Res.* 24 (8): 1415-1426, (2007).
- [65] Ki Chang Song, Sung Min Lee, Tae Sun Park and Bum Suk Lee, Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, *Korean J. Chem. Eng.* 26(1), 153-155 (2009).
- [66] A.M. Guzmán, A.M. Fernández, Y. Franco, J.H Bautista and J.E. Rodríguez Páez, Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31,121: 529-536, (2007).
- [67] Raquel Portela Rodríguez, Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A, 90, (2008).
- [68] P. S. Brown, T. J. Wood, W. C. E. Schofield, and J. P. S. Badyal, A Substrate-Independent Lift-Off Approach for Patterning Functional Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (4), pp 1204–1209, (2011).
- [69] Xiaohui Ji, Xiangning Song, Jun Li, Yubai Bai, Wensheng Yang and Xiaogang Peng, Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate, *J. AM. Chem. Soc.*, 129, 13939-13948, (2007).
- [70] Susie Eustis Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 104, 293-346, (2004).
- [71] Yu Xin Zhang and Hua Chun Zeng, Surfactant-Mediated Self-Assembly of Au Nanoparticles and Their Related Conversion to Complex Mesoporous Structures, *American Chemical Society*, (2007).
- [72] Xiumei Feng, Jianqiang Hu, Xiaohua Chen, Jingsi Xie and Yuying Liu, Synthesis and electron transfer property of sulfhydryl-containing multi-walled

carbon nanotube/gold nanoparticles heterojunctions, Journal of Physics D: Applied, Volume 42 Number 4, (2009).

[73] Xun Wang, Jing Zhuang, Qing Peng, Yadong Li, A general strategy for nanocrystal synthesis, Nature Letters Vol 437, (2005).

[74] D. Matthey, J. G. Wang, S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. Lægsgaard, B. Hammer and F. Besenbacher, Enhanced Bonding of Gold Nanoparticles on Oxidized TiO<sub>2</sub>(110), Science, Vol. 315 no. 5819 pp. 1692-1696, (2007).

[75] Raquel Portela Rodríguez, Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A, 90, (2008).

[76] Manuela Jakob and Haim Levanon, Charge Distribution between UV-Irradiated TiO<sub>2</sub> and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level, Nano Letters, 3 (3), pp 353-358, (2003).

[77] William E. Boyce, Richard C. DiPrima, Ecuaciones Diferenciales y Problemas con Valores en la Frontera, Limusa Wiley, Cuarta Edición, (2002).