



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica

“Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos”

Noemí Arconada Gómez- Jareño

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores

Prof. Alicia Durán Carrera

Dra. M^a Yolanda Castro Martín



INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, a Mayo de 2012

INDICE GENERAL

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 DESCONTAMINACIÓN Y DESINFECCIÓN
 - 1.1.1 Tratamiento de agua y aire
 - 1.1.2 Contaminantes en aire: Compuestos orgánicos volátiles
 - 1.1.3 Sistemas de eliminación y tratamiento de contaminantes
 - 1.1.4 Fotocatálisis heterogénea
 - 1.4.1 *Parámetros de reacción*
 - 1.4.2 *Ventajas y desventajas de fotocatálisis*
- 1.2 EL DIÓXIDO DE TITANIO- TiO_2
 - 1.3.2 Composición química, fase cristalina, estructura electrónica y propiedades fotocatalíticas del TiO_2
 - 1.3.3 Aplicaciones del TiO_2
 - 1.3.4 Fotocatalizadores de TiO_2
 - 1.3.4.1 *Preparación de fotocatalizadores de TiO_2*
- 1.3 EL MÉTODO SOL-GEL
 - 1.3.1 Las rutas sol-gel
 - 1.3.2 Precursores sol-gel
 - 1.3.3 Hidrólisis y condensación
 - 1.3.4 Efecto del catalizador
 - 1.3.5 Relación agua/alcóxidos
 - 1.3.6 Tipo de solvente
 - 1.3.7 Transición sol-gel
 - 1.3.8 Secado y sinterización
- 1.4 RECUBRIMIENTOS PRODUCIDOS POR SOL-GEL
 - 1.4.1 Recubrimientos por inmersión
 - 1.4.2 Recubrimientos por pulverizado
 - 1.4.3 Recubrimientos por centrifugado
 - 1.4.4 Recubrimientos por deposición electroforética (EPD)
 - 1.4.5 Secado y sinterización de los recubrimientos
- 1.5 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS POR SOL-GEL
 - 1.5.1 Sistema surfactante o agente director de estructura
 - 1.5.2 Mecanismos de formación de materiales meso-estructurados
 - 1.5.2.1 *Mecanismo LCT*
 - 1.5.2.2 *El mecanismo de transformación de fases*
 - 1.5.2.3 *Recubrimientos meso-estructurados. Método de Auto-ensamblaje por Evaporación inducida (EISA)*
- 1.6 RECUBRIMIENTOS MESOPOROSOS Y MESOESTRUCTURADOS DE TiO_2

- 1.7 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE TiO₂
 - 1.7.1 Fotocatálisis TiO₂ en polvo
 - 1.7.2 Fotocatálisis de recubrimientos de TiO₂ por el método sol-gel
 - 1.7.3 Fotocatalizadores de TiO₂ modificados con dopantes
 - 1.7.3.1 *Recubrimientos de TiO₂ dopados con metales nobles*
 - 1.7.3.2 *Recubrimientos de TiO₂ dopados con metales de transición y otros cationes*
 - 1.7.3.3 *Recubrimientos de TiO₂ dopados con aniones*
- 1.8 TABLAS RESUMEN FOTOCATALIZADORES DE TiO₂

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPITULO 2. OBJETIVOS

CAPITULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

- 3.1 VISCOSIDAD
- 3.2 ÁNGULO DE CONTACTO
- 3.3 ESPECTROSCOPIAS
 - 3.8.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)
 - 3.9.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-visible-IRC)
- 3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)
- 3.5 MICROSCOPIAS
 - 3.5.1 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MORL)
 - 3.5.2 Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC)
 - 3.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)
 - 3.5.4 Microscopía de Fuerzas Atómicas
- 3.6 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂
- 3.7 PERFILOMETRÍA
- 3.8 ELIPSOMETRÍA ESPECTRAL
 - 3.8.1. Elipsometría: Espesor e índice de refracción
 - 3.8.2. Elipsometría Espectral Porosimétrica (EEP)
 - 3.8.2.1. *Volumen de poro e Isotermas de adsorción- desorción*
 - 3.8.2.2. *Distribución de tamaño de poro*
 - 3.8.2.3. *Superficie específica y Superficie expuesta*
- 3.9 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA
 - 3.9.1. Ensayos en fase acuosa: Degradación de Naranja de Metilo (NM)
 - 3.9.2. Ensayos en fase gaseosa:
 - 3.9.2.1. *Descomposición de Tricloroetileno (TCE)*

- 3.9.2.2. *Descomposición de Metil etil cetonas (MEK)*
- 3.9.2.3. *Descomposición de Ácido sulfhídrico (H₂S)*
- 3.9.2.4. *Planta de Aguas Residuales de Viveros, Canal de Isabel II*

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPITULO 4. RECUBRIMIENTOS DE TiO₂: RUTA DE LOS ALCÓXIDOS

4. 1. INTRODUCCIÓN

4. 2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Síntesis de los soles y deposición de recubrimientos

4.2.3.1. *Síntesis de soles y deposición de recubrimientos TiO₂-densos (TiO₂-A)*

4.2.3.2. *Síntesis de soles y deposición de recubrimientos de TiO₂ con polietilenglicol (TiO₂-A-PEG)*

4.2.3.3. *Síntesis de soles y deposición de recubrimientos TiO₂-A-surfactantes*

4.2.2. Caracterización de los soles de TiO₂

4.2.3. Caracterización de los recubrimientos

4.2.3.1. *Caracterización textural de los recubrimientos TiO₂-A y TiO₂-A-PEG*

4.2.3.2. *Caracterización textural de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante*

4.2.3.3. *Caracterización estructural de los recubrimientos de TiO₂-A y TiO₂-A-surfactante*

4.2.3.4. *Caracterización fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂*

4. 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización de los soles de TiO₂-A y TiO₂-A-PEG

4.3.2. Caracterización de recubrimientos de TiO₂-A y TiO₂-A-PEG

4.3.3. Caracterización fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂-A y TiO₂-A-PEG

4.3.4. Caracterización de soles y recubrimientos: TiO₂-A-Surfactante

4.3.4.1. *Soles de TiO₂-A-Surfactante*

4.3.4.2. *Recubrimientos de TiO₂-A-Surfactante*

4.3.4.3. *Caracterización de los recubrimientos TiO₂-A-Surfactante*

4. 4. APLICACIONES: PROTOTIPO EN PLANTA DE VIVEROS, CANAL DE ISABEL II

4. 5. CONCLUSIONES PARCIALES

CAPITULO 5. RECUBRIMIENTOS DE TiO₂: RUTA DE LOS CLORUROS

5.1 INTRODUCCIÓN

5.2 EXPERIMENTAL

6.2.5 Síntesis de soles y deposición de recubrimientos de TiO₂-B

6.2.6 Síntesis de soles y deposición de recubrimientos TiO₂-B-surfactante

6.2.7 Caracterización de los recubrimientos TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

5.2.7.1 Caracterización textural

5.2.7.2 Caracterización estructural

5.2.7.3 Caracterización fotocatalítica

5.3 RESULTADOS Y DISCURSIÓN

6.2.5 Caracterización soles TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

6.2.6 Caracterización de los recubrimientos TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

5.3.6.1 Caracterización estructural de los recubrimientos de TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

5.3.6.2 Ordenamiento de los poros de los recubrimientos TiO₂-B-surfactante

5.3.6.3 Caracterización Elipsométrica de los recubrimientos de TiO₂-B-surfactante

5.3.6.4 Caracterización Elipsométrica de los recubrimientos de TiO₂-B-surfactante

5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPITULO 6. RECUBRIMIENTOS TiO₂ DOPADOS

6.1 INTRODUCCIÓN

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Síntesis de los soles y deposición de los recubrimientos de TiO₂ dopados

6.2.1.1 *Síntesis de soles de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados*

6.2.1.2 *Síntesis de soles de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados*

6.2.1.3 *Síntesis de soles de TiO₂-B-Brij58 dopados*

6.2.2 Caracterización de los soles de TiO₂ dopados

6.2.3 Deposición de recubrimientos TiO₂ dopados

6.2.3.1 Deposición de recubrimientos de TiO₂-A-dopados

6.2.3.2 *Deposición de TiO₂-B dopados*

6.2.3.3 *Nitruración de los recubrimientos de TiO₂*

6.2.4 Caracterización de los recubrimientos TiO₂ dopados

6.2.4.1 *Caracterización textural*

6.2.4.2 *Caracterización estructural*

6.2.4.3 *Cálculo de la transición de energía prohibida*

6.2.4.4 *Caracterización fotocatalítica*

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Soles TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados, TiO₂-A-AcAc-F127 dopados y TiO₂-B-Brij58 dopados

6.3.2 Recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados

6.3.2.1 *Recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados*

6.3.2.2 *Porosidad de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados*

6.3.3 Recubrimientos dopados de TiO₂-A-AcAc-F127

6.3.6.1 Porosidad de los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados

6.3.4 Recubrimientos dopados de TiO₂-B-Brij58

6.3.5 Caracterización de los recubrimientos TiO₂ dopados por UV-visible

6.3.6 Caracterización fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂ dopados

6.3.6.1 *Actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58*

6.3.6.2 *Actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados*

6.3.6.3 *Actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 dopados*

6.4 CONCLUSIONES PARCIALES
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 DESCONTAMINACIÓN Y DESINFECCIÓN

1.1.1. Tratamiento de agua y aire

A lo largo del siglo XX se ha producido un marcado desarrollo mundial. Durante los 100 últimos años, la población del planeta se ha multiplicado por 4 mientras el consumo de agua y de energía se ha multiplicado por 9 y 16 respectivamente. Esto genera una importante degradación del medio ambiente y de los recursos naturales ya que el agua, la energía y el aire, son los tres elementos fundamentales de los que depende la existencia y la calidad de vida.

Por otro lado, la mayoría de las actividades humanas generan residuos, existiendo una relación directa entre el nivel de vida y el desarrollo de un país y los residuos que genera. En este contexto, las energías renovables y en particular la energía solar, juegan un papel fundamental para la descontaminación y desinfección del agua y del aire, eliminación de contaminantes y mejora de la calidad de estos recursos naturales ^[1].

Hasta hace relativamente pocos años, el vertido era la principal forma de eliminar los residuos, pero la capacidad de autodepuración del medio ambiente ya no es suficiente. En relación al tratamiento de desinfección de aguas, el principal problema son los vertidos procedentes de la industria y la agricultura; plaguicidas, fertilizantes, detergentes, fenoles y otros productos químicos, que pueden transformarse en contacto con el agua en sustancias potencialmente más peligrosas que los productos iniciales.

El incremento de la población mundial y la demanda de mejoras en el tratamiento del agua implican más plantas depuradoras de aguas residuales. Este tipo de instalaciones genera emisiones de compuestos sulfurados (en concreto H₂S), presentes en el biogás y en el aire de las instalaciones, causando malos olores, daños a la salud de los trabajadores y problemas de corrosión en las instalaciones.

En respuesta a estos problemas la Unión Europea ha adoptado una propuesta estratégica de política medioambiental que abarca cuatro áreas de acción (cambio climático, salud y medio ambiente, naturaleza y biodiversidad y gestión de los recursos naturales) para los próximos diez años: “Environmental 2010: Our Future, Our Choice” ^[2].

1.1.2 Contaminantes del aire: Compuestos orgánicos volátiles

La calidad del aire esta afectada por diversos tipos de compuestos contaminantes gaseosos; entre los más comunes el dióxido de carbono (CO₂), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos, los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos e hidruros de azufre y el ozono (O₃).

La emisión a la atmósfera de grandes cantidades de compuestos tóxicos volátiles es una de las causas de la contaminación del aire que afectan a la dinámica de los ecosistemas ^[3]. Pero este no es el único problema del tratamiento de aire, sino que cada día crece la demanda de la mejora de la calidad del aire en espacios cerrados, residenciales o industriales (edificios, ascensores, aviones...) ^[4-9] donde se detectan concentraciones significativas de compuestos orgánicos volátiles.

En el caso particular de España el “II Programa Nacional de Reducción de Emisiones” ^[10] se enfoca a la reducción progresiva de las emisiones (Resolución del 14 de enero de 2008). Este programa trata fundamentalmente de reducir la emisión a la atmósfera de compuestos como los óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV’S), óxidos de azufre (SO_x) y el amoníaco (NH₃).

Los “Compuestos Orgánicos Volátiles” (COV’S por sus siglas en español o VOC’S por sus siglas en inglés) son sustancias químicas que contienen esencialmente carbono y otros elementos como hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno, y que se encuentran en todos los elementos vivos. Su peligrosidad reside en que se convierten fácilmente en vapores o gases, actuando como contaminantes químicos atmosféricos y representando un riesgo ambiental para la salud pública ^[11-13].

Los COV’S son liberados en los procesos de combustión de combustibles como la gasolina, madera, carbón o gas natural. También son liberados por disolventes, pinturas y otros productos empleados y almacenados en lugares residenciales o de trabajo. Estos gases provienen de fuentes naturales, comúnmente el metano (gas de efecto invernadero), o aceites esenciales compuestos de terpenos; o de una fuente artificial, como gases provenientes de las industrias de pinturas, calzado o siderurgia, y de productos de consumo casero como productos de limpieza, higiene personal, cosmética, aerosoles, aceites grasos, automoción ^[14].

Entre los compuestos orgánicos volátiles de origen natural destacan el isopreno, pineno y limoneno, y de origen artificial, el benceno, tolueno y nitrobenceno. Otros ejemplos de compuestos orgánicos volátiles son los formaldehidos, acetona, clorobenceno, xileno, percloroetileno y tetracloroetileno. Estos compuestos son responsables de la formación de la niebla fotoquímica producida por la reacción entre los COV's con otros contaminantes atmosféricos como los óxidos de nitrógeno, y con la luz solar. Se da principalmente en áreas urbanas, generando atmósferas ricas en ozono, perjudiciales para la salud de los ciudadanos.

Por otro lado, tiene especial importancia la formación o liberación de compuestos que generan malos olores, que generalmente contienen N o S, aldehídos o cetonas ^[15]. Entre ellos, los compuestos que contienen S ^[16] y en concreto el ácido sulfhídrico (H₂S), por su característico olor a huevos podridos, su elevada toxicidad y su poder corrosivo ^[17]. La generación de H₂S es un serio problema para las instalaciones de tratamiento de aguas residuales (*Figura 1.1*), en las que se genera sulfuro mediante dos vías: desulfuración de compuestos orgánicos que contengan azufre y/o por reducción de los sulfatos provenientes de los detergentes.



Figura 1.1 Planta depuradora de aguas residuales del Canal de Isabel II, Madrid.

1.1.3 Sistemas de eliminación y tratamiento de contaminantes

En la actualidad, los sistemas de tratamiento de aire para la eliminación de contaminantes no son soluciones adecuadas ya que son tratamientos costosos y generan residuos y/o ineficientes en determinadas situaciones. Existen diversos tipos de tratamientos de aire confinado, los más importantes son ^[18]:

- a) Físicos: como condensación, adsorción y absorción ^[19]. No son tecnologías destructivas y además generan residuos líquidos y sólidos que necesitan un tratamiento posterior.
- b) Químicos: como lavado químico, oxidación térmica o catalítica y ozonización ^[20-22]. Son tecnologías de elevado coste energético y de materias primas, y generan subproductos de alta toxicidad, como las dioxinas.
- c) Bioquímicos: biofiltros, lavado biológico y lodos activos ^[23].

Por otro lado, existen soluciones a más largo plazo enfocadas a reducir las emisiones gaseosas contaminantes, como ^[24]:

- Extraer los contaminantes de los gases antes de descargarlos a la atmósfera mediante tratamientos como la combustión de los materiales oxidables (transformar CO a CO₂), absorción de aquellos compuestos capaces de pasar a estado líquido (absorber NO con lejía cáustica) o utilización de sólidos adsorbentes.
- Aumentar la eficiencia de los procesos de combustión, menor consumo de combustible y disminución del SO₂ generado. Las partículas de carbono contenidas en el humo son indicativas de una combustión incompleta.
- Sustituir las materias primas o combustibles potencialmente contaminantes.
- Utilizar fuentes de energía renovables y limpias como la energía hidroeléctrica, eólica, nuclear, solar o combinarlas. La energía solar es una energía muy abundante en la corteza terrestre que podría convertir muchos procesos industriales en tecnologías sostenibles. En particular, estudios recientes ^[25-28] plantean la fotocatalisis heterogénea como una alternativa de bajo coste y alto rendimiento para la eliminación de compuestos tóxicos y causante de malos olores usando energía solar y luz ultravioleta (UV).

1.1.4 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la adsorción directa o indirecta de energía radiante por parte de un sólido, generalmente un semiconductor de banda ancha, que actúa como fotocatalizador heterogéneo. Consiste en un proceso catalítico en el que se activa la superficie del semiconductor por radiación con luz

ultravioleta o visible, generándose pares electrón-hueco. En el caso de la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas directamente o a través de la formación de radicales OH^\bullet , mientras que los electrones son atrapados por un oxidante.

Las etapas que tienen lugar durante el proceso fotocatalítico son tres:

- Adsorción de los reactivos en la superficie del semiconductor.
- Reacciones de reducción/oxidación en la superficie del semiconductor.
- Desorción de los productos finales.

La *Figura 1.2* resume los procesos químicos que ocurren en la superficie de un semiconductor durante el proceso fotocatalítico ^[29-31].

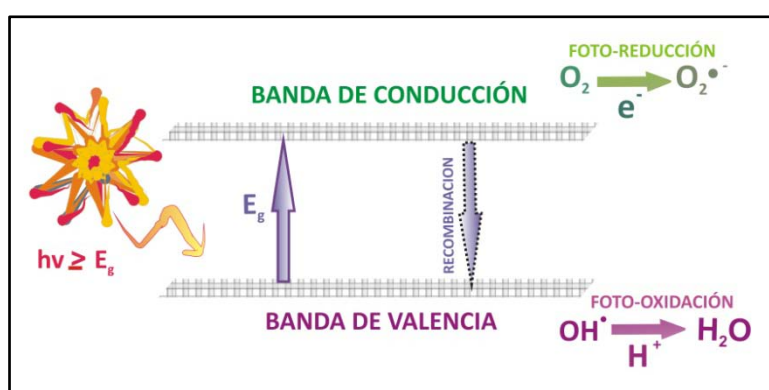


Figura 1.2 Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor.

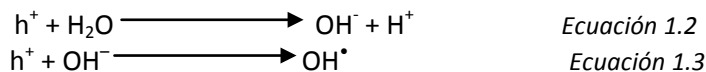
La reacción se activa mediante la absorción de un fotón (E_g) sobre la superficie del semiconductor, con una energía mayor que el ancho de banda de energía prohibida (gap), que genera el salto de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y provoca la formación de un par electrón (e^-) – hueco (h^+) altamente reactivo (*Ecuación 1.1*).



Si este par e^-h^+ es capaz de migrar hasta la superficie ya sea por sí mismo o activado por otros pares e^-h^+ , pueden permanecer allí en condiciones metaestables y participar en reacciones de reducción/oxidación provocando la degradación del contaminante. Allí donde se forme el hueco (h^+) tendrá lugar la oxidación del contaminante orgánico anclado en la superficie. Donde se genere el electrón (e^-) tendrán lugar los procesos de reducción. Si no es así, se producirá la recombinación y la energía será liberada en forma de calor

(recombinación no radiativa) y en algunos casos con emisión de fotones (recombinación radiativa).

Los huecos (h^+) normalmente son capturados por el agua (*Ecuación 1.2*) o grupos OH^- superficiales (*Ecuación 1.3*) formando radicales hidroxilo (OH^\bullet), que quedan retenidos en la superficie del catalizador ^[31].



Estos radicales OH^\bullet son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles enlaces o a anillos aromáticos. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos ^[24].

Entre tanto, los electrones en la banda de conducción, ya se encuentren libres o atrapados en la superficie, reducen al O_2 adsorbido para formar radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) ^[24].



De esta forma, se reduce la probabilidad de recombinación del par e^-h^+ .

Las especies reaccionantes que se adsorben sobre la superficie del catalizador se encuentran en estado gaseoso mientras que el semiconductor es un sólido, esta diferencia de estados hace que el proceso se denomine como fotocátalisis heterogénea. Sin embargo, si los elementos se encuentran en la misma fase se denomina fotocátalisis homogénea.

El estudio de la fotocátalisis tanto en fase gaseosa como acuosa comenzó de forma simultánea ^[24] en 1976 con la publicación de Carey y col. ^[32]. Desde sus inicios, la investigación en este campo ha producido numerosos resultados, en muchas ocasiones contradictorios o no determinantes.

La fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar distintos tipos de contaminantes, incluso mezclas de contaminantes. Es un proceso complejo que depende de multitud de variables como: naturaleza (composición y estructura) del catalizador, tipo y concentración del contaminante, procesos de adsorción del contaminante, medio de

reacción (acuoso o aire), presencia de O₂ en el aire, configuración del foto-reactor, fuente de luz empleada (natural como el sol, o artificial como lámparas) o temperatura a la que se realiza el proceso.

A continuación se describen de forma más detallada de los parámetros de reacción más importantes.

1.1.4.1 Parámetros de reacción del proceso de fotocatalisis

- **Naturaleza del catalizador**

Desde los inicios de la fotocatalisis se ha intentado obtener semiconductores con altas prestaciones. Se han estudiado una gran variedad de semiconductores como ^[33]; ZnO, WO₃, CdS, Fe₂O₃, ZnS, TiO₂, etc. La mayoría de estos materiales son económicamente asequibles y abundantes, y participan en procesos químicos ambientales, aunque algunos son poco eficientes o poco estables ^[30]. Los criterios para la selección del semiconductor son:

- Bajo coste económico.
- Baja toxicidad.
- Abundancia natural.
- Estabilidad química, resistencia al ataque de reactivos presentes en el medio e insolubilidad en agua.
- Posición energética de los niveles electrónicos intermedia entre los materiales efectivos para la oxidación y los adecuados para la reducción. Estos valores se referencian siempre a los valores de potencial redox de oxidación del hidrógeno (H₂/H⁺) y reducción del oxígeno (O₂/H₂O);
- Ancho de banda o gap que permita la activación del semiconductor mediante radiación visible o UVA.
- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente, y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo como para reducir el oxígeno o las especies existentes en el medio.

La Figura 1.3 muestra los anchos de banda y los potenciales redox de algunos de los semiconductores más comunes.

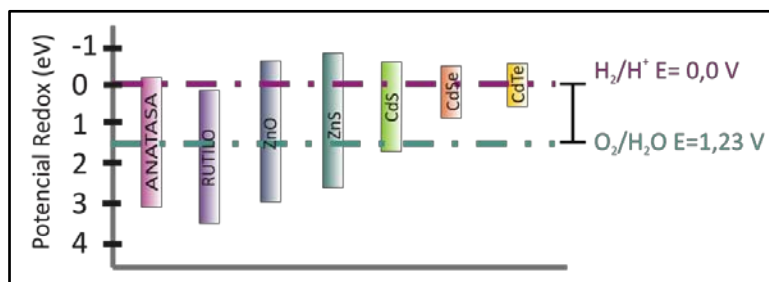


Figura 1.3 Potencial redox y ancho de banda de los semiconductores más estudiados.

Entre los óxidos semiconductores más estudiados destaca el TiO₂ por sus propiedades, en sus diferentes formas y preparaciones. También se han obtenido resultados prometedores con óxidos metálicos como ZnO y WO₃, y calcogenuros metálicos como CdS, aunque la estabilidad de estos en disolución no es muy elevada. En los últimos años, se han desarrollado nuevos compuestos, como; La₂Ti₂O₇ y KTiNbO₅, Ln_{1-x}Ni_xTaO₄ y (Ga_{1-x}Zn_x) (N_{1-x}O_x) o SrBiO₄, BiVO₄ y BiTaO₄, con buenos resultados, aunque nunca superiores a las prestaciones del TiO₂ [18].

- **Oxidante o aceptor de electrones**

El oxidante más común para los procesos de fotocatalisis es el oxígeno, sobre todo en fase gaseosa [34] (Ecuación 1.4). En ocasiones, se adicionan otros oxidantes como O₃ [7], H₂O₂ [35] o aniones orgánicos como HSO₅⁻ [36], para favorecer la captura de electrones y la formación de radicales hidroxilo.

- **Reductor o dador de electrones**

El reductor más común suele ser el grupo OH⁻ (Ecuación 1.2 y Ecuación 1.3), que reacciona en el medio para formar el radical hidroxilo (OH[•]), que favorece las reacciones de oxidación de las especies adsorbidas.

- **Atmósfera de trabajo (aire/agua)**

Las condiciones de trabajo en las que se produce la fotocatalisis heterogénea, como temperatura y humedad relativa, condicionan la presencia de agua atmosférica y por tanto la eficiencia de la fotocatalisis en el medio. Según algunos autores es necesaria la presencia

de agua adsorbida en la superficie del semiconductor para que la actividad en fase gaseosa sea apreciable ^[37-38]. De esta forma si el gas contaminante está exento de agua, el catalizador utiliza el agua superficial para generar radicales hidroxilo.

- **Otros parámetros**

En los procesos fotocatalíticos de descontaminación influyen otros parámetros relacionados con el contaminante, como son la naturaleza y la concentración, el caudal y el flujo que pasa por el semiconductor y la cinética intrínseca de la reacción (velocidad de reacción y mecanismo). Además, en la eficiencia del proceso influye la fuente de radiación empleada, su intensidad, la distribución y la absorción por parte del sistema. Por último, la configuración del reactor, la disposición del catalizador/lámpara/reactor, la adsorción de reactivos y desorción de productos y los fenómenos de transporte en el sistema son factores determinantes.

La bibliografía describe la degradación por vía fotocatalítica en fase gaseosa de distintos tipos de contaminantes, clasificados en función del tipo de compuesto orgánico.

- Alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos y olefinas, entre los que destacan el isopropanol ^[39,37,40,38], metilbutanol ^[41], n-butanol ^[42], 1-butanol ^[43], acetona ^[44], metiletilcetonas ^[45] ^[4,46], ácido acético ^[47-48] y acetaldehído ^[49].
- Compuestos orgánicos aromáticos como tolueno ^[50-52], m-xileno ^[43], benceno ^[53-54].
- Compuestos orgánicos gaseosos con heteroátomos:
 - Cloro: tricloroetileno ^[55-56,37,57-59], perclororetieno ^[60], clorobenceno ^[61], cloroformo, diclorometano ^[62] y clorofluorocarbonados ^[63-68].
 - Azufre: sulfuro de trimetileno ^[69], sulfuro de propileno ^[69], tiofeno ^[69], disulfuro de metilo ^[70].
 - Nitrógeno: piridina, propilamina, dietilamina ^[71] y trietilamina ^[72].
- Compuestos inorgánicos: amoníaco ^[73-74], óxidos de nitrógeno (NO,NO₂,NO_x) ^[75-78], S y SO₂ ^[79] y H₂S ^[80-81].

1.1.4.2 Ventajas y desventajas de fotocatalisis

Las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea son las siguientes:

- Son procesos a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que ahorra costes y energía.
- Tienen una baja selectividad y una alta eficiencia, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas de compuestos. Incluso aquellos compuestos que no se pueden adsorber o aquellos que no son biodegradables y no se pueden tratar por métodos biológicos.
- La activación del fotocatalizador se puede producir mediante radiación solar o con lámparas artificiales, minimizando el consumo energético.
- Su aplicación solo lleva asociada el uso de un semiconductor en presencia de O₂, mientras que otras técnicas, como el lavado químico, necesitan utilizar productos químicos que aumentan los costes y afectan a la seguridad.

Sin embargo, esta técnica conlleva algunos inconvenientes:

- Cinéticas de descomposición lentas y rendimientos fotónicos bajos.
- Posibilidad de desactivación o envenenamiento de los semiconductores.
- Posibilidad de formación de productos de oxidación parcial.
- Ciclos de luz solar durante el día y la noche y estaciones con escasez de radiación solar.
- Necesidad de controlar gran cantidad de parámetros para optimizar el proceso.

En este trabajo de tesis se ha seleccionado el dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador por las numerosas ventajas que posee, que se describen a continuación.

1.2 EL DIÓXIDO DE TITANIO -TiO₂

El titanio en general y el óxido de titanio en particular, son compuestos muy abundantes en la corteza terrestre, existiendo numerosos yacimientos naturales que los contienen en forma de ilmenita, rutilo, etc. Por otro lado, su producción industrial es ingente, lo que permite disponer de este óxido a un precio moderado para uso en fotocatalisis.

La toxicidad del TiO_2 es muy reducida, convirtiéndose en un material seguro desde una perspectiva sanitaria, y su uso está autorizado por ejemplo en colorantes de productos de consumo humano (medicamentos, cosméticos, chicles, etc.

No obstante, la inhalación de partículas de pequeño tamaño ($\sim 1\mu\text{m}$) puede ser perjudicial y provocar lesiones pulmonares, en exposiciones prolongadas y altas concentraciones ^[82].

El TiO_2 es un material que presenta un gran interés tecnológico por sus numerosas aplicaciones desde sensores de gases, recubrimientos ópticos o capacitores, hasta compuestos para protectores solares, colorantes de comida o componentes de dentífricos, etc. ^[83]. Las aplicaciones más interesantes se deben a su carácter semiconductor que permite el aprovechamiento energético de la luz solar.

Todas estas características explican el amplio uso del TiO_2 y el interés en mejorar la actividad y eficiencia de estos fotocatalizadores.

1.2.1 Composición química, fases cristalinas, estructura electrónica y propiedades fotocatalíticas del TiO_2

El TiO_2 es un óxido de marcado carácter iónico, por lo que se puede considerar formado por iones Ti^{4+} y O^{2-} . Existe en varias formas alotrópicas naturales (anatasa, rutilo, brookita y $\text{TiO}_2\text{-B}$) y artificiales ^[84]. Desde un punto de vista estructural todas las fases están constituidas por octaedros $(\text{TiO}_6)^{2-}$ ligeramente elongados que se unen compartiendo vértices o aristas.

Las fases anatasa y rutilo son los polimorfos más utilizados, frente a la brookita y $\text{TiO}_2\text{-B}$, que son fases minoritarias y poco estudiadas. El rutilo es termodinámicamente más estable a temperaturas superiores a 600°C , mientras que la anatasa está favorecida cinéticamente a temperaturas inferiores a 600°C . Las diferencias entre estas dos fases residen en la diferente disposición de los octaedros (*Figura 1.4*).

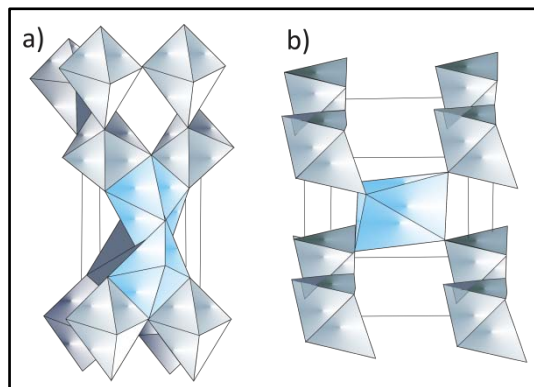


Figura 1.4 Estructuras cristalinas del TiO_2 a) Anatasa y b) Rutilo.

En el caso del rutilo, cada octaedro está rodeado de otros diez octaedros, donde ocho de los cuales comparte vértices y con los otros dos comparte aristas a lo largo del eje c de la estructura. En el caso de la anatasa, cada unidad de TiO_6 está conectada a ocho octaedros, cuatro de ellos conectados por los vértices y otros cuatro por las aristas. De esta forma, la anatasa posee distancias Ti-Ti más largas que el rutilo, mientras que las distancias Ti-O son más cortas. Esto provoca que la fase anatasa sea ligeramente menos densa que la fase rutilo.

En general, la anatasa es la fase más activa, presentando mejor eficiencia fotocatalítica ^[85-86], a pesar de que el rutilo posee un ancho de banda menor (3,2 eV para la anatasa frente 3,0 eV para el rutilo). Para justificar este comportamiento se han postulado distintas explicaciones ^[87]: una se basa en la mayor estabilidad de los grupos hidroxilos (OH^-) adsorbidos por el rutilo, que dificultan la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) ^[88]; la segunda argumenta la mayor separación de cargas de la anatasa, debido a la capacidad de adsorción del oxígeno y su tendencia a reducirse ^[89] de Ti^{4+} a Ti^{3+} por los electrones fotogenerados ^[90], ya que la anatasa posee un potencial redox de la banda de valencia más negativo.

Aun así, numerosos estudios muestran altas velocidades de degradación de contaminantes con mezclas de anatasa-rutilo, tanto naturales como sintéticas ^[91-93]. Este hecho se relaciona con el efecto que se produce cuando se ponen en contacto los cristales de ambas fases originándose diodos a escala microscópica, que generan transferencia de electrones de la banda de conducción de la anatasa al rutilo, lo que favorece la

transferencia de cargas ^[92]. Este mismo efecto se ha atribuido a algunas mezclas de anatasa-brookita ^[94].

Así mismo, es fundamental para la actividad fotocatalítica el grado de cristalinidad del semiconductor, en concreto la perfección en el ordenamiento de la estructura cristalina, puesto que los defectos de la red pueden actuar como centros de recombinación de los pares electrón-hueco.

En cuanto a la estructura electrónica, el TiO₂ es un semiconductor de tipo n, que posee una pequeña cantidad de vacantes de oxígeno que son compensadas por la presencia de centros de Ti³⁺. De manera simplificada, se considera que la banda de valencia (BV) está formada por orbitales 2p del oxígeno y la banda de conducción (BC) por los niveles t_{2g} de los cationes Ti⁴⁺. La red de átomos constituye una red tridimensional infinita de forma que hay tantos niveles electrónicos como átomos posee la red, y el solapamiento de los orbitales atómicos se extiende a través de la misma. El solapamiento de los niveles atómicos de los electrones da lugar a las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC). En el intervalo energético entre estas bandas, no hay estados electrónicos “permitidos”; y el intervalo constituye una banda de energía prohibida. Estas bandas son esenciales para explicar muchas propiedades físico- químicas y el comportamiento fotocatalítico.

Como se describe en el diagrama de energías (*Figura 1.3*) el TiO₂ ocupa una posición energética intermedia de los niveles electrónicos, dentro de los semiconductores de banda ancha. Esta característica hace que este material sea altamente efectivo en procesos de oxidación y de reducción; en particular, en su superficie puede tener lugar la oxidación de moléculas orgánicas y al mismo tiempo la reducción de O₂.

Una de las características importantes para que un semiconductor sea utilizado como fotocatalizador es que permanezca estable en ambientes con alta humedad e incluso en contacto con disoluciones acuosas. Cuando un semiconductor en estas condiciones y bajo irradiación intensa es susceptible a la hidrólisis, las especies fotogeneradas (h⁺ y e⁻) reaccionan con los elementos del sólido dando lugar al fenómeno denominado fotocorrosión y su resultado es la progresiva disolución del semiconductor. El TiO₂ posee una fotocorrosión aniónica fuertemente inhibida ya que la oxidación del agua (*Ecuación 1.1*) es un proceso más favorable energéticamente que la oxidación del semiconductor.

1.2.2 Aplicaciones del TiO₂

A continuación se resumen algunas de las aplicaciones más importantes del TiO₂, relacionadas con su carácter de fotocatalizador;

- **Recubrimientos autolimpiantes** (Figura 1.5) para aplicaciones en exteriores (edificios, fachadas, mobiliario urbano, etc.) e interiores (paredes, mobiliario, etc.). La actividad del TiO₂ se debe a la hidrofiliencia [95-96] foto-inducida y a las propiedades fotocatalíticas que se producen en presencia de agua y radiación solar [97].



Figura 1.5 Edificio con ventanas autolimpiantes que poseen un recubrimiento de TiO₂.

- **Materiales auto-degradables** compuestos de TiO₂ y plásticos como PVC [98] o polietileno [99], que se degradan al recibir irradiación UV.

- **Materiales autoesterilizantes** que se utilizan en paredes y suelos para baños y hospitales, material médico, uniformes para personal hospitalario, etc. [100]. En concreto, materiales para la desinfección fotocatalítica de células microbianas [101-102] en bacterias como Escheriachia coli, Bacillus pumilus, Salmonella typhimurium, etc. Es posible además inactivar o eliminar virus, algas y hongos, presentes en el aire y/o en el agua [103].

- **Dispositivos para generación de energía eléctrica** mediante el desarrollo de células fotovoltaicas basadas en TiO₂ modificado con complejos de rutenio (“Dye-sensitized Solar Cells”) [104].

Sin embargo, la aplicación del TiO₂ por excelencia es la fotocatalisis heterogénea, donde este material se ha convertido en una referencia obligada [29,31].

1.2.3 Fotocatalizadores de TiO₂

La preparación del catalizador es el aspecto fundamental en el proceso fotocatalítico, porque es la etapa en la que se modulan las propiedades fisicoquímicas del semiconductor, esenciales para su posterior actividad. Como consecuencia, existe un creciente interés en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de fotocatalizadores con un control preciso de sus características para adaptarlas a diversas aplicaciones económicamente rentables.

1.2.3.1 Preparación de fotocatalizadores de TiO₂

El **TiO₂ cristalino en polvo** es un compuesto con excelentes propiedades fotocatalíticas. Es un sólido blanco, insoluble y con tamaño de partícula entre 30-300 μm. Su uso más común es en suspensión para el tratamiento de aguas. La ventaja que tiene es un buen contacto entre el catalizador y el contaminante y por ello, una alta eficiencia. Los fotocatalizadores de TiO₂ en polvo se pueden clasificar en:

Polvos comerciales obtenidos industrialmente a partir de minerales naturales como la ilmenita (FeTiO₃) y el rutilo, a partir dos métodos de tratamiento: con sulfatos, produciendo (TiO)SO₄ que generan compuestos muy contaminantes como Fe(SO₄), y con cloro, produciendo TiCl₄, en el que el cloro se recupera sin contaminar.

Desde el punto de vista de la fotocatalisis, el material en polvo más empleado es el P25 elaborado por la multinacional Degussa. Este polvo contiene un 70-80% de anatasa y un 20-30% de rutilo, posee una área superficie específica baja (50 m²/g) y las dimensiones de partícula no son uniformes, entre 30 y 100 nm. Este catalizador no soportado se ha convertido en el referente para la comparación de fotocatalizadores por su elevada eficiencia. Dicha eficiencia suele atribuirse a la mezcla de anatasa/rutilo y a la transferencia de electrones explicada en el apartado 2.1.

Polvos nanométricos obtenidos a escala de laboratorio a partir de procesos de pirólisis por vía húmeda a partir de TiCl₄ o mediante microemulsiones. La modificación del tamaño de partícula puede resultar beneficiosa para aumentar la eficiencia fotocatalítica. Esto podría producirse por efecto cuántico ^[29,31], donde se incrementa el ancho de banda del semiconductor, y por tanto, se aumenta el potencial redox, facilitando las reacciones de degradación del contaminante.

Desde un punto de vista ingenieril la utilización de materiales en polvo conlleva inconvenientes en el proceso ^[89] ^[105]. El más importante es la necesidad de una etapa de separación del fotocatalizador en la corriente de salida, con el fin de recuperarlo y evitar su liberación al medio. Normalmente, esta separación se lleva a cabo mediante procesos de sedimentación acelerada ^[106], separación magnética ^[107-109] o filtración, lo cual conlleva un encarecimiento del proceso.

Por esta razón, en los tratamientos de aire se trata de evitar la utilización de polvos y se recurre a depositar el semiconductor sobre soportes o sustratos. En este caso, existe una mayor complejidad en la preparación y una disminución de la superficie expuesta por unidad de masa, y por tanto una disminución de la efectividad.

La preparación de ***TiO₂ en forma de recubrimientos*** surge de la necesidad de desarrollar procesos que trabajen en continuo, y que se puedan utilizar tanto en medios acuosos como gaseosos, lo que eliminaría los costes de filtración y facilitaría los procesos de reutilización.

Las propiedades que debe tener un fotocatalizador soportado son:

- Buena adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.
- Resistencia química al proceso fotocatalítico y a los compuestos presentes en el medio.
- Resistencia mecánica a la abrasión producida por la corriente destinada al tratamiento y al lavado para la regeneración del fotocatalizador.
- Facilidad para la irradiación, en forma y dimensiones.
- Materiales transparentes a la radiación en el rango de activación del catalizador.
- Bajo coste y fácil proceso de síntesis.

En base a estas características se debe seleccionar el soporte más adecuado, tarea no trivial, ya que no existe un sustrato óptimo que cumpla todas las características. Se ha investigado el empleo de distintos materiales transparentes a la radiación UV, como:

- ***Sustratos de Vidrio*** en concreto portaobjetos de vidrio de borosilicato, que se caracterizan por una elevada resistencia al choque térmico, una elevada resistencia química y un bajo coeficiente de dilatación. Aunque es más caro que el vidrio sodocálcico, posee

mayor transmitancia en el UV, y es mucho más barato que la sílice vítrea (o vidrio de cuarzo).

– **Sustratos poliméricos**, son materiales baratos y ligeros. En concreto, el polietilentereftalato (PET) y el acetato de celulosa (AC) son transparentes a la radiación UV-A. El problema de estos materiales es su baja resistencia térmica, que provoca la deformación y la pérdida de sus propiedades por encima de los 150° C.

La Figura 1.6 muestra los espectros de transmisión de los sustratos vítreos y poliméricos PET y acetatos.

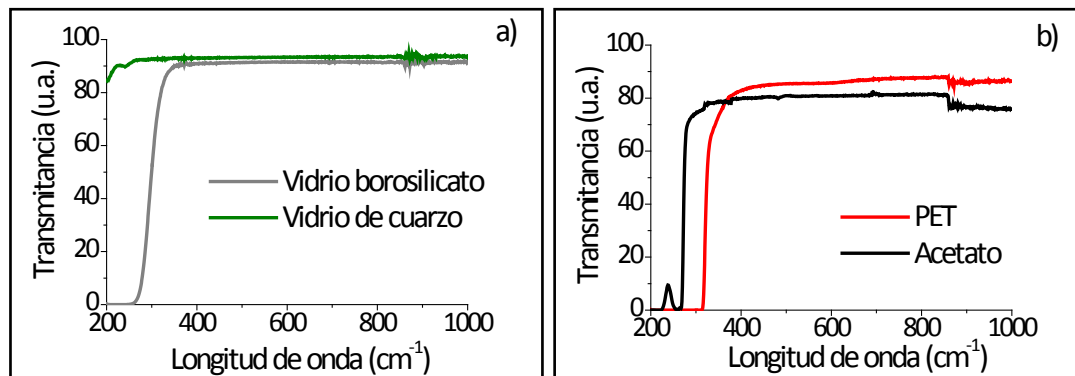


Figura 1.6. Espectros de trasmisión de UV-visible de los sustratos **a)** vidrios y **b)** poliméricos.

La deposición de TiO₂ sobre diversos sustratos se realiza a partir de diversos métodos. Los más importantes son:

– **Deposición química en fase vapor (CVD, “Chemical Vapour Deposition”)** ^[110-111]. Los precursores se encuentran en fase vapor y reaccionan a alta temperatura. La consolidación del recubrimiento sobre el sustrato se favorece mediante métodos de plasma ^[112-113], nebulización ^[114] u operando a baja presión o alto vacío. De esta forma se disminuye la temperatura de trabajo. Los recubrimientos que se obtienen son homogéneos y es un método muy versátil para recubrir piezas en 3D.

– **PVD por bombardeo iónico** (catódico o “sputtering”) ^[115-116]. Se utilizan cámaras con presiones menores de 10⁻⁵ Torr, con un cátodo de Ti bombardeado con un gas inerte (Ar) o reactivo (O₂). Los problemas de este método son la baja adherencia de las películas, y el control de la composición.

– **Proceso sol-gel**. Es un método químico que permite obtener recubrimientos cerámicos, vitrocerámicos y vítreos a temperaturas mucho más bajas que los métodos de

procesamiento convencional. Este método conlleva reacciones químicas entre partículas coloidales en un sol o entre especies poliméricas en una solución, formando una red que gelifica y cuyo solvente se elimina en un paso posterior. El gel seco poroso resultante se sinteriza para formar sólidos amorfos o cristalinos, a temperaturas relativamente bajas (400-1000 ° C) ^[117-118].

En este trabajo de tesis se ha seleccionado el método sol-gel para la preparación de los fotocatalizadores de TiO₂ por las numerosas ventajas que posee y que se describen a continuación.

1.3 EL MÉTODO SOL-GEL

Los orígenes del proceso sol-gel datan de 1846 ^[119], cuando el químico francés Jacques Ebelmen obtuvo de forma accidental un sólido transparente vítreo a partir de la reacción de un éster de ácido silícico con la humedad ambiente. Este nuevo método de procesamiento de materiales vítreos comenzó a desarrollarse en los años 70, por un grupo de científicos entre los que destacan Rawson en Reino Unido, S. Sakka y M. Yamane en Japón, J. Zarzycki en Francia, H. Schmidt y H. Scholze en Alemania y V. Gottardi en Italia ^[120].

Dentro de las ventajas del proceso sol-gel se encuentran la elevada pureza de los compuestos obtenidos, la diversidad de composiciones, la estabilidad química y térmica, las bajas temperaturas de densificación necesarias para la obtención de materiales, en comparación con los métodos convencionales ^[121], y la diversidad de productos que pueden obtenerse como: fibras, recubrimientos, piezas monolíticas, polvos y membranas ^[122].

Sin embargo, el proceso tiene algunas desventajas como el alto coste de los materiales de partida y la dificultad para obtener piezas en masa con buena estabilidad mecánica o capas con espesores gruesos, debido a la elevada contracción que sufre el material durante el secado y la sinterización ^[123].

1.4.1 Las rutas sol-gel

Los materiales por el método sol-gel pueden obtenerse mediante dos vías: la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos.

La *ruta coloidal* se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos y/o alcalinotérreos en un medio líquido (sol). La desestabilización del sol por adición de un electrolito provoca la formación de un gel que se

seca lentamente, y posteriormente se sinteriza a temperaturas entre 1000 y 1400° C formando el vidrio.

La *ruta de los alcóxidos* es la más utilizada y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y poli-condensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. Los pasos a seguir para la obtención de un material por esta ruta son: la selección de precursores apropiados, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Los alcóxidos se disuelven en el solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conduce a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel ^[124]. El proceso final consiste en eliminar el solvente, por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). Durante la conversión de sol a gel se pueden obtener recubrimientos, fibras a partir de hilado, moldear piezas, u obtener polvos o membranas. En la mayoría de los casos el material final se obtiene a partir del sinterizado del gel a temperaturas relativamente bajas, en el intervalo de 400- 1000° C ^[125].

1.4.2 Precursores sol-gel

Los precursores que más se utilizan en la síntesis de materiales por la vía sol-gel son los alcóxidos metálicos, que presentan una alta reactividad en presencia de agua. Los alcóxidos metálicos forman parte de los compuestos metalorgánicos, cuya fórmula química es $M(OR)_n$ donde M es el metal, R es un grupo alquilo como CH_3 , C_2H_5 , etc. y n es la valencia del átomo del metal ^[126].

Dentro de los metalorgánicos se pueden utilizar también los alquilalcóxidos ($M(OR)_{n-x}(R)_x$) como precursores en reacciones sol-gel; en ellos el grupo alquílico está unido directamente al átomo metálico. Estos grupos no se hidrolizan, por lo que permanecen en la estructura del gel y se eliminan con el tratamiento térmico, aunque pueden permanecer hasta temperaturas cercanas a 500° C. Asimismo, se pueden utilizar como precursores formiatos, acetatos, sales inorgánicas, etc ^[118].

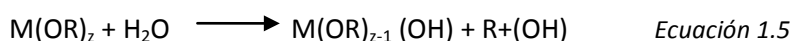
En la actualidad se conocen alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica y la selección del mismo es importante, ya que su solubilidad y reactividad varían ampliamente, dependiendo del metal y del número de coordinación que presente.

Por otro lado, la reactividad de los metalorgánicos dependerá del número de especies R no hidrolizables que presenten y del tamaño de las mismas ^[126]. Numerosos estudios realizados sobre el tamaño de los grupos OR han demostrado su influencia sobre las reacciones de hidrólisis y condensación siendo la velocidad de hidrólisis inversamente proporcional al tamaño de los grupos OR ^[126].

En el caso particular del titanio, es un elemento que posee valencia IV (número de coordinación n= 4) de forma que se puede rodear de 4 grupos OR hidrolizables. Los grupos alcoxi- más utilizados en la síntesis del TiO₂ contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbono en su cadena alquílica, y su reactividad decrece al aumentar la longitud de la cadena ^[127].

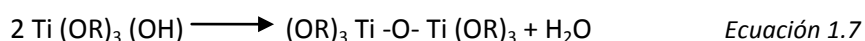
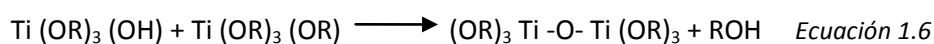
1.4.3 Hidrólisis y Condensación

En el proceso sol-gel, la hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de precursores alcóxidos en óxidos. Se puede definir como la reacción que tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido, reemplazando un ligando OR por un grupo hidroxilo, como se esquematiza en la *Ecuación 1.5* ^[125,128,126]:



donde M es un metal (Ti⁴⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, Zr⁴⁺, etc.) y R cualquier grupo alquilo.

Una vez iniciada la reacción de hidrólisis, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante una reacción de condensación, produciéndose cadenas de naturaleza M-O-M, liberando una molécula de agua o alcohol. Tomando como ejemplo la hidrólisis de los alcóxidos de titanio;



Estas reacciones ocurren simultáneamente y por eso es difícil estudiar los procesos por separado e independizar las reacciones de hidrólisis y condensación.

La extensión de estas reacciones depende de diferentes factores; entre los más importantes cabe destacar el tipo de alcóxido, el pH, la relación H₂O/alcóxidos y el tipo de catalizador. Además, el orden de adición de los componentes o la velocidad de adición del agua, pueden afectar a la polimerización sol-gel.

Los alcóxidos de metales electropositivos como el titanio, tienen una velocidad de hidrólisis y condensación muy rápida ^[126], lo que hace difícil evitar una condensación parcial. Una forma de controlar esta velocidad de hidrólisis y condensación es la modificación del alcóxido mediante adición de ligandos multidentados, como la acetilacetona, que forman estructuras tipo quelatos. Se consigue reducir la funcionalidad efectiva y la velocidad de hidrólisis y condensación de las especies precursoras debido al efecto estérico creado alrededor del átomo central, disminuyendo así la capacidad de hidrólisis ^[126].

1.4.4 Efecto del catalizador

La síntesis de los soles se puede realizar bajo condiciones ácidas o básicas. Brinker ^[125, 129] demostró que la naturaleza de los polímeros obtenidos es diferente para geles catalizados mediante catálisis ácida o básica, ya que el mecanismo que opera es diferente.

En condiciones de **catálisis básica** la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación ^[130]. El mecanismo de reacción que actúa en este caso es un ataque nucleofílico, donde el átomo metálico que está enlazado a átomos de oxígeno más electronegativos y rodeado de grupos OR pequeños, presenta sitios favorables para el ataque de los iones negativos OH⁻ (*Figura 1.7*). Este ataque por parte del grupo OH⁻ y desprendimiento del grupo OR, dependerá del tamaño y carga de ambas especies. Las especies poliméricas mayores tienden a reaccionar con las menores originando estructuras de mayor tamaño y entrecruzadas densamente.

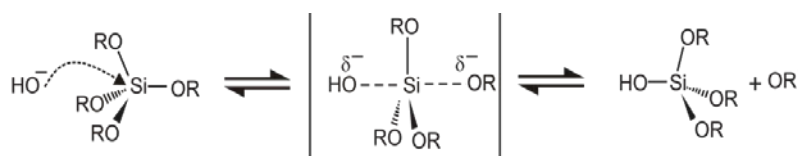


Figura 1.7. Mecanismo de reacción mediante ataque nucleofílico.

En el caso de **catálisis ácida** la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido (*Figura 1.8*). En este caso, los iones H⁺ que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados.

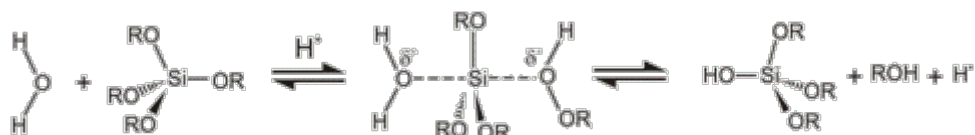


Figura 1.8. Mecanismo de reacción mediante ataque electrofílico.

Bajo condiciones ácidas se forman especies ligeramente entrecruzadas, de forma que el sol está formado por polímeros con estructuras de cadenas cortas y aisladas ^[126].

La Figura 1.9 muestra un esquema del crecimiento de las cadenas y polímeros hasta llegar a la gelificación para a) catálisis ácida y b) catálisis básica.

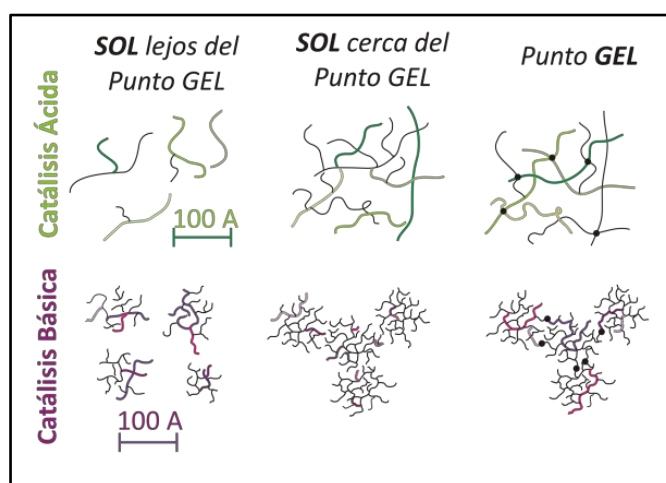


Figura 1.9 Estructuras obtenidas en a) medio ácido y b) en medio básico.

1.4.5 Relación agua/alcóxidos

La cantidad de agua juega un papel importante por su participación en las reacciones de hidrólisis y condensación ^[126]. Las soluciones preparadas mediante catálisis ácida con concentraciones de agua bajas conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor se forman polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales, y geles monolíticos ^[131].

1.4.6 Tipo de disolvente

La necesidad de utilizar disolventes se debe a la inmiscibilidad del agua con los alcóxidos ^[131]. Los disolventes que más se utilizan son alcoholes, como metanol, etanol o propanol. El alcohol aumenta la solubilidad del medio y permite obtener soles con buena homogeneidad. Es aconsejable que el alcohol empleado sea el mismo que genera la

hidrólisis de los radicales orgánicos del alcóxido para evitar fenómenos de re-esterificación, es decir, reacciones parásitas que supongan un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal y modifiquen su velocidad ^[132]. También es importante la cantidad de alcohol utilizada, ya que cantidades elevadas pueden inhibir la reacción de hidrólisis, debido a la generación de alcohol durante la propia etapa de hidrólisis ^[133].

1.4.7 Transición sol-gel

Durante la transición sol-gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación (t_g), en el que la viscosidad aumenta bruscamente ^[126]. Según Scherrer y col. ^[129], la gelificación es el proceso en el cual la solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico.

Los factores que influyen sobre el tiempo de gelificación son: la relación agua/alcóxidos, el pH, la concentración del alcóxido y la temperatura ^[128,126].

Una velocidad de gelificación alta genera estructuras más abiertas y porosas, debido a que los aglomerados presentes en el sol se unen más rápidamente entre sí, sin posibilidad de re-ordenarse posteriormente ^[126].

1.4.8 Secado y sinterización

Una vez producido el gel y antes de la sinterización para la formación del vidrio, el siguiente paso es eliminar los residuos de solvente, en su mayoría alcohol y agua. Esta etapa limita la posibilidad de obtener piezas monolíticas grandes o recubrimientos gruesos debido a las fuertes contracciones generadas. Las dificultades se pueden minimizar usando velocidades de secado muy bajas o periodos muy largos, atmósferas controladas o condiciones hipercríticas.

Durante las etapas iniciales de secado, la evaporación del líquido de los microporos origina grandes tensiones capilares, responsables del inicio del agrietamiento. Estas fuerzas capilares dependen de la velocidad de evaporación, que es directamente proporcional a la presión de vapor del solvente e inversamente proporcional al tamaño de los poros. Por lo tanto, tiende a reducir el agrietamiento del gel obteniendo una estructura de poros más grandes y una red más fuerte en el gel.

En las etapas finales de secado se produce el agrietamiento como resultado de una contracción no uniforme. Esto puede deberse a gradientes de temperatura, inhomogeneidades de la composición y velocidades de reacción diferentes. Es preferible una distribución de tamaño de poro estrecha, para evitar diferencias de tensiones que puedan agrietar el gel ^[118].

El proceso de sinterización es el tratamiento térmico del gel seco para convertirlo en un vidrio o material cristalino. Para ello, se aplican temperaturas por encima de la temperatura de la transición vítrea (T_g). En esta etapa tienen lugar una serie de transformaciones químicas y estructurales que conducen a la densificación de la pieza, que son: la desorción física del agua y solventes de las paredes de los microporos, carbonización y combustión de grupos orgánicos residuales, condensación-polimerización, relajación del volumen y sinterización por flujo viscoso ^[129]. En función de la composición y tratamiento térmico los materiales pueden cristalizar total o parcialmente.

1.4 RECUBRIMIENTOS PRODUCIDOS POR SOL-GEL

Entre las múltiples aplicaciones del proceso sol-gel una de las más atractivas es la deposición de recubrimientos o capas. De hecho, la primera patente relacionada con el proceso sol-gel en 1939, se basa en la obtención de recubrimientos de SiO_2 y TiO_2 ^[134].

Las técnicas de deposición más utilizadas son el centrifugado, la pulverización, la deposición electroforética y la inmersión, siendo ésta última la más estudiada. Comparadas con otros métodos de deposición convencionales como CVD, pulverización asistida por plasma, evaporación/condensación, etc., las técnicas de deposición de soles se caracterizan por ser procesos esencialmente mecánicos que no necesitan un gran equipamiento, que se pueden aplicar a sustratos con formas complejas y de gran tamaño, y sobre sustratos que no admiten tratamientos a alta temperatura, como es el caso de la mayoría de los metales o polímeros.

A continuación se describe brevemente las técnicas de deposición por inmersión, centrifugado, pulverización y deposición electroforética.

1.5.1 Recubrimientos por inmersión

El proceso de inmersión (en inglés "*dip-coating*") es el más utilizado para la producción de recubrimientos sol-gel. Transcurre en cuatro etapas ^[125]: (1) inmersión del sustrato, (2)

extracción a velocidad constante y controlada, (3) drenaje con evaporación de disolventes y (4) consolidación de la capa. El sustrato a recubrir se introduce en la solución hasta que ésta lo recubra perfectamente, y se extrae a velocidad constante, estableciéndose un régimen estacionario donde intervienen el sol, el sustrato y la atmósfera. De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico ^[135,129].

En la *Figura 1.10* se muestra un esquema de las etapas del proceso de inmersión antes de la etapa de consolidación térmica.

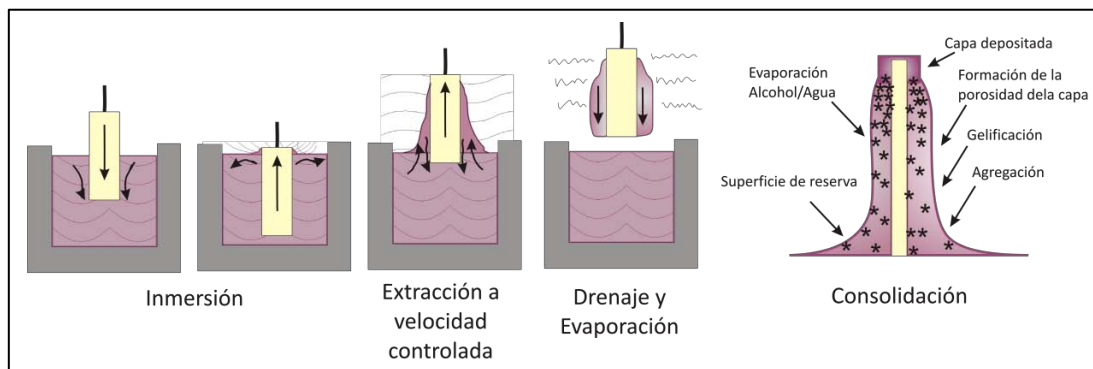


Figura 1.10 Etapas del proceso de inmersión-extracción.

Las condiciones principales del sol para preparar recubrimientos por inmersión son principalmente: baja concentración y baja viscosidad. Esto permite usar velocidades de extracción altas al reducirse los efectos de borde o imperfecciones superficiales.

La etapa de extracción es la más importante y sus fundamentos teóricos han sido ampliamente estudiados ^[125,135,129]. En esta etapa, están presentes seis tipos de fuerzas:

–Una *fuerza de arrastre*, que aparece entre la solución y el sustrato a medida que éste se extrae y que es proporcional a la viscosidad (η) y a la velocidad de extracción (v), con dirección paralela a la velocidad de extracción.

Ecuación 1.8

–La *fuerza de la gravedad*, que actúa en sentido contrario a la anterior y es proporcional a la densidad del líquido (ρ).

Ecuación 1.9

–La tensión *superficial* del sol (σ_{LV}), que reduce la presión en el menisco cóncavo que forma la capa líquida arrastrada por el sustrato con la superficie líquida del baño.

$$p = p_{atm} - \frac{\sigma_{LV}}{r} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

donde p_{atm} es la presión atmosférica y r el radio del menisco. Esta fuerza actúa en el mismo sentido que la gravedad. También pueden formarse gradientes de tensión superficial con la generación de fuerzas adicionales.

–La *inercia o momento de flujo de la capa de líquido* que separa la zona de deposición del resto del líquido. Esta fuerza tiende a arrastrar esta superficie imaginaria hacia arriba al desplazarse el sustrato.

—————
Ecuación 1.11

–Las *interacciones entre el sustrato y la fase líquida*, que son fuerzas de tipo *van der Waals*, o electrostáticas en el caso de las soluciones iónicas. Esta interacción sólo tiene importancia en capas con espesores menores de 1 μm .

–El *gradiente de tensión superficial*, que genera fuerzas adicionales.

Una cuestión importante es determinar el espesor de la capa depositada por inmersión. A lo largo de los años se han ido buscando expresiones que relacionen el espesor de la capa con los distintos parámetros del sol. La primera expresión recogida en la bibliografía fue la obtenida por Landau y Levich ^[136] en 1942, quienes mediante la introducción de un factor de contracción dentro de la expresión del espesor de la capa líquida (ecuación no mostrada), obtienen la siguiente expresión para el espesor de la capa consolidada *Ecuación 1.12*:

————— — — —
Ecuación 1.12

donde ρ_d y ρ_s son la densidad del disolvente y de la capa sinterizada, respectivamente, y σ_{LV} es la tensión superficial.

Strawbridge y James ^[137-138] desarrollaron una nueva expresión considerando la teoría de flujo de fluidos y encontraron que el espesor de la capa viene determinado por:

$$\text{---} \quad \text{---}$$

Ecuación 1.13

donde J es la constante adimensional de flujo, definida por:

$$\frac{\text{---}}{\text{---}}$$

Ecuación 1.14

donde j es el caudal del líquido por unidad de longitud. La representación del log e frente a log v da una línea recta de pendiente 0,5.

En 1990, Guglielmi y col. ^[139-140] dieron un paso adelante, considerando que el valor de ρ_d no es la densidad del alcohol, ya que sólo en el caso de relaciones de H₂O/TEOS menores de 2 se puede considerar que el medio líquido es puramente alcohólico. Para relaciones mayores de 2 hay agua residual y, por tanto, el valor de ρ_d debe corresponder a la mezcla de alcohol y agua en sus respectivas proporciones. Este factor dependerá del grado de extensión de las reacciones de hidrólisis y poli-condensación en el momento de la extracción del sustrato. Para evitar este problema, Guglielmi desarrolló una nueva expresión del espesor que no depende de la densidad del disolvente.

$$\text{---} \quad \text{---}$$

Ecuación 1.15

donde C es la concentración del sol, ρ y ρ_s son la densidad de sol y de la capa sinterizada, respectivamente, y J la constante adimensional de flujo. A través de esta ecuación se puede calcular el espesor de capa en función de los parámetros del proceso y de las propiedades de la solución. El valor de J se calcula a través de la expresión de la capa líquida:

$$\text{---}$$

Ecuación 1.16

representando e_i frente a $(\eta v / \rho g)^{1/2}$ ^[129].

En el caso de los soles utilizados para preparar recubrimientos, las especies poliméricas están muy separadas entre sí, y durante la extracción son arrastradas y se concentran debido al drenaje, evaporación y posterior condensación. El sol se concentra del orden de 20 a 30 veces y la viscosidad aumenta debido al incremento de la concentración y a las reacciones de condensación, que conducen a la gelificación de la capa.

1.5.2 Recubrimientos por pulverizado

El principio de la pulverización se basa en la dispersión y proyección de un líquido (o suspensión) hacia una superficie (sustrato) por medio de un gas de transporte, normalmente aire o nitrógeno (Figura 1.11).

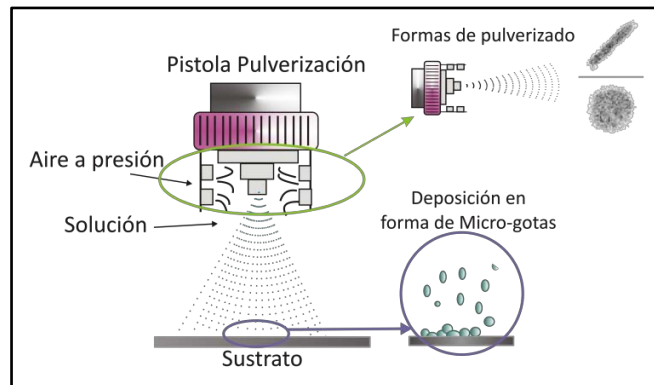


Figura 1.11 Esquema del proceso de pulverizado.

La producción de recubrimientos por pulverización (“spray-coating”, en inglés) tiene asociada una serie de ventajas muy importantes frente a la inmersión ^[141-142]:

- Mayores velocidades de aplicación.
- Mayor flexibilidad en cuanto a la geometría del sustrato.
- Posibilidad de recubrir sólo una cara.
- Menor cantidad de solución necesaria.
- Menor contaminación de la solución.

Al finalizar la pulverización se disminuye la velocidad de pulverizado de forma que las gotas de solución comienzan a evaporarse por completo, dependiendo de su tamaño, tiempo de exposición, humedad relativa y otras condiciones ambientales, lográndose una distribución uniforme en toda la superficie pulverizada.

Para la pulverización se usan boquillas atomizadoras neumáticas con distintos diseños; plana, redonda o circular, etc. Entre ellas, la más común es la pulverización plana, la cual distribuye el líquido en forma de abanico o en forma de lámina. Sin embargo, la calidad de los recubrimientos, en particular su rugosidad.

La obtención de recubrimientos de baja rugosidad puede lograrse mediante la saturación del gas de transporte con el solvente utilizado en la solución ^[143] o bien mediante la utilización de aditivos especiales. Estos aditivos, con altos puntos de ebullición

como 1,3-butanodiol, etilenglicol o glicerol, cumplen la función de disminuir la velocidad de evaporación del solvente durante la proyección de la gota favoreciendo la formación de una película líquida sobre el sustrato.

1.5.3 Recubrimientos por centrifugado

El centrifugado (“spin-coating”, en inglés) es una técnica que se utiliza para depositar películas delgadas con una alta uniformidad, sobre sustratos planos. Se deja caer una cantidad determinada del sol sobre el sustrato, mientras este gira en un plano horizontal a alta velocidad ^[126]. La solución se expande por toda la superficie gracias a la fuerza centrífuga y el exceso se escurre y elimina por los bordes del sustrato (Figura 1.12).

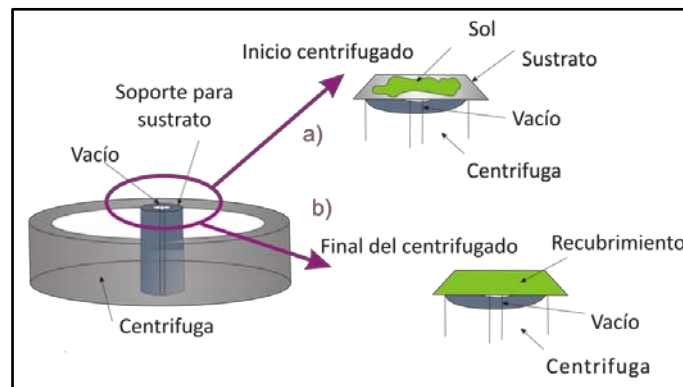


Figura 1.12 Esquema del proceso de centrifugado; a) en el momento antes de iniciar el centrifugado y b) en el momento después de obtener el recubrimiento.

Bornside y col. ^[144] dividen el proceso de deposición en cuatro etapas:

- a) Deposición. El líquido se deposita sobre la superficie.
- b) Centrifugado. El líquido fluye radialmente hacia los bordes, conducido por la fuerza centrífuga.
- c) Drenaje. El exceso de líquido escurre por los bordes abandonando el sustrato. La velocidad de eliminación va disminuyendo al incrementarse el espesor de la película, debido al aumento de la viscosidad.
- d) Evaporación. Una de las ventajas del proceso de centrifugación es que la película se vuelve uniforme en espesor durante la etapa de drenaje, ya que la viscosidad no depende de la cizalla y no varía sobre el sustrato. Durante el drenaje la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de la gravedad, generando un rápido adelgazamiento de la capa. De esta forma, el espesor depende de la velocidad y el tiempo de rotación. Una mayor velocidad

angular de giro y tiempo de rotación alto, produce recubrimientos con espesores bajos. Por otro lado, el espesor también depende de la concentración de la solución y el solvente, siendo necesario usar disolventes muy volátiles para que se evaporen más rápidamente y se consigan capas más homogéneas.

En la etapa de centrifugado el espesor de la capa en cada instante e_t viene descrito por la ecuación ^[145]:

Ecuación 1.16

donde e_0 es el espesor inicial, t es el tiempo, η la viscosidad del sol, ρ la densidad del sol y ω es la velocidad angular, ρ y ω se consideran constantes. El espesor, que en un principio no es uniforme, tiende a la homogeneidad, siguiendo la expresión anterior. La película alcanza su espesor final por evaporación, después de que la película se vuelva lo suficientemente fina y viscosa como para que no fluya.

Este método se utiliza comúnmente en el campo de la microelectrónica y óptica de materiales, para obtener recubrimientos uniformes y delgados, del orden decenas de nm.

1.5.4 Recubrimientos por deposición electroforética (EPD)

La deposición electroforética (EPD) es un proceso que permite la obtención de recubrimientos y materiales autosoportados cerámicos y vítreos a partir de suspensiones estables de partículas por la acción de un campo eléctrico. Esta técnica es el resultado de dos procesos: electroforesis y deposición. Al aplicar un campo eléctrico, las partículas que se encuentran suspendidas en un líquido son forzadas a migrar por electroforesis hacia el electrodo de signo contrario y formar un depósito sobre el mismo. A través de este proceso se obtienen recubrimientos que deben ser posteriormente tratados térmicamente para obtener un material sinterizado ^[126].

1.5.5 Secado y sinterización de los recubrimientos

Además de los fenómenos físicos y químicos que gobiernan la hidrólisis y policondensación de los recubrimientos, durante el secado de las capas se produce un solapamiento que origina una competencia entre la condensación (que vuelve rígida la estructura dificultando la resistencia a la compactación) y la evaporación (que compacta la estructura). Estos fenómenos duran unos minutos o segundos.

donde r_m es el radio del menisco, r_p es el radio de los poros, θ es el ángulo de contacto y γ_{LV} es la fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco cóncavo.

A partir del punto crítico la estructura ya no es tan flexible y la contracción está muy limitada, entonces el radio de curvatura de la superficie disminuye. Así, cuanto más rígido es el material, antes cesa la contracción durante el secado, lo que origina recubrimientos más porosos^[147].

Al producirse el secado de la capa, ésta se contrae en volumen. Una vez que las capas se fijan al sustrato no es posible la contracción en la dirección paralela al mismo y la reducción se traduce en una disminución en el espesor. Cuando el recubrimiento solidifica y las tensiones no pueden relajarse por fluencia, se desarrollan tensiones de tracción en el plano del sustrato:

$$\text{—————} \qquad \text{Ecuación 1.11}$$

donde E es el módulo de Young, ν es el coeficiente de Poisson y f_s y f_r son la fracción volumétrica de disolvente en el punto de solidificación y la residual en el recubrimiento seco, respectivamente.

Scherrer postula que las tensiones en la capa son similares a las tensiones en el líquido ($\sigma \sim \rho$). Por eso es común observar que los recubrimientos no se fisuran cuando su espesor está por debajo de un valor crítico, $e_c = 0,2 - 2 \mu\text{m}$. En una capa bien adherida, el espesor crítico para la propagación de grietas viene dado por:

$$\text{—————} \qquad \text{Ecuación 1.12}$$

donde K_{Ic} es el factor crítico de intensidad de tensiones y Ω es una función que depende de la relación entre el módulo elástico del recubrimiento y del sustrato (en películas $\Omega = 1$). Para espesores menores de e_c la energía requerida para propagar la fisura es mayor que la ganada por la liberación de tensiones y no se observa agrietamiento^[147]. Se ha comprobado que el espesor crítico no es único sino que cambia con las condiciones de procesamiento.

Para evitar el agrietamiento de una película se puede incrementar la tenacidad (K_{Ic}) de la película, reducir el módulo de Young, reducir la fracción en volumen del disolvente en el punto de solidificación, reducir la tensión superficial del disolvente o bien reducir el espesor de la película. Otras opciones son: añadir controladores de secado denominados,

DCCA o producir recubrimientos porosos que relajen las tensiones y permitan aumentar el espesor.

1.5 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS POR SOL-GEL

En los últimos años, existe un creciente interés en la preparación de materiales funcionales con estructuras ordenadas ^[148]. Este tipo de materiales con homogeneidad en distribución, tamaño y forma de poro, y con porosidad ordenada en canales, despierta un especial interés para su aplicación en procesos fotocatalíticos y de separación, donde son necesarios el control del confinamiento y del régimen de flujos.

El primer trabajo relacionado con la síntesis de materiales con ordenamiento de la porosidad fue publicado en 1992 por Olson y col. de la empresa Mobil ^[149]. Este grupo de investigadores descubrieron una nueva familia de materiales mesoporosos, bautizados como M41S, MCM-41, MCM-48, etc. (MCM, del inglés “Mobil Composition of Matter”). Estos materiales son silicatos y aluminosilicatos, con porosidad periódica en la red inorgánica y tamaños de poro comprendidos entre 2 y 10 nm, sintetizados combinando el método sol-gel y el uso de tensioactivos.

Esta investigación marca el inicio de la evolución y el estudio en la síntesis de los materiales mesoporos con propiedades características: estructuras inorgánicas cristalinas o amorfas, con porosidad controlada por el tipo de surfactantes, tamaños de poro homogéneos con valores comprendidos entre 2 y 50 nm, distribuciones de poro estrechas y superficies específicas elevadas y accesibles.

Estos materiales se denominaron mesoporosos (prefijo meso-, del griego intermedio) ya que sus tamaños de poro característicos se encuentran comprendidos entre 2 y 50 nm, entre los materiales microporosos, como las zeolitas, y los materiales macroporosos. Esta clasificación de sólidos porosos, naturales y sintéticos, fue propuesta en 2001 por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, en inglés) ^[150].

A lo largo de este apartado se describirán los parámetros de síntesis de estos materiales, describiendo la química de los tensioactivos utilizados, las distintas vías de síntesis y los mecanismos de formación y control de la porosidad ^[151-153].

1.7.1 Sistema surfactante o agente director de estructura

Conocer el comportamiento del surfactante en disolución acuosa es imprescindible para entender la relación entre el surfactante y la formación de la meso-estructura.

Los surfactantes son moléculas orgánicas anfífilas, especies químicas de naturaleza mixta, polar-no polar ^[154]. Sus propiedades generales y su comportamiento se deben a la presencia de una parte hidrófoba, que es una cadena hidrocarbonada compuesta entre 6 y 20 carbonos, y una parte hidrófila, que corresponde con la parte polar de la molécula (Figura 1.13).



Figura 1.13 Comportamiento de los surfactantes en solución acuosa.

El grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a la disolución completa; en cambio, el grupo hidrófobo, tiende a contrarrestarlo debido a su insolubilidad.

Existen distintos tipos de surfactantes que se clasifican en función de la naturaleza de la molécula que forma la parte hidrófila y por tanto, en su forma de disociación en medio acuoso ^[155]: **surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos.**

Surfactantes aniónicos: En solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes más utilizados: detergentes sintéticos como sulfonatos de alquilbenceno, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como los alquifosfatos ^{[156],[157],[158],[159]} entre los que destaca, el lauril éster sulfato ^[160].

Surfactantes no-iónicos: En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como: alcohol, fenol, éter o amida. La parte hidrófoba es generalmente un radical alquilo o alquil benceno ^[161,160,162-164]. Entre los más conocidos y utilizados se encuentran: Óxidos de polietileno (PEO) ^[165-166], Pluronic F127 ^{[172],[165-166],178,[167],[161,168],[161,169-170],[171],[172],[173],[174],[175-176],[177],[178],[179-180],[181],[182],[183],[184],[185],[186],[187]}, Pluronic P65 ^[188], Pluronic P105 ^[189], Pluronic P123 ^[165-166] ^{[190-}

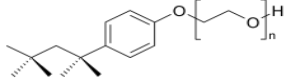
192]-[193] [188] [194] [162] [195-196] [171] [197] [198] [173] [199-200] [201] [202-203] [204],[205],[206],[207], Polietilenglicol hexadecil éter P5884- Brij58 [167],[161,168],[208-210,167],[211],[212], Polietilenglicol (PEG) [213-219], Tritón X100 [214].

Surfactantes catiónicos: Se disocian en un catión orgánico anfífilo (generalmente un grupo amonio cuaternario) y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes son difíciles de fabricar y por tanto muy caros, por eso se usan en aplicaciones muy especiales [160]. Entre los más utilizados se encuentran, el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [220],[221],[222-223],[224] y el cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) [220],[225],[214],[226],[227].

Anfotéricos: este grupo de surfactantes combinan en la misma molécula un grupo con tendencia aniónica y otro con tendencia catiónica. Según el pH del medio domina una u otra (aniónico a alto pH, catiónico a bajo pH).

La *Tabla 1* muestra algunos de los surfactantes más utilizados, clasificados según el tipo, subtipo, acrónimo y fórmula molecular.

Tabla 1 Tipo y fórmula molecular de los surfactantes más utilizados.

Tipo	Subtipo	Nombre	Acrónimo	Estructura
Iónico	Aniónico	Pluronic F127	F127	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H})_y(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z\text{OH}$
		Pluronic P105	P105	$\text{H}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_x-\left[\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \right]_y-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_z-\text{OH}$
		Polietilenglicol hexadecil éter	Brij56	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-(\text{CH}_2)_{15}-\text{Me}$
			Brij58	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-(\text{CH}_2)_{18}$
		Tritón X100	Tritón	
		Docecil sulfato sódico	SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})_2\text{ONa}$
	Polietilenglicol	PEG	$\text{H}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n-\text{OH}$	
Catiónico	Cloruro de cetiltrimetilamoni	CTAC	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \text{Cl}^-$	
	Bromuro de cetiltrimetilamoni	CTAB	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\overset{\text{Br}^-}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3$	
No-iónico	-----	Alquilamina	-----	$\text{R}-\text{NH}_2$

Los surfactantes catiónicos y los no-iónicos son los más utilizados en la síntesis de materiales mesoporosos y mesoestructurados. Existen gran cantidad de estudios basados en la síntesis y caracterización de recubrimientos mesoporosos de TiO_2 con este tipo de surfactantes.

Cuando un surfactante ^[228] se encuentra disperso en una solución acuosa, tiende a autoasociarse de forma predecible. La parte hidrofílica del surfactante o cabeza tratará de interactuar con el medio polar, mientras que la parte hidrofóbica o cola tratará de evitar el contacto con la parte polar. Esto puede lograrse de dos formas: o bien colocándose en la superficie del disolvente o bien creando micelas que minimizan la superficie de contacto entre la parte hidrófoba y el solvente acuoso polar, disminuyendo así la tensión superficial del líquido. Si la concentración de surfactante es baja se ve favorecida la disposición del surfactante en la superficie del disolvente polar. Sin embargo, si la concentración es alta se favorece la micelación ^[229] (*Figura 1.14*). La concentración a partir de la cual los surfactantes forman espontáneamente las micelas se denomina concentración crítica micelar (CMC, del inglés “critical micelle concentration”) y es característica para cada surfactante ^[228].

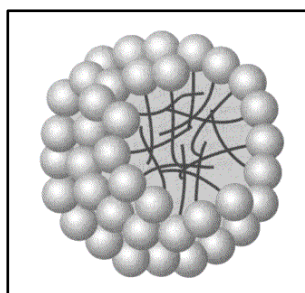


Figura 1.14. Estructura de una micela

Las propiedades de la solución (surfactante-medio acuosa) definen la estructura y la forma de las micelas. Entre los parámetros más importantes destacan la viscosidad, la temperatura, la concentración de surfactante y el pH. Las formas de micelación más importante aparecen esquematizadas en la *Figura 1.15* ^[230], 82].

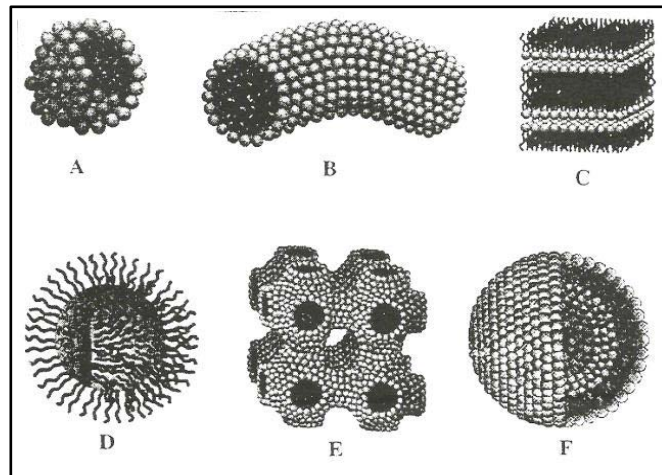


Figura 1.15 Tipos de micelas en solución acuosa: a) esféricas, b) cilíndricas, c) agregado laminar, d) inversas, e) agregado cúbico y f) liposoma.

A continuación se muestra el diagrama de fases para el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en agua, donde aparecen indicadas las distintas estructuras que se forman en función de la concentración de surfactante y la temperatura, *Figura 1.16.* ^[231].

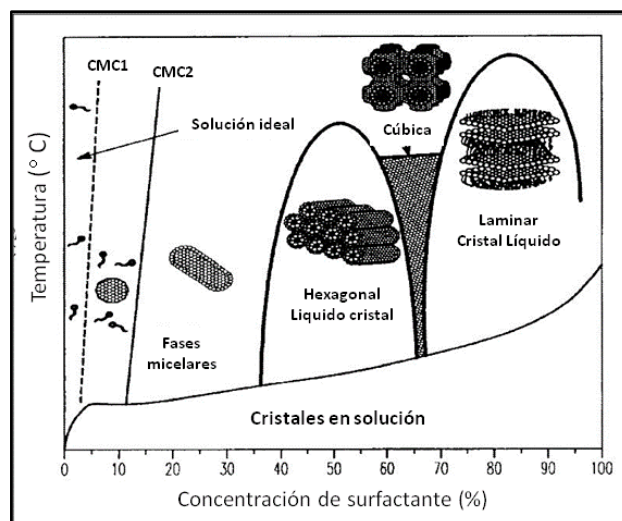


Figura 1.16 Diagrama de fases para el CTAB en agua.

En la *Figura 1.16* se observa que a bajas concentraciones de surfactante, las moléculas se encuentran aisladas. A medida que aumenta la concentración, en torno al 3% (a temperatura de 25° C) comienzan a formarse las primeras micelas, en este caso esféricas, al alcanzarse la primera concentración crítica micelar (CMC1). Si se continúa aumentando la concentración las micelas van cambiando de forma; al alcanzarse la segunda concentración

crítica micelar (CMC₂), pasan de esféricas a cilíndricas. La concentración requerida para la formación de ambas micelas, esféricas y cilíndricas, depende fuertemente de las condiciones de síntesis, tales como del tipo de surfactante y la temperatura. Aumentando aun más la concentración, las micelas cilíndricas comienzan a ordenarse entre ellas formando una fase tipo cristal-líquido denominada como mesofase, primero hexagonal, después cúbica y por último, laminar ^[230].

1.7.2 Mecanismos de formación de materiales meso-estructurados

Tras el desarrollo de los primeros materiales meso-estructurados, materiales que tienen una distribución de poro estrecha y que están dispuestos periódicamente en una red inorgánica, surge un gran interés en conocer los mecanismos de formación de estas nuevas composiciones y conocer los parámetros fundamentales que controlan el proceso. Aunque no está claro cuál es el mecanismo que impera, a continuación se presentan los mecanismos más importantes que se plantean planteados en la literatura. La mayoría se han desarrollado para sistemas de sílice elaborados en medios alcalinos, utilizando surfactantes catiónicos tipo amonios cuaternarios.

1.7.3.1 El mecanismo LCT (Liquid Crystal Template)

El primer mecanismo propuesto fue descrito por el grupo de Beck y col. ^[232] y se denomina mecanismo LCT (del inglés "Liquid Crystal Template"). Este mecanismo propone que la estructura final del material es muy parecida a las mesofases generadas por el propio surfactante cuando éste se encuentra aislado en solución, tanto en geometría como en tamaño de poro. La estructura final estará relacionada con las características geométricas del surfactante utilizado. Los autores consideran que la organización depende de las interacciones en la interfase formada entre las especies inorgánicas (precursores) y la fase orgánica (micelas del surfactante). A partir de esta hipótesis proponen dos rutas para explicar la estructura final. La *Figura 1.17* muestra las dos vías propuestas para obtener un material con una estructura final hexagonal tipo MCM 41.

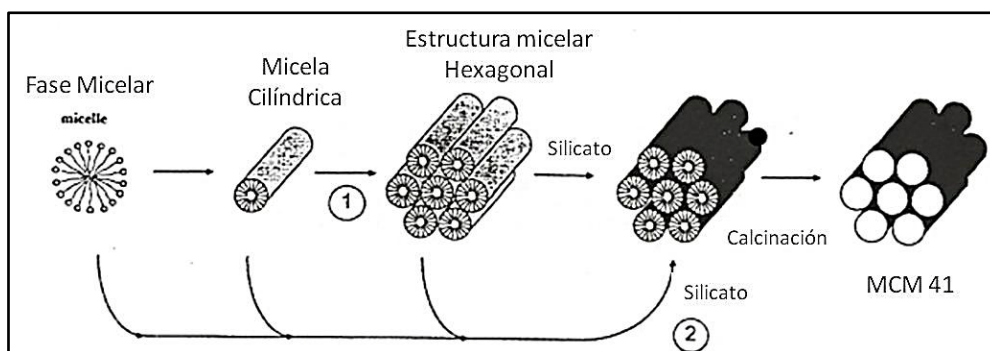


Figura 1.17 Mecanismo LCT de formación de mesofases según Beck y col. ^[232].

En el primer caso (ruta 1), la solución de partida contiene una fase tipo cristal-líquido con estructura hexagonal, como la del material final, sobre la que los precursores de la red inorgánica, en este caso sílice, se depositan a través de interacciones electrostáticas entre la cabeza polar del surfactante y las especies que se condensan. Esto es lo que sucede generalmente en los procesos de biomineralización o donde la nucleación y crecimiento de la fase inorgánica se realiza sobre el soporte orgánico, que es el que dirigirá el crecimiento.

En el segundo caso (ruta 2), la solución contiene micelas cilíndricas aisladas que se organizan en una estructura hexagonal cuando se produce la adición de las especies inorgánicas. En este momento las especies inorgánicas interactúan con las cabezas polares de los surfactantes, por interacción electrostática, van formando conjuntamente la estructura hexagonal y condensándose. Por tanto, esta segunda vía muestra un comportamiento conjunto (auto-ensamblaje) entre las especies orgánicas e inorgánicas.

Posteriormente, se demostró que la primera hipótesis no era correcta porque bajo las condiciones empleadas por Beck y col, la concentración del surfactante era inferior a la concentración crítica micelar. En particular, Davis y col. ^[233] demostraron, mediante estudios por RMN ¹⁴N de la solución, la ausencia de mesofases hexagonales, ni al inicio ni en el transcurso de la síntesis, concluyendo que este modelo no era correcto. Ellos consideraron que el mecanismo más correcto era el segundo donde se daba un fenómeno conjunto durante el cual las especies inorgánicas se absorben en la superficie de las micelas cilíndricas presentes en la solución, provocando la organización y conduciendo a la mesofase final, en este caso, con simetría hexagonal.

1.7.3.2 El mecanismo de transformación de fases

Paralelamente a los estudios de Beck, el grupo de Stucky en la Universidad de Santa Bárbara postuló otro mecanismo basado en la formación de una fase laminar intermedia que sirve de base para la organización del material ^[234]. Para ello introdujeron el concepto de densidad de carga superficial (“charge density matching”) en la interfase que se forma entre las especies orgánicas e inorgánicas, y que será la encargada de la formación de la mesofase. Ellos consideran que al inicio de la reacción, bajo condiciones de síntesis en medio básico, las especies inorgánicas están poco condensadas y muy cargadas. Estas especies, que se pueden considerar como ligandos multidentados, van a interactuar con las cabezas polares del surfactante. Dada la alta densidad de carga superficial, la interfase no puede curvarse, y por eso adopta una forma laminar. Posteriormente, y asociado a la polimerización preferente de la sílice en la interfase, la densidad de carga superficial disminuye y las moléculas del surfactante se reorganizan para adoptar una estructura más curvada, adaptándose a esa nueva densidad de carga superficial, tipo estructura hexagonal.

El problema que se plantea a la hora de considerar un mecanismo u otro como el correcto, es que no se pueden separar las contribuciones de los diferentes parámetros que intervienen en la síntesis, que además son muchos. En particular, es muy difícil separar lo que pasa con las moléculas de tensoactivo en el medio, así como con la evolución de las especies inorgánicas que se están condensando. Firouzi y col. ^[235] realizaron un estudio detallado sobre los procesos de condensación de la sílice en presencia de un surfactante, por RMN y difusión de neutrones a bajo ángulo, donde consideran la existencia de un proceso de auto-ensamblaje, parecido al propuesto por Beck y col. La principal diferencia con respecto al estudio de Beck, es que Firouzi no considera la formación de micelas cilíndricas sino esféricas y es cuando se produce la adición de las especies de sílice cuando estas micelas se alargan y toman la forma cilíndrica. La solución del surfactante se comporta como una fase tipo cristal-líquido, que se transforma por la adición de especies de silicato. Sin embargo, el estudio de Firouzi y col. muestra que realmente no hay un único mecanismo de formación de la sílice mesoestructurada. Los fenómenos son complejos y dependen de numerosos parámetros (temperatura, pH, tiempos de reacción, concentración de reactivos, presencia de otros surfactantes...). Una variación de cualquiera de estos parámetros puede producir cambios importantes en el mecanismo.

1.7.3.3 Recubrimientos meso-estructurados. Método de Auto-ensamblaje por Evaporación inducida (EISA)

Además de los métodos típicos utilizados para preparar recubrimientos por el método sol-gel como la técnica de inmersión o centrifugado, hay que destacar la técnica auto-ensamblaje por evaporación inducida (EISA, del inglés “evaporation induced self-assembly”) introducida por el grupo de Brinker y col. [153], y que es particularmente adecuada para la obtención de películas meso-estructuradas. Los primeros trabajos describen recubrimientos de sílice meso-estructurada obtenidos por el método EISA utilizando surfactantes y fueron publicados por los grupos de Ozin y Brinker [236-239], basándose en los primeros trabajos de Mobil y col. Desde entonces, se han publicado multitud de trabajos que combinan distintos precursores sol-gel con diferentes surfactantes para dar lugar a una gran variedad de meso-estructuras con dimensiones de mesoporos en el intervalo de 2-20 nm [240-241].

Este método se basa en la preparación de una solución homogénea del precursor inorgánico y surfactante en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua, donde $C_0 \ll CMC$ (C_0 = concentración inicial; CMC = concentración micelar crítica). Durante la deposición el sustrato se sumerge en la solución y se extrae a una velocidad controlada (Figura 1.18). En un primer momento se produce la evaporación, preferentemente del etanol, y el aumento consiguiente de la concentración en la película que se está formando. El progresivo incremento de la concentración del surfactante conduce a la formación de micelas de surfactante y al auto-ensamblaje de estas micelas precursor-surfactante y a su posterior organización en mesofases cristal-líquido. Estas primeras especies sirven para nuclear y orientar las mesofases. Como resultado final, se obtiene una película delgada que está altamente orientada respecto a la superficie del sustrato.

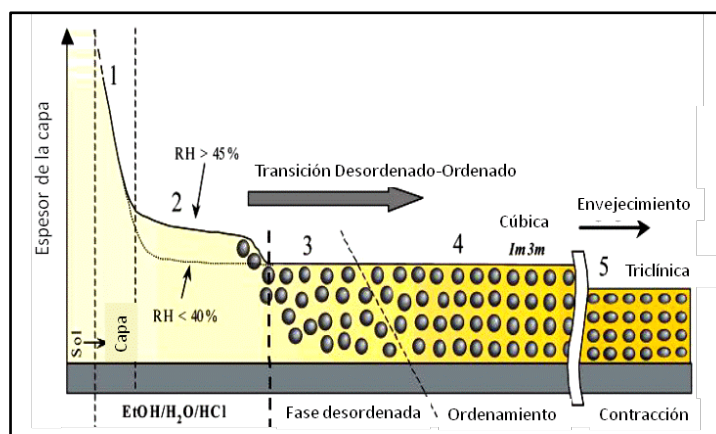


Figura 1.18 Esquema de la deposición de recubrimientos mesoestructurados combinando el método sol-gel con el método EISA^[242].

La preparación de un recubrimiento meso-estructurado implica al menos cuatro etapas: 1) la rápida evaporación del disolvente, 2) el equilibrio entre la cantidad de agua (humedad relativa) y la atmósfera, 3) la formación y estabilización de la mesofase surfactante-inorgánico (ordenación) y 4) la consolidación de la red inorgánica. Todas estas etapas están termodinámicamente y cinéticamente controladas y pueden darse por separado o simultáneamente. El único requisito es que la etapa 3) tiene que haber terminado antes de comenzar la etapa 4). Además, hay que tener en cuenta que la evaporación se lleva a cabo entre la interfase atmósfera/película húmeda, y esto puede generar gradientes de concentración que serán los responsables de las inhomogeneidades en el recubrimientos.

Los estudios detallados de un mecanismo tan complejo se han realizado principalmente en películas de SiO_2 mesoestructuradas y se ha demostrado que los parámetros críticos son: el grado de condensación del precursor inorgánico (envejecimiento del sol, concentración y catalizador), la relación molar entre el surfactante/fase inorgánica, la cantidad de agua de la solución y la humedad relativa ambiente, el espesor de la película, y la velocidad de evaporación. El auto-ensamblaje requiere un estado crítico donde el sistema inorgánico se mantiene flexible sin condensar totalmente y donde la composición está en equilibrio con el medio ambiente. La Figura 1.19 muestra un estudio muy detallado, realizado por el grupo de C. Sánchez y col^[151], para el sistema de sílice-CTAB-agua, donde se observan las distintas estructuras que se pueden obtener, hexagonales 1-D, cúbicas, hexagonales 3-D y laminales, variando la relación molar inicial de agua/surfactante/precursor.

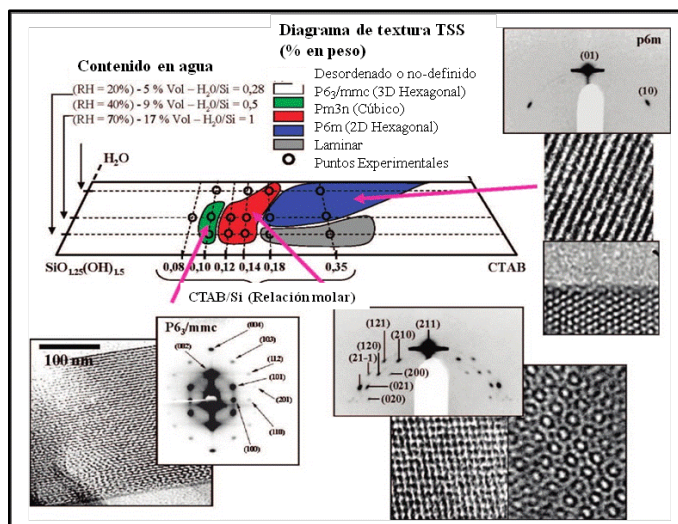


Figura 1.19 Diagrama textural correspondiente al sistema TEOS/CTAB en el medio HCl/EtOH/H₂O utilizando un equipo de inmersión con control de humedad.

Por último en la etapa 4), se produce la consolidación de la red inorgánica, generalmente mediante tratamiento térmico, y la eliminación del surfactante ^[243]. El surfactante se puede eliminar mediante tratamiento térmico, por métodos químicos o por extracción. El más utilizado es el tratamiento térmico porque conlleva la consolidación y la simultánea eliminación del surfactante ^[244]. En este caso, el control de la temperatura y del tiempo de sinterización permite controlar el crecimiento de grano y evitar el colapso de la estructura por densificación. Este proceso siempre va acompañado de una contracción en la dirección perpendicular a la superficie, y por tanto, de una deformación de los poros.

1.6 RECUBRIMIENTOS MESOPOROSOS Y MESOESTRUCTURADOS DE TiO₂

El primer estudio basado en la síntesis y preparación de recubrimientos de TiO₂ mesoestructurados fue realizado por Antonelli y col. en 1995 ^[156], utilizando como precursor el tris-isopropóxido de titanio, acetilacetona como complejante y alquilfosfato como surfactante. Los recubrimientos presentaron superficies específicas del orden de 200 m² g⁻¹ y diámetros de poro de 3,2 nm.

Yang y col. ^[165-166] y después Soler- Illia y col. ^[167] describieron la importancia del control de la humedad durante la extracción de los recubrimientos preparados a partir de

tetracloruro de titanio y estudiaron los mecanismos de mesoestructuración para recubrimientos de TiO_2 .

Entre 2001-2003, los grupos de investigación de Sánchez ^{[167],[161,168]} y Stucky ^[163], publicaron independientemente la síntesis de recubrimientos de TiO_2 ordenados a partir de TiCl_4 , en forma anatasa con estructura cúbica (Im3m). Estos trabajos son un referente como estrategia de síntesis para la preparación de materiales mesoestructurados con un perfecto ordenamiento.

Yun ^[192] y col. publicaron en 2001, la obtención de recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 anatasa con estructura hexagonal, utilizando tetraisopropóxido (TISP) como precursor de titanio. Hasta entonces, la ruta de alcóxidos era poco utilizada para la preparación de recubrimientos ordenados de TiO_2 , frente a la conocida ruta de cloruros. A partir de esta publicación aumentaron los estudios y las publicaciones de TiO_2 mesoestructurado a partir de alcóxidos.

La *Tabla 2* resume los resultados de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO_2 , detallando el tipo de precursor inorgánico (ruta alcóxidos (a) y ruta cloruros (b)) y tipo de surfactante utilizado, mesoestructuración, simetría, HR de deposición, superficie específica (S_s) y diámetro de poro (Φ_{poro}).

Tabla 2 a) Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ a partir de alcóxidos

		Autor ^{referencia}	Precursor	Surfactante	Meso	HR(%)	Simetría	Porosidad	
Alcóxidos		Antonelli (1995) ^[156]	TISP, AcAc	alquilfosfato	Si	----	-----	S _s 200 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 3,2 nm	
		Dai(1999) ^[158]	TISP, AcAc	alquilfosfato	Si		Hexagonal	Φ _{poro} 2-5 nm	
		Yun (2001/06) ^[190-192]	TISP, AcAc	P123	Si		Hexagonal P6m, cúbica Pm3n	S _s 90 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 13nm	
		Alberius (2002) ^[163]	TISP, AcAc	P123	Si		Laminar, hexagonal, cúbica	-----	
		Frindell (2002) ^[193]	TISP	P123	Si	----	Cúbica	-----	
		Yusulf(2001) ^[220]	TBOT	CTAB y CTAC	No		-----	Φ _{poro} 10 nm	
		Kitazawa (2003) ^[188]	TBOT	P65,P123	Si		Hexagonal	-----	
		X.S. Li (2004) ^[225]	(NH ₄) ₂ Ti(OH) ₂ (C ₃ H ₅ O ₃) ₂	CTAC	Si		-----	Laminar	S _s 200 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 3 nm
		Tang(2004) ^[194]	TEOT	P123	Si		Cúbica	-----	
		Nagamine (2004) ^[245]	TISP	PEO	No		-----	S _s 150 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 6 nm	
		L. Zhao (2004) ^[162]	TISP, AcAc	P123	Si	40-50	Laminar	-----	
		Choi (2004/06) ^[195-196]	TEOT	P123	Si		Hexagonal	S _s 200 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 7 nm	
		Bosc (2004) ^[171]	TISP	P123, F127	Si	98	Hexagonal, cúbica	S _s 175 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 4,2 nm	
		Kartini (2004) ^[197]	TISP, AcAc	P123	Si	----	Hexagonal, cúbica y laminar	S _s 320-360 m ² /g Φ _{poro} 3,6-2,1 nm	
		Alessandri (2005) ^[221]	TBOT	CTAB	Si		Laminar	-----	
		Liu (2005) ^[198]	TBOT	P123	No		-----	S _s 100-130 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 14 nm	
		Boettcher (2005) ^[173]	TEOT	P123, F127	Si	75	Hexagonal y cúbica,	-----	
		Rouessac (2006) ^[175-176]	TISP	F127	Si	98	Cúbica	S _s 20-30 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 4 nm	
		Neale (2007) ^[177]	TISP, AcAc	F127	Si	----	Hexagonal y cúbica	-----	
		Qi(2007) ^[214]	TISP	PEG, Tritón	Si		Panel	S _s 33-137 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 1-16 nm	
	Doong (2007) ^[226]	TBOT	CTAC	Si	Hexagonal		S _s 60-85 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 5-6 nm		
	Gan (2008) ^[179-180]	TISP, AcAc	F127	No	40		-----	S _s 30-180 m ² g ⁻¹ , Φ _{poro} 10 nm,	

Ma (2008) ^[246]	TISP	PEO	Si	----	Hexagonal	Φ_{poro} 30 nm
H. Li (2008) ^[157]	TISP	HPC	No		-----	Φ_{poro} 6-200 nm
Fu(2008) ^[200]	TBOT	P123	Si	70	Hexagonal	S_s 89,55 m ² g ⁻¹ , Φ_{poro} 5,67 nm
Kim (2008) ^[181]	TISP	F127	Si		Cúbica	Φ_{poro} 7 nm
H. Li, T.Sato (2009) ^[182]	TBOT, AcAc	F127	Si	45	-----	S_s 70m ² g ⁻¹ , Φ_{poro} 7,4 nm
Yong(2009) ^[201]	TEOT	P123	Si	-----	Hexagonal y cúbica	V_{pore} 30%, Φ_{poro} 10 nm
Agarwala(2009) ^[202-203]	TEOT	P123	Si		Quasi-hexagonal y laminar	S_s 150 m ² /g, Φ_{poro} 10-15 y 25 nm
Henrist (2009) ^[183]	TISP	F127	Si	85	Cúbica y gusano	-----
Ha (2010) ^[199]	TISP	P123	Si	30	-----	V_{poro} 20-35%
Hung (2010) ^[204]	TBOT	P123	Si	40	Hexagonal	S_s 239 m ² g ⁻¹ , Φ_{poro} 6,3 nm
Oveisi (2010) ^[186]	TISP	F127	Si	20,60, 80	Cúbica	-----
Uchida (2010) ^[203]	TISP	P123	Si	45-55	Hexagonal	Φ_{poro} 10 nm
Coquil (2010) ^[205]	TEOT	P123	Si	20-30	Cúbica	Φ_{poro} 7-30 nm
Du (2011) ^[206]	TISP	P123	Si	----	-----	Φ_{poro} 2-5, 14 nm
J. Zhao (2010) ^[207]	TBOT	P123	Si	70-75		S_s 145 m ² g ⁻¹ , Φ_{poro} 7 nm,
Ahn (2011) ^[247]	TISP	PVC-PEOM	Si	----		Φ_{poro} 3-8 nm

Tabla 2 b) Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ a partir de cloruros.

	Autor ^{referencia}	Surfactante	Meso	HR	Simetría	Porosidad
Cloruros	Yang (1998/99) ^[165-166]	P123, F127,EO ₇₅ BO ₄₅	Si	----	Cúbica y hexagonal	-----
	Crepaldi(2000/03) ^[161,169-170]	F127	Si	30,50-60	Cúbica y hexagonal	S_s 150-400 m ² g ⁻¹ , Φ_{poro} 4-40 nm
	Hwang (2001) ^[248]	C _n H _{2n} +1EO _y (n/y) n/y=16/20, 16/10, 12/4	Si	60-75	Ps-cúbica, hexagonal, laminar	-----
	Soler-Illia(2002) ^[168]	CTAB,F127,Brij58	Si	20-70	Hexagonal	S_s 150-400 m ² g ⁻¹ , Φ_{poro} 3-20 nm
	Grosso (2003) ^[208-210,167]	F127,Brij58	Si	30,40-60	Hexagonal	-----
	Smarsly (2004) ^[249]	PHB-PEO	Si	40	Cúbica	Φ_{poro} 10nm

Jang (2004) ^[212]	Brij58	Si	----	Hexagonal	-----
Sakatani (2005) ^[172]	F127	Si	60	Ortorrómbica	Φ_{poro} 5-7nm
Lancelle-Beltran (2006) ^[174]	F127	Si	50-60	Hexagonal	Φ_{poro} 4-14nm, S_s 172-500 m ² g ⁻¹
Lee (2006) ^[211]	Brij58	Si	40	Ps-cúbica	Φ_{poro} 3nm
Malfatti (2006) ^[189]	P105	Si	30-70	Cúbica, Ortorrómbica	S_s 150-300 m ² g ⁻¹
Bass (2008) ^[178]	F127	Si	15 y 75	Hexagonal	Φ_{poro} 15 nm
Innocenzi (2010) ^[184]	F127	No	20	-----	-----
Ortel(2010) ^[185]	F127	Si		Cúbica	S_s 60-120 m ² g ⁻¹
Koh (2008) ^[187]	F127	Si	70-80	Romboédrica	-----
Zhang (2010) ^[250]	PEO	Si	----	Hexagonal, gusano	Φ_{poro} 20 nm

Acrónimos: TISP= tetraisopropóxido de titanio, TiCl₄= tetracloruro de titanio, TBOT= tetrabutóxido de titanio, TEOT= tetraetóxido de titanio,

P123= Pluronic P123, F127= Pluronic F127, CTAC= Cloruro de cetiltrimetilamonio, CTAB= bromuro de cetiltrimetilamonio, PEG= polietilenglicol

hexadecil éter, Tritón= Tritón X100, PEO= oxido de polietileno.

En la *Tabla 2 a* se resumen los resultados de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ utilizando como precursor un alcóxido de titanio, siendo el tetraisopropóxido (TISP) el precursor de titanio más utilizado. En la síntesis a partir de TISP es necesario controlar la velocidad de hidrólisis y condensación complejando el alcóxido, generalmente con acetilacetona (AcAc). Se incorporan distintos tipos de surfactantes, entre los más comunes: Pluronic F127 y Pluronic P123.

Los trabajos de Yun ^[190-192] y Alberius ^[163] obtienen recubrimientos mesoestructurados de TiO₂ anatasa con estructura hexagonal y cúbica, utilizando TISP como precursor de titanio, AcAc como complejante y P123 como surfactante. Análogamente, Ha ^[199] y Uchida ^[175] utilizan TISP como precursor de titanio y P123 como surfactante para la obtención de recubrimientos mesoestructurados de TiO₂ anatasa, aunque estos autores no utilizan complejante para controlar la velocidad de hidrólisis y condensación del alcóxido. Por otro lado, Rouessac ^[251], Kim ^[181], Henrist ^[183] y Oveisi ^[186] obtienen recubrimientos mesoestructurados de TiO₂ con simetría cúbica utilizando como precursores TISP y F127.

La mayoría de los trabajos varían la humedad relativa (HR) durante la deposición y secado de los recubrimientos. El ordenamiento de la porosidad y el tipo de simetría dependen de las condiciones de deposición de los recubrimientos, en especial de la humedad relativa ^[240,152]. Dependiendo del tipo de surfactante y de la HR se pueden obtener distintos tipos de estructuras como: laminar, hexagonal, cúbica, de gusano, etc. Las simetrías más comunes en los recubrimientos de TiO₂ mesoestructurados a partir de alcóxidos, son la hexagonal y la cúbica.

Los trabajos de Choi ^[252-253], Gan ^[179] y Hung ^[204] muestran recubrimientos de TiO₂ mesoestructurados a baja HR en torno al 40%, utilizando distintos tipos de alcóxidos de titanio y, F127 y P123 como surfactantes, con simetría hexagonal en todos los casos.

Por último, la mayoría de los trabajos estudian la caracterización textural de los recubrimientos mesoestructurados de TiO₂ obteniendo el tamaño de poro y la superficie específica. En la *Tabla 2 a* se muestran tamaños de poro pequeños entre 2 y 10 nm, en función del tipo de surfactante utilizado, asociados con superficies específicas elevadas, entre 200 y 300 m²/g, para la mayoría de los recubrimientos de TiO₂.

La *Tabla 2 b* resume los trabajos de recubrimientos de TiO_2 utilizando $TiCl_4$ como precursor de titanio. Este precursor inorgánico es comúnmente utilizado por su capacidad de liberar protones al medio, mediante hidrólisis, aumentando así la acidez y favoreciendo la estabilidad del proceso sol-gel.

Existen muchos trabajos de recubrimientos mesoestructurados utilizando como precursor el $TiCl_4$ e incorporando distintos surfactantes como: Brij58, CTAB, F127 y P123, siendo el F127 y Brij58 los surfactantes más utilizados en esta ruta. Todos ellos muestran la importancia de la variación de la HR para el control de la mesoestructuración durante la deposición y el secado de los recubrimientos.

Durante los últimos años, el grupo de C. Sánchez ha estudiado la preparación y caracterización de recubrimientos de TiO_2 mesoestructurados a partir de $TiCl_4$ y F127 controlando el tipo de estructuras del ordenamiento en función de las condiciones de síntesis, deposición y secado de los recubrimientos, especialmente de la cantidad de F127 y de la HR. Algunos de estos trabajos son los de Crepaldi ^[161], Grosso ^[208-210, 240, 254, 152], Soler-Illia ^[169, 168] y Lancelle-Beltran ^[174] a partir de $TiCl_4$ y obtienen recubrimientos de TiO_2 mesoestructurados con simetría hexagonal, tamaños de poro entre 3 y 20 nm, asociados con superficies específicas elevadas en torno a 150 y 400 m^2/g .

Grosso y col. ^[240, 152] han controlado las etapas de deposición, secado y sinterización de este tipo de recubrimientos de TiO_2 a partir de alcóxidos y han desarrollaron el diagrama textural del sistema $TiO_2/F127$ (*Figura 1.20*).

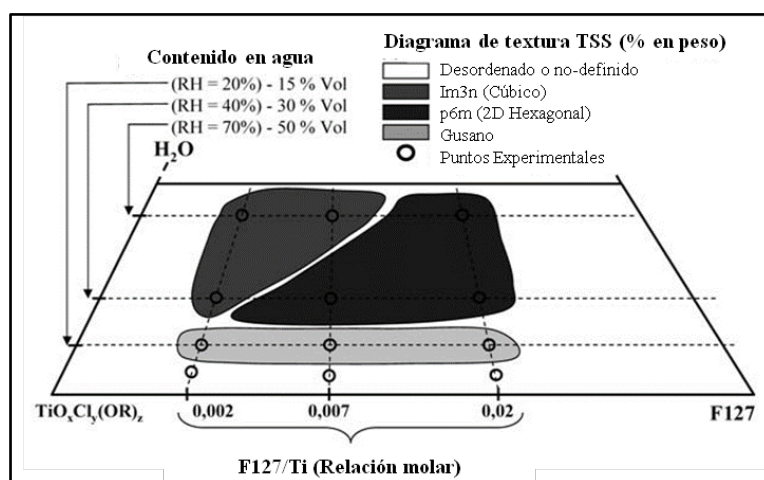


Figura 1.20 Diagrama textural correspondiente al sistema $TiO_2/F127$ ^[240, 152].

El diagrama textural del sistema $\text{TiO}_2/\text{F127}$ muestra las distintas simetrías en función del contenido de agua, a partir de la HR, y de la relación molar F127/Ti. Se observa que la simetría cúbica se obtiene en condiciones de alta HR, en torno al 70% y baja relación molar F127/Ti, entre 0,002 y 0,007. Por el contrario, a baja HR, en torno a 40% y alta relación F127/Ti entre 0,007 y 0,02 predomina la simetría hexagonal. Trabajando a HR menor del 20% no se obtiene ordenamiento de los recubrimientos del sistema $\text{TiO}_2/\text{F127}$.

1.7 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE TiO_2

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica usando la base de datos SciFinder sobre el tema “Fotocatálisis de TiO_2 (TiO_2 and photocatalysis)” encontrándose 23604 referencias. Con objeto de acotar la búsqueda y reducir el número de trabajos se ha refinado la misma utilizando los siguientes términos:

- Fotocatálisis de TiO_2 en forma de polvo (Photocatalysis/ TiO_2 /powders) (1676 referencias)
- Fotocatálisis de TiO_2 en forma de recubrimientos (Photocatalysis/ TiO_2 /films) (3674 referencias)
- Fotocatálisis de TiO_2 en forma de recubrimientos dopados (Photocatalysis/ TiO_2 /films/doped) (551 referencias)

Al continuar siendo una excesiva cantidad de referencias se ha hecho un resumen de las publicaciones con mayor número de citas, clasificándolas en orden cronológico. También se han recogido las distintas revisiones bibliográficas que existen acerca de la fotocatalisis del TiO_2 ^[255-259,29,260-264,30,265-266,3]. La *Tabla 3-11* resume los principales trabajos publicados sobre propiedades fotocatalíticas de TiO_2 , tanto en medio acuoso como gaseoso para polvos, recubrimientos y recubrimientos dopados.

1.7.1 Fotocatálisis TiO_2 en polvo

Los primeros trabajos encontrados sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 datan de los años 1930 a 1965, y están centrados en estudios fotocatalíticos sobre la degradación de pigmentos y colorantes ^[267] presentes en pinturas para interiores y en la explicación del fenómeno “tiza” ^[268] del TiO_2 , debido a su característica apariencia de polvo

blanco. Estos trabajos, además de ser escasos y extensos, no muestran resultados significativos acerca del impacto o del interés de la fotoactividad del TiO₂ [269].

El gran avance en el estudio de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ se produjo en las décadas de 1960 - 70 [97, 257], donde un gran número de grupos de investigación centraron sus estudios en el uso del TiO₂ en forma de polvos para aplicaciones ambientales. Los primeros trabajos publicados fueron de Gravelle [270], Carey [32] y Frank [271], quienes evaluaron las propiedades fotocatalíticas de suspensiones en medio acuoso de polvos comerciales de TiO₂ anatasa o mezclas anatasa-rutilo, obteniendo altas eficiencias fotocatalíticas en la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa.

Durante este periodo y hasta los años 2000, los estudios sobre fotocatalisis de TiO₂ utilizaban polvos comerciales con tamaños de partícula entre 125-250 µm, dispersados en suspensiones acuosas. Como contaminantes más comunes, se utilizaron (Tabla 3);

Fase acuosa: Isobutano [270], bifenol, clorobifenol y diclorobifenol [272], cianidas [271], complejos de titanio [273], hexaclorotitanio [274], naranja de metilo [275-277], fenol [278-279], antracina [280], pentaclorofenol [281], ácido benzoico [282] azul de Metileno [283], [284] y acetileno [285].

Fase gaseosa: Isopropanol [286], H₂O [287], Tricloroetileno [288-289], benceno y metanol [290], fenol y ácido bencenoacético [291].

Todos estos trabajos ponen de manifiesto que la superficie específica (obtenida como área BET) y el tamaño de partícula, son parámetros clave en la actividad fotocatalítica. Aumentando la superficie específica, se aumenta el área de contacto y se incrementa el número de sitios activos y por tanto, el número de moléculas de contaminante que se adsorberán en la superficie del catalizador, aumentando así la eficiencia del proceso [281]. De esta forma, se plantea la incorporación de surfactantes o agentes generadores de porosidad a los polvos de TiO₂, con el fin de controlar la porosidad y las propiedades fotocatalíticas en medio acuoso o gaseoso.

Los primeros trabajos sobre polvos porosos fueron desarrollados por los grupos de Pecchi (2001) [281], Wang [283], Yan [279], Serrano (2004) [288], Shiraishi (2005) [291] y Tsung (2008) [284] plantean la preparación de polvos cristalinos en forma de anatasa, rutilo o mezcla de ambos, y estudian las condiciones de síntesis para obtener porosidades elevadas, altas

superficies específicas y tamaños de poro en el rango de los mesoporos. Se comprueba que, independientemente del medio y la fase del contaminante a eliminar, al aumentar el área expuesta del catalizador aumenta la eficiencia del semiconductor en el proceso fotocatalítico.

Sin embargo, la utilización de materiales en polvo conlleva inconvenientes en el proceso ^[89] ^[105]; en concreto, la necesidad de una etapa de separación del fotocatalizador en la corriente de salida, con el fin de recuperarlo y evitar su liberación al medio. Normalmente, esta separación se lleva a cabo mediante procesos de sedimentación acelerada ^[106], separación magnética ^[107-109] o filtración, lo cual provoca un encarecimiento del proceso.

Por esta razón, en los tratamientos de aire se evita la utilización de polvos y se recurre a la inmovilización del semiconductor sobre soportes o sustratos. En este caso, existe una mayor complejidad en la preparación y una disminución de la superficie expuesta por unidad de masa, y por tanto una disminución de la efectividad.

1.7.2 Fotocatálisis de recubrimientos de TiO₂ por el método sol-gel

La preparación de TiO₂ en forma de recubrimientos, surge de la necesidad de desarrollar procesos que trabajen en continuo, y que se puedan utilizar tanto en medios acuosos como gaseosos, lo que eliminaría los costes de filtración y facilitaría los procesos de reutilización.

Los primeros trabajos sobre la preparación de recubrimientos se basan en la inmovilización de partículas de TiO₂ sobre sustratos; Matthews ^[292], Heller ^[293], Sopyan ^[294-295] y Matsushita ^[296-297] utilizan polvos de TiO₂ comerciales o sintetizados en el laboratorio que se depositan mediante aspiración en vacío sobre sustratos de vidrio, para descomponer u oxidar distintos contaminantes orgánicos, en medio gaseoso. Los recubrimientos de TiO₂ preparados a partir de polvos presentan distintos problemas. Por un lado, la dificultad de fijar el polvo sobre los sustratos, y por otro lado, la necesidad de que el catalizador sea transparente a la radiación en el rango de activación del UV. Los polvos de TiO₂ son blancos, de forma que cuando se depositan sobre sustratos transparentes se obtienen materiales opacos a la radiación.

Una vía para obtener recubrimientos transparentes y homogéneos para su utilización como fotocatalizadores es la utilización del método sol-gel (*Tabla 5 y 6*).

Los primeros trabajos sobre la preparación de recubrimientos por el método sol-gel fueron publicados en el año 1996 por el grupo de Matsushita ^[296-297]. Estos recubrimientos se depositan mediante pulverización sobre partículas de SiO₂ y se sinterizan entre 400 y 500° C obteniendo mesoestructuración de tipo hexagonal. La temperatura de sinterización afecta a la porosidad de los recubrimientos, en particular al espesor de la pared de los poros. La mejor eficiencia fotocatalítica se obtiene para los recubrimientos con menor espesor de la pared ya que favorece la adherencia del contaminante.

En el año 2000, J. Yu y col. ^[298-302] depositan recubrimientos mediante inmersión sobre sustratos de vidrio y/o vidrio con una capa barrera de SiO₂, a partir de soles preparados con tetrabutóxido de titanio como precursor. Los estudios de degradación de naranja de metilo muestran que la actividad aumenta al aumentar el número de capas depositadas y al aumentar el tiempo de tratamiento a una temperatura de 500° C. Los grupos de Ching y col. ^[303] y Keshmiri y col. ^[304] han estudiado la síntesis de recubrimientos por el método sol-gel utilizando como precursor el tetraisopropóxido de titanio (TISP), depositados por centrifugado sobre sustratos de vidrio. La actividad fotocatalítica en medio gaseoso, evaluada a partir de la degradación de formaldehído y TCE, respectivamente, muestran una buena eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos aunque la actividad no supera a la obtenida por el P25 Degussa, tomado como referencia.

Por otro lado, Antoniou y col. ^[305] preparan recubrimientos por inmersión sobre sustratos de aluminio, utilizando soles preparados a partir de TISP, a los que se le añade P25 Degussa, en este caso se reportan altas eficiencias fotocatalíticas mediante degradación de creatinina y fenol en condiciones de pH ácido.

A pesar de las buenas propiedades fotocatalíticas que se obtienen con los recubrimientos de TiO₂ cabe concebir mejoras adicionales que favorezcan el proceso fotocatalítico, controlando los parámetros cristalinos y la estructura, tales como la superficie específica, porosidad, volumen y distribución de tamaño de poro ^[306-307]. Una forma de aumentar la superficie expuesta a la iluminación es aumentar la superficie

específica, por lo cual se plantea la preparación de recubrimientos porosos de TiO_2 , por ejemplo, mediante la incorporación de surfactantes ^[308-309,148].

En el proceso fotocatalítico, la interacción entre las moléculas contaminantes y el semiconductor mesoporoso, está condicionada por el tamaño y la forma de los poros de este último. De esta forma, sería posible aumentar la selectividad de las moléculas contaminantes en el proceso, favoreciendo la accesibilidad a los sitios activos del semiconductor y evitando la obstrucción de los poros ^[310].

Según los cálculos y las simulaciones teóricas el proceso fotocatalítico se produce con mayor eficiencia cuando se utilizan materiales microporosos y mesoporos ^[311]. Dionysiou y col. ^[312] han demostrado la alta eficiencia fotocatalítica de materiales mesoporos cuando la porosidad se encuentra ordenada en canales.

Existen muchos trabajos que estudian la actividad fotocatalítica de recubrimientos porosos de TiO_2 por el método sol-gel, tanto en medio acuoso como gaseoso (*Tabla 6 y 7*). Estos trabajos se han dividido en función del tipo de precursor de titanio: los que utilizan un alcóxido de titanio, tetraisopropóxido (TISP), tetraetóxido (TEOT) o tetrabutóxido (TBOT), con distintos complejantes AcAc y AcH; por otro lado, aquellos que utilizan el tetracloruro de titanio (TiCl_4). En la mayoría de los trabajos los recubrimientos se depositan mediante inmersión o centrifugado sobre sustratos de vidrio, silicio, cuarzo, aluminio, vidrio + capa barrera de SiO_2 , ITO, FTO, etc. Dentro de estos dos grupos, los trabajos se clasifican según el tipo de surfactante, entre los más usados: Tritón X100, F123 y F127, Brij56 y Brij5858, PEG, P104, P123, Tween 20 y 80, CTAC y CTAB.

Por último, la caracterización fotocatalítica puede ser en medio acuoso o gaseoso. En función del medio se utilizan distintos tipos de contaminantes, como;

Medio acuoso: dimetildiclorofosfato, ácido sulfúrico, rodamina B, bromuro de metano, ácido esteárico, azul de metileno, diclorofenol, creatinina y ácido oleico.

Medio gaseoso: acetona, 2-butanona, tolueno, fenol y metiletilcetona.

Comparando la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 porosos por el método sol-gel estudiada en los trabajos de las *Tablas 7 y 8* se pueden resumir algunos parámetros y conclusiones comunes.

Se obtienen recubrimientos de TiO_2 con espesores entre 150 y 500 nm, en función del precursor de titanio, del tipo y la cantidad de surfactante y del tratamiento térmico de sinterización. Tang y col. ^[194] obtienen recubrimientos de TiO_2 con espesores en torno a 250-300 nm, a partir de TEOT y P123 depositados combinando el método sol-gel con el método EISA. Análogamente, Medina –Valtierra y col. ^[313] estudian recubrimientos de TiO_2 mesoporosos con espesores entre 140 y 500 nm, a partir de TISP y CTAB depositados por inmersión-extracción sobre sustratos de vidrio.

El aumento del espesor, y por tanto de la masa depositada aumenta la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 . Cernigôj y col. ^[314] demuestran que el aumento del espesor de recubrimientos de TiO_2 a partir de TISP, AcOH, y Brij56, F127 y Tritón, depositados mediante inmersión sobre sustratos de vidrio, produce un aumento de la actividad fotocatalítica. Este comportamiento provoca que muchos autores estudien la incorporación de surfactantes a los recubrimientos de TiO_2 . Además el aumento en la cantidad de surfactante aumenta el espesor de los recubrimientos y a la vez favorece la actividad fotocatalítica de los mismos. Los trabajos de Yu ^[300,315] muestran el aumento del espesor y por tanto de la actividad fotocatalítica para recubrimientos de TiO_2 a partir de TBOT y PEG. Estos autores justifican el aumento de la actividad con el aumento de la cantidad de OH en la superficie de los recubrimientos. Carreón ^[316] y col. comparan la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 densos, a partir de TEOT, y porosos incorporando P123, demostrando que la incorporación de surfactantes aumenta el espesor y la porosidad favoreciendo la degradación de azul de metileno. Choi y col. ^[252] muestran la actividad de recubrimientos de TiO_2 mesoporosos utilizando Tween 20 y 80 como surfactantes. Los recubrimientos preparados con Tween 80 tienen mayor espesor y muestran una eficiencia más alta en la degradación de azul de metileno, que los recubrimientos con Tween 20.

Por otro lado, es posible aumentar el espesor de los recubrimientos mediante el apilamiento de recubrimientos en multicapas. J.C. Yu y col. ^[315] estudian la degradación de ácido sulfúrico de recubrimientos porosos de TiO_2 depositados en multicapas, observando que el aumento del número de capas aumenta la actividad fotocatalítica. Este mismo

comportamiento es observado por Soni y col.^[317] a partir de los estudios de degradación de azul de metileno.

Los recubrimientos cristalizan preferentemente en forma de anatasa, aunque en función del tiempo y de la temperatura de sinterización, en algunos estudios se obtienen mezcla de anatasa/rutilo en distintas relaciones. J. Yu^[298,318,300-301] estudian la influencia de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico en la cristalización del TiO₂, obteniendo fase anatasa a 500° C / 1 h, mezclas anatasa/rutilo a 700° C/ 1 h y fase rutilo a 900° C / 1 h. El aumento de la temperatura genera una disminución de la banda de energía prohibida y del volumen y el tamaño de poro de los recubrimientos. Los estudios de actividad fotocatalítica mediante degradación de acetona muestran eficiencias máximas a temperatura de tratamiento de 700° C para los recubrimientos de TiO₂ en fase anatasa y mezcla anatasa/rutilo.

El tiempo y la temperatura de tratamiento térmico determinan la fase de cristalización y el tamaño de cristal de los recubrimientos de TiO₂, obteniéndose tamaños de cristal entre 7 y 20 nm. Cernigôj y col.^[314] estudian la influencia del tamaño de cristal en la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂ mediante Plascomocorín. Compara el tamaño de cristal y la fase anatasa de recubrimientos porosos obtenidos a partir de TISP con distintos surfactantes, Brij56, Tritón y F127. Los recubrimientos de F127 presentan mayor cristalinidad, cristalización preferente en forma de anatasa con tamaños de cristal pequeños y buenas eficiencias fotocatalíticas.

Se obtienen recubrimientos de TiO₂ con tamaños de poro en el rango de los mesoporos, entre 2 y 50 nm, en función del tipo de surfactante. Sakatani y col.^[172] obtienen recubrimientos de TiO₂ mesoestructurados con estructura cúbica a distintas temperaturas de sinterización entre 300° C y 800° C. Mediante estudios de EEP se obtienen volúmenes de poro de 40% y tamaños de poro entre 7,5 y 5,5 nm para los recubrimientos sinterizados a 600° y 700° C, respectivamente. Estos recubrimientos muestran eficiencias fotocatalíticas máximas, asociados al volumen y tamaño de poro óptimos. A partir de esta temperatura disminuye el volumen y el tamaño de poro de los recubrimientos y se pierde el ordenamiento de los poros. Chen y col.^[319-320] estudian la influencia de la temperatura de sinterización de recubrimientos de TiO₂ porosos con PEG en la porosidad de los

recubrimientos y en la actividad fotocatalítica. El aumento en la cantidad de PEG, aumenta el espesor y la porosidad de los recubrimientos. Por otro lado, el aumento en la temperatura de sinterización disminuye el volumen y el tamaño de poro, aumentando la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. El tamaño de poro es inversamente proporcional a la S_s de los recubrimientos de TiO_2 . J. C. Yu y col. ^[321, 315] demuestran que tamaños de poro pequeños se asocian con S_s elevadas, obteniendo eficiencias fotocatalíticas máximas en la degradación de ácido sulfúrico y/o acetona.

El ordenamiento de los poros o mesoestructuración de la porosidad es otro de los parámetros de estudio en la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 . Tang y col. ^[194] obtienen recubrimientos de TiO_2 mesoestructurados con simetría cúbica, a partir de TEOT y P123 y combinando el proceso sol-gel con el método EISA. El ordenamiento de los poros mejora la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos, ya que los recubrimientos mesoestructurados muestran mayor S_s que los recubrimientos mesoporos. Soni y col. ^[317] obtienen los mismos resultados de recubrimientos de TiO_2 mesoestructurados con estructura cúbica a partir de TISP y P123.

Por último, muchos de los trabajos estudian la influencia del tipo de sustrato en la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 . Durante el tratamiento térmico los recubrimientos de TiO_2 depositados sobre sustratos de vidrio, provocando la difusión de iones Na^+ procedentes del sustratos que inhiben la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Angelomé y col. ^[322] estudian la degradación de salicilato de sodio de recubrimientos porosos de TiO_2 , a partir de TISP y CTAB, depositados sobre sustratos de Si (111), ITO y vidrio sodocálcico. Los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio muestran una baja eficiencia fotocatalítica a causa de la difusión de iones Na^+ en el recubrimiento. Stangar y col. ^[164] estudian el efecto de la contaminación de Na^+ en recubrimientos de TiO_2 densos a partir de TISP y AcAc, y porosos incorporando F127. El efecto de la contaminación es más marcado en el caso de recubrimientos porosos y por ello, la eficiencia fotocatalítica es menor que la de los recubrimientos densos. Cernigoj y col. ^[314] depositan sobre el sustrato de vidrio una primera capa de SiO_2 preparada a partir de un sol de TEOS para inhibir la contaminación de Na^+ .

Como conclusión del estudio de actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂ porosos por el método sol-gel (*Tablas 7 y 8*) se obtienen resultados coincidentes, que se resumen en:

- Espesores en torno a 150 y 300 nm para una y dos capas, respectivamente.
- Cristalización preferente en fase anatasa o mezclas de anatasa/rutilo en distintos %.
- Mesoporosos y en ocasiones mesoestructurados con estructuras cúbicas o hexagonales.
- Tamaños de cristal en torno a 7-20nm.
- Tamaños de poro dentro del rango de mesoporo, con distintos tamaños en función del surfactante.
- Volúmenes de poro elevados y altas superficies específicas.

En cuanto a la actividad fotocatalítica en función del contaminante:

- Los recubrimientos porosos son más eficientes que los densos.
- El aumento el espesor del recubrimiento aumenta la actividad.
- El apilamiento de capas aumenta la cantidad de masa depositada y a su vez, favorece la actividad fotocatalítica.
- La presencia de iones Na⁺ inhibe la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.
- Recubrimientos con S_g elevadas, asociados con tamaño de poro pequeño, muestran una degradación de contaminante mayor.
- A mayor cristalinidad y menor tamaño de cristal, mayor actividad fotocatalítica.
- Solo algunos trabajos muestran que el ordenamiento de los poros favorece la actividad fotocatalítica, por lo que la mesoestructuración no es un parámetro clave en la eficiencia fotocatalítica.
- Las cinéticas de degradación de primero o pseudo-primer orden.
- La actividad fotocatalítica depende de la naturaleza y la concentración del contaminante, así como de las condiciones del medio de reacción.

1.7.3 Fotocatalizadores de TiO₂ modificados con dopantes

La necesidad de obtener fotocatalizadores más activos, más duraderos y que adapten mejor sus características ópticas al espectro solar ha potenciado el interés en el desarrollo de nuevos materiales fotoactivables derivados de la modificación del TiO₂.

Desde el punto de vista de las aplicaciones solares, una de las mayores desventajas del TiO₂ es consecuencia de su ancho de banda. El umbral de absorción de radiación se encuentra aproximadamente a 380 nm, lo que permite un aprovechamiento muy reducido del espectro solar ^[29,31], o entre un 4 y un 6% de la intensidad de luz solar, correspondiente al rango del UVA. Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción del proceso fotocatalítico es proporcional a la irradiación, no cabe duda de que este hecho supone una limitación significativa el proceso.

Durante el proceso fotocatalítico los pares electrón-hueco generados por irradiación del semiconductor reducen y oxidan a las especies químicas presentes en la superficie del catalizador. Es necesario por tanto controlar la recombinación de las cargas positivas y negativas para obtener una alta eficiencia del proceso fotocatalítico ^[266]. Si la recombinación se produce rápidamente (siendo el tiempo de vida medio del par electrón-hueco en torno a 30 ns) el tiempo no será suficiente para que se produzcan las reacciones químicas del proceso. El dopado del semiconductor puede provocar, además del desplazamiento de la banda prohibida, un retardo en el tiempo de recombinación de los pares electrón-hueco, favoreciendo así el proceso fotocatalítico ^[323].

En los siguientes apartados (1.7.3.1, 1.7.3.2 y 1.7.3.3) se describen algunas de las modificaciones químicas de mayor interés de recubrimientos de TiO₂ con dopantes obtenidos mediante el método sol-gel y las propiedades fotocatalíticas que presentan los recubrimientos.

1.7.3.1 Recubrimientos de TiO₂ dopados con metales nobles

La incorporación de metales nobles en la preparación de fotocatalizadores de TiO₂ es una de las estrategias más usadas para mejorar la eficiencia fotónica de los mismos. Mediante el dopado con metales nobles se consigue reducir los procesos de recombinación y al mismo tiempo potenciar los procesos de reducción en la superficie metálica ^[324]. Entre

los metales nobles más usados se encuentran: Oro (Au), Iridio (Ir), Osmio (Os), Rodio (Rh), Rutenio (Ru), y los dos elementos más estudiados, el Platino (Pt) y el Paladio (Pd).

En la mayoría de los trabajos que describen la preparación de recubrimientos de TiO₂ dopados con Pt o Pd por el método sol-gel, el metal se incorpora de dos formas al recubrimiento:

- Directamente en la síntesis del sol como un precursor en forma de complejos ^[325] o sales ^[326] de los metales. Generalmente, se incorpora como un precursor al sol una vez que el precursor de titanio ya se ha hidrolizado y ha comenzado a condensarse parcialmente, adicionado como un sólido o disuelto en el solvente. El sol dopado se utiliza para depositar los recubrimientos ^[325,324,326].

- Mediante impregnación del recubrimiento poroso previamente sintetizado en un medio líquido en el que previamente se ha incorporado el dopante ^{[54],[56]}. El posterior tratamiento térmico permite fijar el dopante en la estructura.

La incorporación de este tipo de dopantes produce cambios estructurales en los recubrimientos, generalmente una disminución en el tamaño de cristal del TiO₂ y en las distancias interplanares de los ejes cristalográficos de la red cristalina.

Aunque estos metales pueden desempeñar varias funciones, su principal efecto es aumentar la capacidad aceptora de electrones fotogenerados, evitando los procesos de recombinación y al mismo tiempo potenciando los procesos de reducción en la superficie metálica ^[327]. Estas reacciones son etapas fundamentales en la producción fotocatalítica de hidrógeno. Además, el TiO₂ dopado con metales nobles es un catalizador bifuncional, que puede actuar simultáneamente como activador fotónico y térmico ^[328-329].

El dopado con Platino (Pt) puede disminuir en determinados casos la selectividad de productos de oxidación parcial e incrementar la producción de CO₂ ^[330-331], pero favorece los procesos de actividad fotocatalítica. Un exceso de dopante actúa en detrimento de la actividad ^[54]. Fu y col. ^[54] han demostrado que la incorporación de Pt al TiO₂ favorece la descomposición fotocatalítica y fototérmica de benceno en fase gaseosa.

En el caso del dopado con Paladio (Pd), parece limitarse la desactivación del fotocatalizador por exceso de acumulación de productos de oxidación parcial, según han demostrado los trabajos de N. Iftimie y col. ^[332] y de Kim y col. ^[332-333].

Por otro lado, el grupo de Sonawane y col. ^[334] evalúa el dopado de recubrimientos de TiO₂ anatasa con HAuCl₄ en función de la cantidad de dopante (1-2% en peso) sobre sustratos de vidrio. El dopado con Au de los recubrimientos mejora la actividad fotocatalítica en la degradación de fenol, siendo máxima su actividad cuando la cantidad de dopante es de 2% en peso.

1.7.3.2 Recubrimientos de TiO₂ dopados con metales de transición y otros cationes

La modificación del TiO₂ mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes produce en general un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible y aumenta la eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, un inconveniente es que estos cationes pueden aumentar la recombinación de los pares electrón-hueco, bien por creación de defectos estructurales al incorporarse en la red cristalina o bien favoreciendo intrínsecamente los procesos de recombinación. Este efecto se debe a que la incorporación de un segundo catión en la red con distinta carga, puede crear vacantes u otros defectos, incorporándose en posiciones intersticiales, o generando nuevas fases cristalinas pasando de TiO₂ anatasa a rutilo o brookita.

A pesar de la complejidad estructural de estos materiales, existen numerosos trabajos de TiO₂ modificado con metales de transición que estudian el efecto del dopado en la actividad fotocatalítica. Los grupos de Choi y col. ^[335], Di Paola y col. ^[336], Žabova y col. ^[337] y Sharma y col. ^[338] han estudiado la influencia en la actividad fotocatalítica del TiO₂ modificado con 21 iones metálicos distintos, entre ellos; Hierro, Cromo, Manganeso, Níquel, Vanadio y Cobre, obteniendo distintos comportamientos fotocatalíticos dependiendo del tipo de dopante utilizado. Por otro lado, Mu y col. ^[339] estudiaron la oxidación fotocatalítica de ciclohexano afirmando que el efecto del dopado con cationes de valencia tris (3+) o pentavalente (5+) provocan una disminución en la actividad del semiconductor.

Entre los cationes más utilizados destacan:

– El *Wolframio (W)*, que favorece la separación de cargas y disminuye la anchura de banda del TiO₂, aumentando la eficiencia fotocatalítica ^[340]. El dopado con W disminuye el tamaño de cristal, aumenta la temperatura de cristalización de anatasa y se favorece la

transformación de anatasa/rutilo. El catión W^{4+} tiene un tamaño muy similar al de los iones Ti^{4+} , de forma que el dopado se produce por sustituciones en la red ^[341].

El dopante se incorpora a la síntesis del sol una vez pre-hidrolizado el precursor de titanio, en forma de sales ($NaWO_4$ o WCl_6) ^{[341],[342]}, óxidos (WO_2 y WO_3) ^[343] o alcóxidos ($W(OEt)_5$) ^[344-345]. Las relaciones molares óptimas de dopante son del 1 y 3%. Los trabajos de Zayim ^[342], Rampaul ^[346] y Garzella ^[344-345] son algunos ejemplos de recubrimientos de TiO_2 dopado con W obtenidos por el método sol-gel. Bosc y col. ^[347] prepararon recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 anatasa dopados con W y su caracterización fotocatalítica mediante degradación de tolueno. El dopado con W mejora la actividad fotocatalítica de los recubrimientos aunque nunca supera la actividad del polvo P25 Degussa, tomado como referencia.

Rampaul y col. ^[346] estudian el efecto en las propiedades fotocatalíticas mediante degradación de ácido esteárico de recubrimientos densos de TiO_2 dopados con W en relaciones entre 5-20% en peso. Las mayores eficiencias fotocatalíticas se obtuvieron para los recubrimientos dopados el 2% en peso depositados con 3 capas, coincidiendo con los resultados de máxima hidrofiliidad ya que el dopado favorece la separación de los pares e^- - h^+ . Por otro lado, Yang y col. ^[348] realizan un estudio similar para recubrimientos porosos de TiO_2 dopados con 8% en peso de W en forma de H_2WO_4 . Ambos concluyen que el dopado con W disminuye la cristalinidad de los recubrimientos y retarda la formación de anatasa, desplazándose los picos hacia ángulos θ más bajos. Las medidas de actividad fotocatalítica ponen de manifiesto que el dopado mejora la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, para una cantidad del 3% en peso. Sin embargo en el trabajo de Bosc y col. ^[347] de recubrimientos porosos y ordenados de TiO_2 dopados con WO_3 , el dopado no mejora las propiedades fotocatalíticas de los recubrimientos.

– *Cobalto (Co)*, desplaza el borde de adsorción del TiO_2 hacia la zona del visible dentro del espectro solar ^[349]. Existen muchos trabajos sobre recubrimientos de TiO_2 dopados con Co^{2+} preparados por sol-gel ^[350-351]. Distintos trabajos estudian la influencia de la concentración y la naturaleza del precursor de cobalto ($Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$ y $CoSO_4$) así como del método de incorporación del mismo ^[352-353]. Brezová y col. ^[354] preparan recubrimientos fotocatalíticos de TiO_2 dopados con distintos metales de transición por sol-gel depositados

sobre fibras de vidrio. En cuanto al cobalto, estudian el efecto del dopado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de recubrimientos de TiO_2 sobre fibras, no obteniendo buenos resultados en la degradación fotocatalítica de fenol que explican por las diferencias en los radios atómicos entre el Ti^{4+} y el Co^{2+} y el tipo de sustitución de los iones en la red cristalina. Subramanian y col. [349] depositan por inmersión recubrimientos densos de TiO_2 dopados con Co (hasta 15% en peso) sobre sustratos de vidrio y Si(100) utilizando como precursores $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ y $\text{Co}(\text{AcAc})$.

– *Vanadio (V)*, reduce el ancho de banda del semiconductor [355]. Diferentes trabajos estudian la influencia del dopado de V en recubrimientos de TiO_2 por el método sol-gel [356], y en concreto en recubrimientos mesoporosos [357-358]. Iketani y col. reportan la importancia del estado de oxidación del dopante; el V^{5+} reduce la actividad fotocatalítica frente a la elevada eficiencia fotocatalítica del V^{4+} [359]. El vanadio puede incorporarse como vanadato de amonio (NH_4VO_3) añadiéndolo al cloruro de titanio antes del surfactante [358], como cloruro de vanadio (VCl_3) incorporado a la síntesis después de complejar el alcóxido de titanio [360], o como acetilacetato de vanadio [361-362]. En todos los casos al aumentar la cantidad de dopante aumenta el tamaño de cristal y se favorece la cristalización de TiO_2 en fase rutilo [361].

Klosek y col. [363] y J. Xu y col. [364] estudian la influencia en la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 dopados con vanadio usando como precursor NH_4VO_3 . La actividad de los materiales dopados mejora bajo irradiación con luz visible frente a los no dopados, sin embargo bajo irradiación UV el dopado no mejora la actividad de los recubrimientos. Iketani y col. [359] afirman que el catión V^{4+} tiene un radio iónico adecuado para sustituir a los cationes Ti^{4+} . La máxima eficiencia en degradación de azul de metileno se obtiene para los recubrimientos dopado con 0,01 (relación molar V/Ti). Por otro lado el grupo de Žabová y col. [337] estudia la influencia del tratamiento térmico: microondas (MW) o calcinación, de recubrimientos de TiO_2 dopados con $\text{V}(\text{AcAc})$ observando que el tratamiento MW mejora la actividad fotocatalítica frente al tratamiento térmico. Por otro lado, el dopado mejora la degradación fotocatalítica de Rodamina B.

– *Hierro (Fe)*, inhibe la recombinación de los pares electrón-hueco [355], debido a que los iones Fe^{3+} sustituyen a los iones Ti^{4+} desajustando la neutralidad de la red cristalina y formando sitios superficiales de captura de carga [365-366, 335]. Los precursores de hierro más

utilizados son; FeCl_3 ^[367], $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ ^[365-366] o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^[306], incorporados en cantidades entre 1-10% en peso. La influencia del hierro como dopante en recubrimientos obtenidos por el método sol-gel ^[306, 368-370] y mesoporosos ^[371] se estudia en distintos trabajos. Entre los resultados más relevantes destacan: M.C. Wang y col. ^[306] estudian la influencia de la concentración de Fe^{3+} en la cristalización de los recubrimientos de TiO_2 . El aumento de la cantidad de hierro (por encima del 15% en peso) inhibe la cristalización de la fase anatasa y favorece la transformación a fase rutilo y disminuye el tamaño de cristal. Y. Wang y col. ^[367] reportan la influencia del Fe^{3+} en la mesoestructuración del TiO_2 afirmando que aumenta el ordenamiento, la homogeneidad del tamaño de poro y la superficie específica.

Los grupos de Sonawane y col. ^[369], Barau y col. ^[372] y C. Xu y col. ^[373] depositan recubrimientos de TiO_2 dopados con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en cantidades entre 1-4%, 0,7-5%, y 1-3% respectivamente, y estudian la actividad fotocatalítica mediante degradación de naranja de metilo, descomposición de ácido salicílico y degradación de rodamina B, respectivamente. Al aumentar la cantidad de dopante mejora la actividad fotocatalítica obteniendo eficiencias máximas para la máxima cantidad de dopante. Yuan y col. ^[370] dopan con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ recubrimientos de TiO_2 mediante infiltración en solución acuosa. El dopado disminuye el ángulo de contacto y mejora la degradación de naranja de metilo, en comparación con los recubrimientos sin dopar. Dholam y col. ^[374] caracterizan el dopado con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de los recubrimientos de TiO_2 mediante medidas de producción de H_2 . Por lo que el dopado, además de aumentar el tamaño de cristal de los recubrimientos y disminuir el ancho de banda, favorece la fotólisis del agua, generando H_2 . B. Wang y col. ^[375] estudian la influencia del tratamiento térmico y la cantidad de Fe_2SO_4 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ entre 0-0,5% en peso, para recubrimientos porosos de TiO_2 . La mejor degradación de azul de metileno se obtuvo para los recubrimientos dopados con 0,01% y tratados a 450°C .

Por último, el grupo de Zhang y col. ^[250] estudia la influencia del sustrato, portaobjetos o bolas de vidrio, en recubrimientos porosos de TiO_2 dopados con FeCl_3 , obteniendo mejores resultados de degradación de azul de metileno para los recubrimientos dopados sobre bolas, puesto que muestran superficies específicas más altas.

Existen además otros muchos metales que se utilizan para dopar el TiO_2 , como son: Cromo (Cr) ^[376-377, 374, 354], Cobre (Cu) ^[378-380, 371], Plata (Ag) ^[381, 307], Estaño (Sn) ^[382], Cerio (Ce) ^[382], Circonio (Zr) ^[381], Gadolinio (Gd) ^{[377], [383]}, y Manganeso (Mg) ^[377].

La presencia de estos dopantes no siempre mejora las propiedades fotocatalíticas de los recubrimientos, como en el trabajo publicado por el grupo de Brezová y col. ^[354], que estudia las propiedades fotocatalíticas de recubrimientos de TiO_2 dopados con Cr, Ce, Co, Mn, Al y Fe mediante la degradación de fenol, no obteniendo mejoras en la actividad de los recubrimientos dopados.

Yang y col. ^[384] estudian la degradación de naranja de metilo de recubrimientos de TiO_2 dopados con $\text{Mo}(\text{NO}_3)_4$ en cantidades entre 0,3-1,5% en peso, en los que el dopante no se distribuye homogéneamente en la estructura del recubrimiento. Cuando el dopante se distribuye uniformemente en la estructura o presenta inhomogeneidades en la superficie, los recubrimientos no muestran actividad.

Yao y col. ^[385] realizan el estudio de la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 sobre distintos sustratos (Ti, vidrio, cerámica, aluminio y acero) con 9 dopantes (ZnSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , AgNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , CrCl_3 , NH_4VO_3 y MnSO_4), en relaciones entre 2×10^{-6} -0,4% en peso. Los mejores resultados de degradación de naranja de metilo se obtuvieron para los recubrimientos dopados con Fe^{3+} sobre sustratos cerámicos y para W^{6+} sobre sustratos de titanio, en concentraciones entre 2×10^{-3} - 2×10^{-4} en peso. De forma general, el dopado de los recubrimientos mejora las propiedades fotocatalíticas en comparación con los mismos no dopados, excepto en el caso de los recubrimientos depositados sobre sustratos metálicos.

Tomás y col. ^[386] estudian la influencia del dopado con AgNO_3 en la degradación de azul de metileno de recubrimientos de TiO_2 , obteniendo mayor eficiencia fotocatalítica y una disminución del tamaño de cristal. El catión Ag^+ posee distinto tamaño que el catión Ti^{4+} , de forma que no se produce sustitución de iones en la red.

Li y col. ^[387] depositan recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 dopados con CeNO_3 , NH_4F y NH_4VO_3 sobre sustratos conductores y estudian la degradación de naranja de metilo, obteniendo mayores eficiencias para los recubrimientos con 3 capas, potencial

de medida 1eV, pH ~ 2 y medio electrolito NaSO₄. El dopado no afecta a la ordenación de la porosidad que mantiene una mesoestructuración a corto alcance.

Por otro lado, se han encontrado trabajos sobre modificaciones del TiO₂ con dopantes de cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos. Este tipo de dopantes se comportan como impurezas dentro de la matriz del material lo que genera nuevos niveles electrónicos. Esto provoca que el equilibrio de electrones y huecos se desplace y se modifiquen las propiedades eléctricas y fotocatalíticas ^[388]. Entre los metales más usados destacan el Litio (Li) ^[389,388], el Sodio (Na) ^[383,389], el Potasio (K) ^[389], el Rubidio (Rb) ^[388], el Magnesio (Mg) ^[383], el Calcio (Ca) ^[390], el Estroncio (Sr) y el Bario (Ba) ^[390]. Estos dopantes se introducen en forma de acetatos o nitratos o cloruros una vez hidrolizados el alcóxido de titanio y antes de añadir el H₂O para la condensación final del sol. Las propiedades funcionales de los recubrimientos dependerán del tipo y la cantidad de dopante incorporada a la síntesis. Dependiendo del tamaño del dopante podrá introducirse dentro de la red del TiO₂ o colocarse en posiciones intersticiales. De estas características dependerá la movilidad de los iones en la red y por tanto, su eficiencia como catalizador.

No existe bibliografía sobre la influencia en la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂ dopados con metales alcalinos, pero sí existen trabajos que estudian la influencia en la estructura de los recubrimientos. En la mayoría de los casos, el dopado disminuye la cristalización de anatasa, favorece la fase rutilo y disminuye el tamaño de cristal. Por otro lado, el dopado no afecta a la porosidad, volumen y tamaño de poro de los recubrimientos.

Como referencia acerca de la influencia de los metales alcalinos en la actividad fotocatalítica de polvos de TiO₂, López y col. ^[388] estudian el dopado con litio y rubidio de polvos de TiO₂, observando que el dopado con Li⁺ aumenta la descomposición de 2,4-dinitroanilina, aunque es el dopado con rubidio el que favorece la estabilidad de la fase anatasa. Por otro lado, Al-Salim y col ^[390] estudian la influencia del dopado con Ba, Sr y Ca de polvos de TiO₂. La cristalización de anatasa disminuye y la actividad fotocatalítica aumenta, en todos los casos siguiendo este orden Ba>Sr>Ca, a altas concentraciones de dopante. Esto puede deberse a que el catión Ca²⁺ tienen un radio iónico pequeño frente al catión Ti⁴⁺, de forma que se coloca en posiciones intersticiales en la red, deformando la

estructura. Los cationes Ba y el Sr tienen tamaño mayor por lo que se incorporan a la estructura.

1.7.3.3 Recubrimientos de TiO_2 dopados con aniones

Desde la publicación del trabajo pionero de Asahi y col. ^[391] en 2001 sobre la fotoactividad en el intervalo del visible de los materiales $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ se ha desarrollado un especial interés en el estudio de la preparación de catalizadores modificados con aniones. Este tipo de dopado supone la sustitución parcial del oxígeno de la red por otros elementos como *Nitrógeno (N)*, *Azufre (S)*, *Carbono (C)*, *Fósforo (P)* o *Flúor (F)*, que origina cambios sustanciales en la estructura electrónica del TiO_2 , de manera que su ancho de banda se reduce y su borde de absorción se desplaza hacia el visible. Al reducirse el TiO_2 se crean vacantes de oxígeno en estados deslocalizados entre 0,75 y 1,18 eV, cerca del mínimo de la banda de conducción ^[346,392]. Estos estados poseen mayor energía que la necesaria para producir la fotoreducción del $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, de forma que aumenta la actividad de oxidación del semiconductor ^[346,316].

Los dopados por sustitución aniónica más efectivos son los de N y S, ya que los niveles electrónicos *p* del N o del S, se solapan con los niveles electrónicos *2p* del O, lo que origina un estrechamiento de la banda prohibida del TiO_2 . Uno de los problemas de la incorporación de S en la red del TiO_2 , es que el S tiene un radio iónico mayor que el Ti^{4+} . En este caso, se requiere mucha más energía para sustituir un átomo de Ti por uno de S (4,1 eV), que en el caso del N (1,6 eV) ^[391]. En cambio el C, P o F, poseen una banda estrecha y la banda del TiO_2 no se desplaza significativamente ^[346].

Aunque se han utilizado distintos métodos de síntesis de TiO_2 modificado con N, en general la forma de incorporación del N, se puede dividir en dos tipos;

– Incorporación del N durante la síntesis del sol de TiO_2 . Usualmente se incorpora en forma de NH_4OH o aminas y se obtienen óxidos parcialmente nitrurados con propiedades fotocatalíticas mejoradas frente al TiO_2 , pero con bajos rendimientos.

– Modificación del recubrimiento de TiO_2 mediante nitruración a alta temperatura. Con este método se consiguen rendimientos fotocatalíticos altos ^[393-400].

Kitazawa y col. ^[398] estudiaron el dopado de recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 en atmósfera de amoníaco a 60°C durante 24h seguido del tratamiento térmico entre

200-700° C, observando que el tratamiento no afecta al ordenamiento de la porosidad de los recubrimientos, aunque el tratamiento térmico por encima de 600° C produce el colapso parcial de la porosidad. Los mejores resultados de degradación de azul de metileno, se obtienen para los recubrimientos tanto dopados como no dopados que mantienen la estructura porosa.

Por otro lado, E. Martínez y col. ^[394] estudian la influencia del dopado con N de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂, mediante tratamiento con NH₃ a distintas temperaturas. Observaron que el tratamiento térmico hasta 700° C no afecta al ordenamiento de los poros del recubrimiento. A partir de 700° C se produce transformación de TiO₂ a mezclas de TiN + TiO₂ en fase rutilo que conlleva el colapso de la estructura. El N se introduce en la estructura a partir de 500° C, generándose vacantes de O que se sustituyen con N. Los mejores resultados de actividad fotocatalítica se obtuvieron para los recubrimientos nitrurados tratados a 500° C, cuando se obtiene la máxima concentración de N manteniendo la porosidad de los recubrimientos.

Por último, Chekini y col. ^[401] estudian la influencia del dopado de los recubrimientos de TiO₂ con urea. El dopado disminuye la cristalinidad, retarda la aparición de la fase rutilo y aumenta la hidrofiliidad de los recubrimientos. Observan que el dopado con urea favorece la actividad fotocatalítica mediante degradación de azul de metileno.

1.8 TABLAS RESUMEN FOTOCATALIZADORES DE TiO₂

Tabla 3. Bibliografía sobre fotocatalizadores de TiO₂ en polvo.

Fotocatalizadores de TiO ₂ en polvo en medio acuoso			
Autor (Referencia)	Composición TiO ₂ , Precursor	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Goodeve(1938) ^[267]	Polvos comerciales como pigmentos	Actividad como colorante primario y fotodegradación.	Materiales de construcción, emulsiones de pigmentos comerciales para pinturas.
Jacobsen(1949) ^[268]	Polvos comerciales como pigmentos (anatasa-rutilo)	Ciclo-oxidación/reducción del TiO ₂ en presencia de ácido mandélico.	Pigmento en pinturas comerciales. La actividad se favorece en presencia de aire y rayos actínidos.
Gravelle (1971) ^[270]	Suspensión de polvos comerciales en agua	Foto-oxidación de isobutano y formación de subproductos de reacción en el rango de 290 a 575nm, con el máximo a <410 nm.	
Carey (1976) ^[32]	Suspensión acuosa al 5% de polvos comerciales	Mezcla contaminante: Aroclor 1254, 4,4'-diclorobifenol, 2,2'-diclorobifenol, 2-clorobifenol, 3-clorobifenol, 4-clorobifenol y bifenol.	Medidas en volumen de TiO ₂ y de contaminante. Duración 30min a 365nm.
Frank (1977) ^[402-403]	Suspensión acuosa de polvos (0.05-0.2 g) comerciales. Anatasa pura, Mezcla anatasa (30)/rutilo (70), anatasa reducida con N (rutilo 5%)	Oxidación de cianidas (CN-) bajo radiación solar.	
Kraeutler(1978) ^[273]	Polvos comerciales (125-250µm). suspensión en 10ml de platino (0.1 M PtCl ₆ en 0.1 M ácido acético)	Foto-descomposición de un complejo de platino (IV) en presencia de ácido acético.	
Inoue(1979) ^[404]	Suspensión acuosa de polvos comerciales.	Reducción fotoelectrocatalítica de CO ₂ . Descarboxilación de butano.	Productos secundarios ácido fórmico, formaldehído, alcohol metílico y metano.
Izumi (1981) ^[274]	Polvos comerciales (125-250µm). Platinizados al 10% en peso.	Foto-descomposición de hexa-cloroplatino en presencia de ácido acético. Descarboxilación fotocatalítica de ácido benzoico y ácido adípico.	
Turchi (1990) ^[275]	Suspensión acuosa de polvos comerciales.	Descomposición de naranja de metilo.	Cinéticas de descomposición y cinéticas de reacción, modelo L-H.
Sclafani (1990) ^[278]	Polvos comerciales (P25 Degussa) y sintetizados a partir de; TiCl ₃ +NH ₃ (anatasa), o TiCl ₄ +NaOH (rutilo).	Degradación de fenol. Subproductos de reacción.	Tamaños de poro meso y macroporo.
Pelizzetti(1993) ^[280]	Polvos comerciales cristalino (80-90% anatasa), suspensión acuosa, esferas de 1 mm y suspensión coloidal.	Degradación de fenol y antracina (10mg/L).	Suspensión acuosa (1-3 g/L). Tamaño de partícula=0,05-1000 µm, BET=15-85 m ² g ⁻¹ .
Lucarelli (2000) ^[276]	8 tipos de polvos comerciales.	Degradación de NM (1g/L), a pH 4.	Distintas S _v y tamaños de poro. Medidas de fotólisis.
Pecchi (2001) ^[281]	Polvos (anatasa) por sol-gel y	Degradación de pentaclorofenol c=30 ppm y TiO ₂ c=1500 g/L, en solución	Tamaño de partícula= 3-11 nm,

	comerciales.	acuosa a $\lambda=254\text{nm}$	tamaño de poro=3-5,5 nm, BET=70-170 m^2g^{-1}
Stylidi (2003) ^[277, 28]	Polvos comerciales (80 anatasa/20 rutilo).	Descomposición de NM (5-600 mg/L), pH 5,4. Subproductos SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- y NO_2^- .	Suspensión acuosa (750mg/L), BET $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, tamaño de partícula 30nm. Isotermas de adsorción de N_2 . n° de partículas accesibles al NM (30%).
Li (2004) ^[290]	Polvos mesoporosos (rutilo), síntesis por autoensamblaje.	Mezcla COV's; benceno y metanol. Rutilo denso (menor Ss, menor actividad), Anatasa densa (es mas activo que el rutilo menor Ss) y Rutilo mesoporoso (mejor actividad Ss muy alta).	Diámetro de poro 2,6 nm, BET= $175\text{m}^2\text{g}^{-1}$ y volumen de poro 40%.
Wang (2004) ^[283]	Polvos cristalinos (anatasa) mesoporosos. TiSO_4 y CTAB, por precipitación.	Degradación de NM (0-40 mg/L), azul de metileno (8 mg/L) y Rojo de bromopirogallol (20 mg/L).	Estructura de gusano, agregados esféricos. BET= 280 m^2g^{-1} , tamaño de poro 4,2 nm.
Shiraishi (2005) ^[291]	5 tipos de suspensión acuosa (pH 7) de polvos cristalinos mesoporosos (anatasa/rutilo).	Foto-degradación de benceno, fenoles, ácidos benceno-acéticos con diferentes posiciones cloradas.	Tamaños de poro= 3-7nm y BET= 50-300 m^2g^{-1} .
Tsung (2008) ^[284]	Polvos anatasa mesoporosos por sol-gel y método EISA	Foto-degradación de Azul de Metileno ($\lambda=365\text{ nm}$).	Tamaño de partícula=50 nm, tamaños de poro= 3-7 nm, BET= $100\text{-}240\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $V_{\text{poro}}=20\text{-}50\%$.
Fotocatalizadores de TiO_2 en polvo en medio gaseoso			
Autor(Referencia)	Composición TiO_2 , Precursor	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Bickley (1973) ^[38]	Polvos comerciales (rutilo).	Oxidación fotocatalítica de isopropanol ($\lambda=300\text{ nm}$). Desplazamiento de acetona.	BET= 4,2 m^2g^{-1}
Anpo (1995) ^[287]	Polvos comerciales (anatasa/rutilo).	Foto-reducción del CO_2 (0,04-0,15mmol) y H_2O (0,04-025 mmol) $\lambda \geq 280\text{ nm}$. Subproductos CH_3OH y CH_4 .	Tamaño de partícula 0,02- 1 μm , BET 3-50 m^2g^{-1} .
Kim (1999) ^[405]	Polvos comerciales.	Degradación de TCE, λ 300-400 nm.	100 mg de TiO_2 . BET= $10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
Ihara (2001) ^[289]	Polvos comerciales (80 anatasa/20 rutilo).	Degradación de TCE/metanol.	30 g de TiO_2 .
Muggli (2001) ^[282]	2 polvos comerciales, reducidos por plasma con H_2 y tratamiento térmico.	Oxidación de 0.01M de ácido benzoico (solución 25 mL) y 540 ppm de 2-propanol (fase gaseosa), usando 25 mg TiO_2 tratado. Seguimiento de los subproductos de reacción.	BET 250-350 m^2g^{-1} .
Yan (2004) ^[279]	Polvos (80-94 anatasa) mesoporosos, síntesis por condensación y hidrotermal.	Fenol (0,1 g/L). Subproductos y selectividad de productos.	Eliminación de surfactante por calcinación y por lavado. 0,1 g de TiO_2 . Tamaño de partícula 42-50 nm, BET 168-290 m^2g^{-1} , diámetro de poro 1-1.9 nm, V_{poro} 14-24%.
Serrano (2004) ^[288]	Polvos (anatasa o amorfo) mesoporosos, por método sol-gel.	Oxidación TCE (60 ppm). Subproductos de reacción. Mayor actividad a mayor Ss.	1g de TiO_2 . Tratamiento con ácidos/etanol, BET 65-246 m^2g^{-1} , V_{poro} 3-14%, tamaño de cristal 5-6 nm tamaño de poro 1.4-2.9 nm.
Thevenet(2005) ^[285]	Suspensión acuosa de polvos	Degradación de acetileno. Subproductos de reacción.	BET $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ y tamaño de partícula 30nm y PC500 300 m^2g^{-1}

	comerciales (P25), depositados sobre fibras.		y 50-10nm. Cinéticas de distintas concentraciones y tiempos de reacción.
--	--	--	--

Tabla 4. Bibliografía sobre fotocatalizadores de recubrimientos densos de TiO₂.

Recubrimientos densos de TiO ₂ a partir de polvos en medio acuoso					
Autor(Referencia)	Precursor, Surfactante, Deposición y Sustrato	Tratamiento térmico y fase, tamaño de cristal	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Bordes (2007) ^[406]	Capas comerciales, suspensión de nanopartículas de TiO ₂ encima de una capa de suspensión coloidal de SiO ₂ : pulverización sobre sustratos cerámicos.	400°C.	Espesor 1-2 µm.	Degradación de Azul de Metileno (82%). Influencia de la potencia de la fuente de radiación, estudio de concentraciones (óptima 10 ppm).	Curva de calibración concentraciones. Ensayos de adsorción y fotólisis.
Recubrimientos densos de TiO ₂ a partir de polvos en medio gaseoso					
Autor(Referencia)	Precursor, Surfactante, Deposición y Sustrato	Tratamiento térmico y fase, tamaño de cristal	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Matthews (1987) ^[292]	Polvos P25 depositados sobre sustratos de borosilicato mediante aspiración a vacío. Multicapas.	Secado mediante aire templado, tamaño de partícula 30 nm, fase anatasa.	BET polvos=50 m ² g ⁻¹) capas de 25 y 75 mg TiO ₂ .	Foto-oxidación de ácido salicílico (500 cm ³ , 50 µM. Análisis de flujo, concentración de contaminante, n° de capas y T.	Cinéticas de primer orden, tiempo de destrucción del 50% (500 cm ³ de 10 µM).
Heller (1995) ^[293]	Polvos comerciales depositados sobre microesferas de vidrio.	-----	-----	Oxidación de hidrocarburos alifáticos, cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos.	Seguimiento de subproductos como CO ₂ , O ₂ y H ₂ O. Mecanismos de reacción.
Sopyan(1994-96) ^[294-295]	TiOSO ₄ +H ₂ O, autoclave para sol 180°C/30', Polvos depositados sobre sustrato de vidrio.	450°C/30', anatasa, tamaño de partícula en sol 20 nm y en capa 50 nm.	Espesor 10µm, BET de polvos 64 m ² g ⁻¹ , mayor que el P25.	Oxidación de acetaldehído (300-2400 ppm). Medidas de adsorción.	Cálculo de las moléculas por nm adsorbidas en la reacción. Cinética de L-H de primer orden. Actividad de capas mayor que P25. Seguimiento de CO ₂ como subproducto.
Pichat (2000) ^[7]	Suspensión acuosa de polvos comerciales depositados sobre celulosa. Mezcla de TiO ₂ /SiO ₂ .	Polvos de anatasa. Secado de la impregnación en ambiente.	20 g de TiO ₂ depositados por m ² de celulosa, con BET=320	Degradación de benceno, tolueno y en reactor industrial. A escala de laboratorio octano, CO	Subproductos medidos mediante FTIR y UV.

			$m^2 g^{-1}$	y piridina. Reactor estanco.	
Bouzaza (2002) ^[407]	Polvos comerciales depositados sobre A: fibra vidrio, B: poliamida+ viscosa+ celulosa y C: PET		A: 2,16 g y B y C: 20g de TiO ₂ depositados por m ² de fibra.	Degradación de tolueno, en reactor estanco; 31 g catalizador A y 290 g de B y C.	Cinéticas de L-H, cálculo de las constantes cinéticas. Mejores resultados para el catalizador A, mejor irradiación de los sitios activos.
Zhang(2003/06/07) ^[408-409]	Polvos comerciales depositados por rotación en botellas de teflón.	Secado 80°C/1h. Anatasa (70)/Rutilo (30).		Degradación de cloro-benceno (1mL) en 500 mL reactor. Estudio a distintas HR%.	Medidas de adsorción. Seguimiento de los subproductos mediante GC-FID. Teoría de la adsorción a alta HR.
Raillard (2004/06) ^[4, 410, 46]	Polvos comerciales TiO ₂ / SiO ₂ depositados sobre celulosa y fibras sintéticas.	Anatasa.	20 g de TiO ₂ depositados por m ² de fibra. BET 143 m ² g ⁻¹ .	Degradación de acetona y 2-butanona (0-6g/m ³). HR= 0% va mejor la degradación de acetona y HR=30% mejor la 2-butanona. La acetona compite con el agua por los sitios activos.	Reactor estanco de 12 L. Medidas a HR=0 y 30%. Seguimiento de reacción y subproductos mediante GC-FID. Cálculo de cinéticas L-H y constantes de reacción.
	A: Polvos comerciales depositados sobre sustratos de vidrio, B: Polvos comerciales TiO ₂ /SiO ₂ sobre celulosa +fibra C: Nanopartículas depositadas sobre vidrio con capa de SiO ₂ D: capas depositadas por inmersión sobre vidrio, sol-gel, TISP + AcH.	A: Anatasa (70)/rutilo(30) B: Anatasa C: Anatasa, tamaño de cristal 10 nm. D: Anatasa, 400°C.	A: 6,3 mg 3,2g/m ² B: 20 g/m ² C: 0,2-0,3 g/m ² D: 0,6 g/m ² .	Degradación de MEK. Cinéticas de primer orden. A alta HR produce competencia por sitios activos. Mayor constante cinética de A y mayor constante de adsorción de B.	
	Polvos comerciales en capa o capas sol-gel; TISP+ AcH o DEA, por inmersión. Relación de precursores. Multicapas.	Anatasa, 150°C/ 1 h+ 400-500°C/ 15 h, después de la ultima capa.	Espesor 345nm, V _{poro} 31%.	Degradación de MEK. Estudia el tipo de precursor, sustrato, nº capas, tratamiento térmico, migración de Na ⁺ y HR de fotocatalisis. Polvos mayor constante cinética y en capa mayor constante de adsorción.	
Recubrimientos densos de TiO ₂ por sol-gel en medio acuoso					
Autor(Referencia)	Precursor, Surfactante, Deposición y Sustrato	Tratamiento térmico y fase, tamaño de cristal	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
J. Yu (2000/02) ^[298-302]	TBOT+DEA, sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos	500°C/ 1 h, no anatasa en espesor ≤500 nm. Estudio de	1 capa 80 nm, 2 capas 150 nm	NM (0,03 mM), en celda de cuarzo. Mejor actividad al	Dimensiones de la capa (10x30 mm). Sigue ley de Lambert-Beer.

	cuarzo, vidrio y vidrio+SiO ₂ , multicapas.	temperaturas. no anatasa por debajo de 450°C		aumentar el número de capas (espesor), y al aumentar el tiempo de tto a 500°C	Contaminación de Na ⁺ y Ca ⁺ , difusión del vidrio.
Antoniou (2007) ^[305]	TISP+DEA+P25 Degussa (50g/L), 12h en suspensión, capas por inmersión sobre sustratos de aluminio.	100°C / 1h+500°C / 1h. Polvos; 70% anatasa/30% rutilo, tamaño partícula 30 nm.	Espesor 6,7µm, porosidad 36%, densidad de anatasa 3,89 g/cm ³ , BET polvos 50 m ² g ⁻¹ ,	Degradación de creatinina y fenol, a distintas concentraciones y pH.	Cinéticas de pseudo-primer orden. Mejores resultados de actividad a pH ácido. Se forman agregados.
Recubrimientos densos de TiO ₂ por sol-gel en medio gaseoso					
Autor(Referencia)	Precursor, Surfactante, Deposición y Sustrato	Tratamiento térmico y fase, tamaño de cristal	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Ching (2004) ^[303]	TISP+HNO ₃ , Sol-gel, 3días de envejecimiento, capas sobre tubos de vidrio.	400°C/ 2h, anatasa.	-----	Degradación de formaldehído (100-500 ppmv). No fotólisis.	Cinética de L-H de pseudo-primer orden. Capas menor actividad que P25.
Keshmiri (2004) ^[304]	TISP + HCl, Sol-gel, capas por centrifugado sobre sustratos de vidrio y autosoportados.	125- 900°C, distintos % anatasa/rutilo, tamaño de cristal 0,8-30 nm.	Espesor 16-24µm, BET 0.14-93 m ² g ⁻¹	Degradación de TCE, varía concentraciones y flujos de entrada en el reactor.	Lámpara monocromática y negra. Propiedades de adherencia. Mejor eficiencia autosoportados, mayor BET.
Vincent (2007) ^[411]	Polvos comerciales P25 Anatasa (70)/Rutilo (30), depositados sobre fibras de vidrio.	Secado a 100°C/ 1h + 475°C/ 4h.	38 mg de TiO ₂ sobre la fibra. BET=50 m ² g ⁻¹ .	Degradación de MEK (0,094-1,503 mg/L). Efecto de transferencia de masa, tiempos de residencia, flujos, concentración, intensidad de irradiación, presencia de O ₂ .	Reactor anular en continuo. Cinéticas de L-H, cálculo de constantes de reacción. Subproductos por GC-FID.

Tabla 5. Bibliografía sobre fotocatalizadores de recubrimientos de TiO₂ porosos.

Recubrimientos porosos de TiO ₂ en medio acuoso					
Autor(Referencia)	Precursor, Surfactante, Deposición y Sustrato	Tratamiento térmico y fase, tamaño de cristal	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Matsushita(1997-98) ^[296-297]	Ti(AcAc), spray –pirólisis sobre partículas de SiO ₂ , se fijan a sustrato de vidrio con resina + HF, que disuelve el SiO ₂ .	400-500°C, distintos tiempos. Mesoestructuración hexagonal. La estructura porosa depende de la T.	Espesor 1-2 μm, diferencias de porosidad a los distintos tiempos y T.	Foto-reducción de partículas de plata de una solución de nitrato de plata foto-depositadas (10 mM AgNO ₃ solución acuosa (10% etanol). Seguimiento por SEM.	La mesoestructuración favorece la actividad, la cantidad de Ag depositada aumenta con el tiempo. Las capas a 430°C tienen paredes más gruesas que a 450°C. Paredes finas, menor recombinación de electrones y huecos foto-generados, e- se adhieren mejor a la superficie.
J. Yu (2002) ^[412,299-302]	TBOT+DEA+PEG (2000, 4000), sol-gel, capas inmersión sobre sustratos de vidrio.	100°C/1 h+520°C/ 1h, anatasa.	Espesor 80-600 nm, diámetro de poro 100-450 nm, en función del PEG	Degradación de dimetildiclorofosfato (DDVP), c=10 ⁻⁴ M.	Luz solar en Junio, T=30-300°C, 6h diarias. Subproducto PO ₃ ⁴⁻ , con colorante azul de molibdeno. Mejor actividad al aumentar el PEG, aumenta el espesor y la S _s , mayor cantidad de OH y menor transmitancia de radiación
Zhang (2003/06/07) ^[408-409]	TBOT+PEG (400,2000), sol-gel, envejecer 5días, inmersión sobre sustratos de aluminio.	120°C/5' + 400°C /1h.	Espesor 300 nm, diámetro de poro 15 nm y 40 nm, S _s 240 m ² g ⁻¹ .	Degradación Rodamina B (10μM), Fotodegradación de formaldehido (1800 ppm, 165 ml/min).	Subproductos CO ₂ y H ₂ O. PEG 400 mayor actividad, mayor S _s , menor tamaño de poro.
Tang (2004) ^[194]	TEOT+P123, sol-gel, EISA, capas por inmersión con inclusiones de carbono.	300°C/2 h carbonización + 550-750°C, anatasa, mesoestructuración simetría Im3m.	Espesor 250–300 nm.	Fotólisis de H ₂ O.	El carbono evita que colapse la porosidad durante el tratamiento térmico. Mayor actividad para las muestras ordenadas, porque poseen mayor S _s . Mejor actividad para 500°C, más cristalinas.
X. Wang (2005) ^[413]	TISP+HCl+P123, capas por inmersión sobre cuarzo.	450°C/ 1h. Anatasa. Mesoestructura cúbica.	Tamaño de poro 5,5 nm, BET=175 m ² g ⁻¹ .	Degradación de CH ₃ Br (0-406 ppm y 15 mLmin ⁻¹).	Subproducto CO ₂ .

K. Wang (2005) ^[414]	TISP+P104, capas por centrifugado sobre silicio y vidrio.	60°C/24 h + 150°C/ 48h, tratamientos de curado a alta presión, N ₂ y CO ₂ 350-850°C. Mesoestructurados en función de T.	Tamaño de poro 7-9 nm y pared del poro 5-7 nm	Descomposición de ácido esteárico (0,02 M), de las capas tratadas y sin tratar.	Precapa de SiO ₂ inhibe la difusión de Na ⁺ . Mejor actividad de las capas con mayor porosidad y presencia de anatasa.
Wark (2005) ^[415]	TEOT+P123, sol-gel, envejece durante 1 noche/8°C, capas por inmersión sobre vidrio. Capas con partículas.	Capas _{mesoporosas} 400°C/ 4h, capas _{partículas} 500°C/ 20'. Mesoestructuración cúbica. Hidrofobización: N ₂ (100°C/ 2 h)+tolueno 24h+ diclorometano 2h. Anatasa.	Espesor capa meso 350-600 nm, Espesor capa partículas 60 nm, tamaño de poro 4-10 nm, pared del poro 3-4 nm, BET=40-140 m ² g ⁻¹ .	Degradación de Azul de Metileno (24 h) (0,01-0,02 mmol/L). Adsorción (12h).	Precapa de SiO ₂ inhibir la difusión de Na ⁺ . Mayor actividad muestra hidrofílica seguido de la muestra con mayor espesor.
Štangar (2006) ^[164]	TISP+AcAc+F127, Sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos de vidrio + SiO ₂ .	500°C/ 30' tanto las capas de TiO ₂ como las de SiO ₂ .	Espesor densa=300 nm, Espesor porosa=1,2 μm.	Colorante "Azul de Mordant 13", en medio acuoso.	El efecto de la contaminación de Na ⁺ es más marcado en capas densa que en la porosa, menor ángulo de contacto. Capas densas sin SiO ₂ , no funcionan. DRX en polvos, rascando las capas.
Choi (2006) ^[252-253]	TISP + AcH + Tween 20 y 80 o Tritón, sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio. Multicapas (3).	Secado ambiente 1h+ 500°C/ 15'. Anatasa. Tamaño de cristal 8-11 nm. Medidas de band-gap (3,23- 3,34 eV). Mesoestructurado.	Espesor=100 nm por capa, 3capas=300 nm. Tamaño de poro=3-7 nm, porosidad= 46%, BET densa= 18 m ² g ⁻¹ y porosa= 40- 150 m ² g ⁻¹ . V _{poro} densa 11%, y porosa= 17-70%.	Degradación de Azul de Metileno (3 mM, 8 ml de 30 μM). Degradación de creatinina (8 mL 0,2 mM), concentración de carbono total.	Más surfactante, mayor espesor, mayor Ss, mayor actividad. Ajuste de pH y concentración. Mejores resultados para Tween 80.
Černigoj (2006) ^[314]	TISP + AcH o EAc+Brij56, Tritón, F127, sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio. Capas por inmersión con polvos.	500°C/30-90', capas con polvo 500°C/ 2h. Anatasa. Tamaño de cristal 10-15 nm.	Espesor porosas 300 nm. BET densa= 18 m ² g ⁻¹ , BET tritón= 122 m ² g ⁻¹ .	Degradación de Plasmocorin (4,8 mL de 40 mg/L). Fotólisis.	Precapa de SiO ₂ inhibe la difusión de Na ⁺ a partir de sol de TEOS. Al aumentar el espesor aumenta la actividad. F127 mayor cantidad de anatasa, menor tamaño de cristal, mayor fotocatalisis.
Sakatani (2006) ^[172]	TiCl ₄ +F127, sol-gel+ EISA, capas por inmersión sobre sustratos de silicio a HR	300 °C + 400 °C/ 20 min, 500 °C /15 min + 600 °C/ 10 min + 700 °C/5 min, 800 °C/2 min.	EEP, geometría de poro elipsoidal, V _{poro} 300°C-27% 400°C-	Degradación de azul de metileno (0.01 mM, 10 mL), ácido láurico (2%) Adsorción.	Mayor actividad tamaños de poro= 5.5 y 7.5 nm y tratamiento térmico de 600°C/10min. Porosidad optima

	60%.HR=30%/24h.	Anatasa. Tamaño de cristal 7.5-15 nm. Mesoestructuración cúbica Im3m. Se pierde el orden a 600° C.	43%, 600 °C-40% y 7.5 nm diámetro de poro, 800 °C- 30%.		600°C y 700°C, con tamaños 7,5 y 5,5 nm.
Zhang (2006) ^[408-409]	TISP+AcAc+F127, capas depositadas por centrifugado sobre vidrio, Pt y Si (111).	40°C/48h+110°C/24h+350°C/4 h. Sobre vidrio es amorfo. Anatasa con tamaño de cristal para Pt=8,8 y Si=10,8nm. Mesoestructuración cúbica, sobre Si, menos perfecto el orden.	Espesores: vidrio 145nm, Si 135nm, Pt 133nm.	Degradación de Azul de metileno (10 ⁻⁵ M). Adsorción (90min).	Pt y Si, van más rápido que en vidrio. Medida fotoluminiscencia.
Chen (2008) ^[319-320, 416-417]	TISP+PEG (400,1000 y 2000)+DEA, sol-gel, capas por inmersión HR= 50%, sobre sustratos aluminio. Impregna con carbono para medir de conductividad.	100°C/ 1 h+500°C/ 1 h. Anatasa. Tamaño de cristal 14-22 nm.	Espesor hasta 3 µm, BET 11-27 m ² g ⁻¹ , V _{poro} 0,02-0,08 cm ³ /g, tamaño de poro 3,8-6,2 y 100-200 nm.	Degradación de 2,4-diclorofenol (18 mg/L) a pH= 5,8.	Al aumenta cantidad de PEG, aumenta BET y el tamaño de poro disminuye y por tanto aumenta la actividad. Medida de conductividad.
	TISP + AcAc +Tween 20, sol-gel, capas por inmersión sobre aluminio. Compara medidas de fotocatalisis con el P25.	100°C/15' + 500°C/15'. Anatasa. Tamaño de cristal 5-14 nm.	Espesor 140-530 nm, BET 57-120 m ² g ⁻¹ , V _{poro} 0,07-0,016 cm ³ /g, tamaño de poro 4,9-5,2 nm, porosidad 21-50%	Degradación de creatinina (19,5 mg/L-8 mL) a pH= 6,1. Fotólisis y Adsorción.	La fotocatalisis aumenta con el n° de capas y cantidad de surfactante, aumenta el volumen de poro y BET. Mayor tamaño de poro, mayor acceso del contaminante.
Medina-Valtierra (2007) ^[313]	TISP+HNO3+CTAB, sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos de vidrio. Comparación con partículas de TiO ₂ .	500°C/ 3h, Anatasa, tamaños de cristal capas 24-25 nm, tamaño de partícula 50-70 nm.	Espesor 136-402 nm, rugosidad 0,82-17 nm.	Degradación de fenol a pH=3, 500 mg de TiO ₂ , flujo de 60 mL/min. Fotólisis y adsorción.	Cinéticas de degradación. Menor transmisión menor es el espesor. Aumenta el surfactante aumenta las micelas y aumenta la fotocatalisis. Mejores resultados con partículas.
Angelomé (2007) ^[392]	TiCl ₄ +F127 o Brij58, sol-gel, capas por inmersión (HR=50%) sobre sustratos ITO, FTO y Si(111).	24h a HR=50%, 60, 135, 200°C, 250-500°C/2h. Mesoestructuración cúbica Im3m a T>350°C. Anatasa a T>450°C. Tamaño de cristal 7-8,5nm.	Espesor 150-400nm.	Degradación de salicilato de sodio (20*10 ⁻⁴) a pH=3, flujo 20mL/min.	Medidas de voltametría con NaClO ₄ . Mejor fotocatalisis sobre Si y ITO, vidrio (envenenado con Na+). Efecto del sustrato en la actividad. Mejor resultados T 450°C.

Carreon (2007) ^[316]	TEOT+P123, sol-gel, capas por centrifugado sobre vidrio.	2 días a HR=20 y 80% (hexagonal) o 95% (cúbica)/18h, 300°C/1h+350,400,450°C/4h. Mesoestructurados 50-100%. Anatasa, tamaño de cristal 7-19nm.	Tamaño entre planos 6-11nm.	Degradación de Azul de Metileno (20ml de 5µM). Fotólisis y adsorción.	Mejor resultados a T 450°C. Mesoporosos mejor actividad que densos. Máxima eficiencia orden cúbico.
Stavrakakis (2007) ^[50]	Polvos comerciales A: TiO ₂ /SiO ₂ sobre fibras de vidrio o B: TiO ₂ sobre vidrio.	A: Anatasa, B: Anatasa (70)/ Rutilo (30).	A: 20 g/m ² B: 3,2 g/m ² .	Degradación de tolueno. Medidas del carbón activo desprendido, color amarillo. Mejor actividad B.	Reactor estanco de 12 L. Medidas a HR 0-30%. Subproductos GC-FID. Cinéticas L-H y constantes de reacción.
Tschirch (2008) ^[309]	TEOT+P123, sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio.	8°C/ 1 noche+ 400°C/ 4 h. Mesoestructurado.	Espesor (vel. y surfac.) 200-1500nm, Ss 33-140cm ² /cm ² , tamaño de poro 5-8nm.	Heteropoliátomos (Azul de Metileno y Tionina), azo-dye (Naranja de Metilo y Rojo de Metilo) y pigmentos (Rodamina B).	Porosidad con adsorción de Kr. Mejor resultado azo-dyes, más fáciles de adsorber. Actividad tionina, no favorece que se adsorba.
Janitabar-Darzi (2009) ^[418]	TiCl ₄ + P123, envejecimiento a 40°C / 2 días, sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio.	40°C/ 2 días +450°C/ 4h. Anatasa. Tamaño de cristal 7,4 nm. Mesoestructuración hexagonal.	Espesor 2 µm, índice de refracción 1,54, BET 124 m ² g ⁻¹ , porosidad capa 67% y en masa 20%.	Degradación de Congo Rojo (50 mL, 5 ppm). UV-vis.	Cálculo del índice con la transmitancia y porosidad con ecuación de índices. Banda prohibida = 3,69 eV. Degradación del 80% en 60 min.
Kim (2009) ^[419]	Polvos P25. Polvos a partir de TISP + PEG (10-40% en peso), Sol-gel, Capas por el método Dr. Blade sobre vidrio.	90°C/ 90min+400°C/ 3 h. Anatasa. Tamaño de cristal 10nm, aumenta con la T (400-600°C) 10-20,5 nm. Mesoporosos (gusano).	Espesor 800nm, multicapas 30-60µm. BET P25 50 m ² g ⁻¹ , BET capas 214 m ² g ⁻¹ . BET capas decrece con la T (400-600°C) (214-118 m ² g ⁻¹).	Test de E. Coli (~10 ⁶ -10 ⁸ mL). Irradiación durante 3h.	Capas homogéneas y sin grietas al 40% en peso. P25 descompone el 47% en 90 min y capas mesoporosas descompone 99,9% en 60 min.
Kimura (2010) ^[420]	TiCl ₄ + P(OC ₂ H ₅) ₃ + F127, sol-gel, capas depositadas por centrifugado cuarzo.	200-700°C/ 3h. Anatasa. Tamaño de cristal 10-20 nm. Mesoestructuración cúbica 1m3m hasta 400°C. A 700°C, estructura hexagonal P6 ₃ /mmc.	Volumen de poro 0,34-0,09 cm ³ /cm (en función de T), BET 85-320 m ² g ⁻¹ .	Degradación de Azul de Metileno (0,01 mM, 3,5 mL).	La actividad depende de S _v , tamaño de cristal y deformación de la estructura de los poros desde cúbica a hexagonal.

R.S. Yu (2010) ^[4221]	TISP + P123, sol-gel, Capas por inmersión depositadas sobre Si (100).	200-800°C/ 4h. Anatasa, a rutilo a 800°C, tamaños de cristal 100 nm. Mesoestructurado.	Espesor 150nm, BET 200-50 m ² g ⁻¹ , en función de T.	Degradación de Rodamina B (20 ml, 0,02 mM/L).	Aniquilación positrónica. Mejor actividad a 600°C, tamaño de cristal 7,5 nm.
Rathouský (2011) ^[422-423]	TEOT+P123, capas depositadas por inmersión o por centrifugado, sobre vidrio HR 20%.	350°C/ 3h, Anatasa (40-60%). 100%, Anatasa a 600°C.	Espesor 1capa 320 nm y 2capas 650 nm, Tamaño de poro 10 nm, pared de poro 3-4 nm. BET 147- 273 m ² g ⁻¹ , porosidad 40%.	Descomposición de ácido oleico.	Subproductos. Adsorción Kr. Band-gap. Mejor actividad a mayor nº de capas, al aumentar la S _s y la absorbancia. Menor espesor mediante centrifugado.
			Multicapas 0,4-1,5 µm, BET 140-450 m ² g ⁻¹ , V _{poro} 20-40%, diámetro 10 nm.	Descomposición de 4-chlorofenol (55 mL ⁻¹ × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹).	
Wu (2011) ^[424]	TiCl ₄ +F127, sol-gel+ EISA, Capas depositadas por centrifugado FTO. Electro-deposición de Pt.	400°C/ 2h, Anatasa, Mesoestructuración hexagonal 2D. Tamaño de Pt 100 nm.	Altas S _s , con homogéneas distribuciones de poro	Muy buenas propiedades fotocatalíticas. Efecto de electro-fotocatálisis.	Ciclovoltametrías, medidas de conductividad de las capas con Pt.
Zhao (2011) ^[207]	TBOT + AcAc + P123, capas por inmersión sobre Si que tienen depositadas microesferas (1µm).	HR=75%/ 4 días + 90°C/ 24 h+350,400, 550°C/ 3 h. Anatasa. Tamaño de cristal 9,8 nm. Mesoestructurado a 400°C.	Tamaño de poro 6,7nm, V _{poro} 0,3390 cm ³ /g, BET 143 m ² g ⁻¹	Foto-degradación de Rodamina B (80 mL, 1 x 10-5M, pH 6). Blanco de fotolisis.	Mejor actividad que P25. Degradación de las capas sobre microesferas 92%, del P25 89%. Cinética de primer orden.
Recubrimientos porosos de TiO ₂ en medio gaseoso					
Autor(Referencia)	Precursor, Surfactante, Deposición y Sustrato	Tratamiento térmico y fase, tamaño de cristal	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
J. Yu (2002) ^[412,299-300,425,302]	TISP + AcAc + P123, Sol-gel, capas por inmersión sobre cuarzo.	100°C /30'+500°C / 1h (anatasa), 700/ 1h (77anatasa-23rutilo), 900/ 1h (rutilo), tamaño de	Ángulo de contacto~60°, Espesor 150-180 nm, BET 2-70 m ² g ⁻¹ , V _{poro} 0,9-9%,	Degradación de acetona.	Concentración de OH en superficie. Cinética de pseudo-primer orden. Disminuye band-gap hasta 3,0 eV para 900°C. Mejor actividad para

		cristal=12-60 nm.	diámetro de poro=5-37 nm.		700°C, mayor BET, tamaño de poro y V_{poro} intermedio
J.C. Yu (2002/04) ^[426-427] , ^[321]	TISP + P123, Sol-gel, inmersión + EISA sobre sustratos de vidrio, cuarzo y silicio.	4°C/ 24h+25°C/ 1h+NH ₃ (5s)+ 300-600°C/ 4h. Mesoestructuración cúbica 1m3m, parámetro de celada 12 nm, tamaño de cristal=2-16 nm	Espesor=400 nm, S_v 40-300 m ² g ⁻¹ , V_{poro} 30-50%, tamaño de poro 3,5-8,6 nm.	Descomposición de acetona (400 ppm).	Mayor actividad a 500°C. Menor actividad a 600°C, posee mayor banda prohibida, menor S_v .
	TISP+DEA+Tritón (0,2-0,4 M), Sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos de vidrio y cuarzo. Multicapas (1-3).	100°C / 1h+500°C/ 1h, anatasa, tamaño de cristal=13-24 nm.	Espesor 180-460 nm, BET 10-60 m ² g ⁻¹ , porosidad 0-24%, volumen de poro 3-9%, tamaño de poro 3-7 nm.	Descomposición de ácido sulfúrico. Ajuste de la cinética mediante L-H.	Mejor actividad sobre cuarzo, más cristalinas y no contaminación de Na ⁺ . Mejor actividad al disminuir los iones Na ⁺ y aumentar los OH en superficie. Porosas mejor que densas.
Mills (2003) ^[428]	TISP + AcH + HNO ₃ , 80°C/ 8 h+220°C/ 12 h + rotavapor, Sol-gel con partículas, capas depositadas por centrifugado (1000-2500 rpm) y CVD sobre cuarzo y vidrio.	450°C/30 min, tamaño de partícula 13 nm.	Espesor 2,7 µm Porosidad 60% Capas CVD 4 mm.	Destrucción de ácido esteárico (30 g/dm ³), 0,3cm ³ depositados por centrifugado (500 rpm). Estudio de concentración (64-300 nm).	Capas super-hidrofílicas por foto-inducción. Capa de SiO ₂ sobre el vidrio para evitar Na ⁺ contaminación. Estudio de T, irradiación, concentración y tipo de capas TiO ₂ . Estudio de hidrofiliidad mediante ángulo de contacto.
Coronado (2003) ^[429]	TISP + HNO ₃ , síntesis de Anderson, sol-gel, 3 capas depositadas por inmersión sobre anillos de vidrio.	100°C/ 2 h entre capas+350°C/ 3 h. Anatasa (89)/ rutilo (11).	BET 135 m ² /g, V_{poro} 0.186 cm ³ /g, diámetro de poro 4,6 nm.	Degradación de acetona (450ppmv) y metil-isobutil-cetona (150 ppmv). Reactor en continuo a distintas HR.	Cinéticas de L-H y de constantes.
Ho (2007) ^[430]	TISP + AcAc + Tritón, Sol-gel, capas por inmersión sustratos de aluminio, acero, cuarzo y vidrio.	500°C/distintas horas, Anatasa, Angulo de contacto 20-27°, después de 1mes 50-60°, tamaño de cristal 12-17 nm.	BET 10-70 m ² g ⁻¹ , V_{poro} 10-25%, tamaño de poro 3,6-3,7 nm.	Degradación de acetona (400 ppm).	Subproductos de CO ₂ y H ₂ O. Iones Na ⁺ contamina, y el Al ³⁺ no. Mayor actividad son las de cuarzo y acero, debido a la rugosidad y los OH de la superficie.
Soni (2007) ^[317]	TISP+P123+Tiourea, sol-gel + EISA, capas por inmersión sobre sustratos de vidrio a HR 40%. Aumenta HR a 65%/ 1min. Multicapas.	8°C /2dias+ 350°C /2h+ 400°C /30 min. Anatasa. Mesoestructuración Cúbica 1m3m.	Diámetro de poro 5,5-7,5 nm.	Degradación de Azul de Metileno (20 mL-25 µM).	Comparación actividad con P25. Mayor actividad, mayor nº de capas.
Kalousek (2008) ^[431]	TEOT + HCl + P123, EISA, capas	Envejecimiento capas 24	Isotermas de	Oxidación de NO (100 ppb),	Seguimiento de NO, NO ₂ , HNO ₂ y

	por inmersión sobre sustratos de vidrio a RH 20%.	h+350°C / 3 h, 40% anatasa, amorfa y otras fases, capa densa a 600°C, cristalinidad capa mesoporosa 60% capa densa.	adsorción de Kr, espesor 200-400 nm, tamaño de poro 6-8 nm, pared del poro 3-4 nm.	conversiones del 35-40%.	HNO ₃ . El aumento del espesor aumenta la eficiencia fotocatalítica, hasta 400 nm. A partir de este valor, el aumento de la masa, no aumenta la actividad. Los recubrimientos pierden eficiencia por la formación de ácido nítrico en la superficie. Se regeneran lavando con agua.
X. Wang (2010) ^[432]	TEOT + Ach + Tween 80, capas por inmersión sobre tubos de aluminio.	500°C / 2 h, tamaño de cristal 8-10 nm.	Cálculos de porosidad por densidades teóricas, Espesor 3,5 μm, BET 78.1 m ² g ⁻¹ , diámetro de poro 12 nm.	Descomposición de formaldehído (20 ppm), flujo de 1 L/ min.	5% adsorción del sustrato. 99% eficiencia, mejor actividad que el P25.

Tabla 6. Bibliografía sobre fotocatalizadores de recubrimientos dopados de TiO₂ poroso

Recubrimientos dopados de TiO ₂ porosos en medio acuoso						
	Autor(Referencia)	Composición TiO ₂ , Precursor, Surfactante, Sustrato, dopante	Método de deposición, tratamiento térmico y fase	Espesor, índice de refracción y porosidad	Ensayos fotocatalíticos	Observaciones
Co, Ce, Cr Mn, Al y Fe	Brezová (1997) ^[354]	Ti(OBu) ₄ + AcAc, Co((NO) ₃) ₃ , FeCl ₃ , CrCl ₃ , sol-gel, capas por inmersión sobre fibras de vidrio.	100°C/30 min+450°C.	10mg TiO ₂ /g fibra.	Degradación de fenol, flujo=100 ml / min. Adsorción y fotólisis.	TiO ₂ pura mejores resultados. K _{ads} muy alta para Li. Co, Cr son inactivos. Degradación pequeña para Fe. Explicación por radios atómicos y potencial redox.
Zn,Fe,Ag,Co,Al, Ni,Cr,V, Mn	Yao (2009) ^[385]	Ti(OBu) ₄ + TEA+ ZnSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , CuSO ₄ , AgNO ₃ , Co(NO ₃) ₂ , Al(SO ₄) ₃ , NiSO ₄ , CrCl ₃ , NH ₄ VO ₃ , MnSO ₄ , (2x10 ⁻⁶ -0,4% en peso), sol-gel, nanopartículas, capas por inmersión sobre sustratos; Ti,	100°C /30' + 400-700°C / 1h. Amorfo, anatasa y rutilo, según la T. Tamaño de cristal depende de la T.	Espesor depende de dopante y de sustrato 70-160 nm.	Degradación de NM (300 mL, 6,7 mg/L).	Mayor actividad para Fe ³⁺ sobre sustrato cerámico y W ⁶⁺ sobre sustratos de titanio. El dopando mejora la actividad fotocatalítica excepto para los sustratos metálicos. Mejor actividad para 2x10 ⁻³ -2x10 ⁻⁴ en peso.

		vidrio, cerámica, aluminio y acero.				
Fe, Cr	Yuan (2007) ^[370]	TiCl ₄ + H ₂ O ₂ , sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos de cuarzo. Infiltración de capas en soluciones (0,01-1%) acuosas de Fe(NO ₃) ₃ y Cr(NO ₃) ₃ .	Ambiente/5 min+500°C/30 min. Dopado, 200°C/ 3 h. Anatasa. No cambia la cristalización.		Degradación de NM (15ppb).	El dopado disminuye el ángulo de contacto y menor ángulo al aumentar la cantidad de dopante. Al aumentar la cantidad de dopante aumenta la actividad, cantidad óptima 0,05%. Fe mejora la actividad frente a no dopado, Cr actividad similar a no dopado. Fe ³⁺ tiene radio iónico ideal para sustituir al Ti ⁴⁺
Fe, Cr	Dholam (2009) ^[374]	Ti(Bu) ₄ +Fe(NO ₃) ₃ , Cr(NO ₃) ₃ , (0,5-5% en peso), sol-gel, capas depositadas por centrifugado sobre vidrio y Si (100). Capas sobre ITO para fotocatalisis.	125°C/ 1 h+ 500°C/ 2 h. Anatasa/Rutilo. Tamaño de cristal 6 y 45 nm, respectivamente. El dopado favorece fase rutilo y aumenta tamaño de cristal.		Fotólisis del agua, producción de H ₂ . NaOH (1M), NaCl (1M) y H ₂ SO ₄ (1M), para cátodo, ánodo y electrolito.	El dopado disminuye ligeramente la banda prohibida en 0,2 eV. Mejor actividad de las capas dopadas con Fe. Importante la concentración de dopante en la recombinación de los pares e ⁻ /h ⁺ .
Fe	Sonawane (2004/06) ^[369]	TISP + H ₂ O ₂ + Fe(NO ₃) ₃ (1-4%) + PEG, sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio y anillos de sílice.	100°C/ 2 h + 200-500°C. Buena cristalización anatasa a 500°C, mezcla rutilo.	Espesor 65-110 nm.	Descomposición de NM. Blancos de adsorción y fotólisis.	Sin PEG las multicapas no tienen buena mojabilidad. Espesor aumenta con la viscosidad. Mejor actividad capas con PEG y 4% Fe a 450°C.
	Barau (2006) ^[372]	Ti(Bu) ₄ + Fe(NO ₃) ₃ (0,7-5%en peso), sol-gel, capas depositadas por inmersión sobre vidrio.	300°C/ 1 h+ 500°C/1 h, anatasa/rutilo. Rutilo aumenta al aumentar la T.		Descomposición de ácido salicílico (3,8*10 ⁻⁴). Fotólisis y adsorción.	El band-gap no varía. Mejor actividad para la mayor cantidad de dopante.
	C. Xu (2010) ^[373]	TBOT + AcAc + Fe(NO ₃) ₃ (0-5%en peso), sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio.	80°C/24h+ 520°C, Anatasa, Tamaño de cristal 14-29nm.		Degradación de Rodamina B (80 mL, 2x10 ⁻⁵ M). Cinética de primer orden.	La absorbancia aumenta máximo 3% en peso, la mejor actividad fotocatalítica.
	Zhang (2010) ^[368]	Ti(OBu) ₄ + DEA + FeCl ₃ + PEG, pH=7,5, sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos y bolas vidrio. Multicapas.	100°C/ 5' + 500°C/ 1 h. Anatasa. Tamaño de cristal 12 nm. No hay cambio en dopado Fe.	Espesor _{multicapas} 0,5-0,7 μm. Tamaño de poro 10 nm.	Decoloración de azul de metileno (20 mg/L).	Mejor actividad de capas depositadas en bolas tienen más S ₂ que en sustratos planos. El dopado mejora la actividad fotocatalítica favorece la separación de cargas.
	B. Wang (2011) ^[375]	TBOT+ AcAc + PEG+ Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Fe(NO ₃) ₃ (0-0,5%en peso), sol-gel,	120°C/ 2 h+350-650°C. Anatasa hasta 650°C. No	Tamaño de partícula 120 μm.	Degradación de Azul de metileno (20 mg/L).	Mejor adsorción dopado con 0,01% en peso. Aumenta actividad aumentando

		deposición de capas sobre FTAC (bolitas comerciales) por mojado.	hay picos de óxidos de hierro.	Espesor pared de partícula 5 µm.		dopante 0,01% en peso. Mejor actividad 450 °C. Mejor actividad capas en sustratos FAC, estructura porosa. Reciclado capas tras el uso.
V	Klosek (2001) ^[363]	TiCl ₄ + NH ₄ VO ₃ , depositado por CVD sobre vidrio.	140 °C / 3 h a vacío + 500 °C / 10 h bajo atmósfera de O ₂ .	Monocapas usando 90 µL.	Foto-oxidación de etanol. Medidas bajo luz UV y solo visible.	Análisis mediante RMN- ¹³ C. Mejora de la actividad del dopado bajo luz visible, pero bajo luz UV igual actividad dopado que no dopado.
	Iketani (2004) ^[359]	TISP + VO(AcAc) ₂ (0-0,1 en peso), sol-gel, capas sobre vidrio	100 °C / 1 h + 500 °C / 1 h. Anatasa.	Espesor 4 capas 800 nm.	Descomposición de azul de metileno (1% en peso) y acetaldehído (100 ppm).	Influencia del estado de oxidación del V. Mejor actividad fotocatalítica para el dopado con 0,01 de V ⁴⁺ , tiene radio ideal para sustituir Ti ⁴⁺ . La formación de V ⁵⁺ disminuye la actividad fotocatalítica.
	Žabová (2009) ^[433]	Ti(OBu) ₄ + AcAc + V(AcAc), capas por inmersión sobre vidrio.	Ambiente/ 1 h + 500 °C / 2 h o MW/10'. Diferencias en la rugosidad. Raman de TiO ₂ y V / TiO ₂ .	MW, estructura densa.	Degradación de Rodamina B (10 ⁻⁴ mol/L). Cálculo de cinéticas pseudo-primer orden.	No diferencias en band-gap. El tratamiento MW mejora la actividad frente al tratamiento térmico. Dopado mejora la actividad. Mejor actividad dopado+ tratamiento MW. Peor actividad no dopado con secado MW. El tratamiento MW influye en la distribución del dopante durante el secado y el tratamiento final, mejora la cristalinidad y favorece la separación de cargas.
	J. Xu (2010) ^[364]	Ti(OBu) ₄ + NH ₄ VO ₃ + carbón activado, sol-gel, capas inmersión por sobre vidrio.	A vacío 60 °C / 2 h. Anatasa. NO se detectan picos de óxido de vanadio. Mesoporosos.	Tamaño poro 3,3-7,6 nm. BET 171-318 m ² /g, V _{poro} 0,11-0,25 cm ³ /g.	Degradación de indicador X-3B (10 mL, 50 mg/L). Adsorción y fotólisis.	V aumenta la adsorción en el visible. Buenas actividades, mayor actividad V/TiO ₂ .
W	Rampaul(2003) ^[346]	TISP + W(OEt) ₂ (5-20%), sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio. Envejece sol 85 días.	500 °C / 1 h, disminuye la cristalinidad, retarda formación de anatasa.	Espesor 250 nm.	Degradación de ácido esteárico (7,5 µL-0,4 M).	Mejor actividad al aumentar espesor, espesor óptimo 3 capas (80%-40 min), cantidad óptima de dopante 2%, mejora la actividad ya que aumenta hidrofiliidad (superhidrofílico) y favorece la separación de los pares e ⁻ h ⁺ . Al aumentar el dopado la actividad

						disminuye.
	Bosc (2006) ^[347]	TISP+ (F127 o P123)+ WO ₃ (4%), Sol-gel, capas depositadas por inmersión sobre vidrio con SiO ₂ .	110°C / 24 h+350°C / 2 h, Anatasa, tamaño de cristal= 11 nm, mesoestructuración cúbica o hexagonal.	Espesor 0,5-1µm, BET 180m ² g ⁻¹ , tamaño de poro 4-5 nm.	Degradación de tolueno (110 ppm), variación de HR%.	El dopado mejora la actividad frente al no dopado aunque no supera al P25, no modifica la S _s , disminuye la recombinación de pares e ⁻ -h ⁺ actuando como especie aceptora de e ⁻ .
	Yang (2009) ^[348]	TBOT+ AcOH+ H ₂ WO ₄ (1,5-8% en peso)+ P123, Sol-gel, capas por centrifugado.	500°C/ 3 h. Anatasa pura para dopado, con trazas rutilo para no dopado. Tamaño de partícula 10-15 nm. Dopante mueve picos hacia bajos 2θ.	Espesor nanofibras 300-400 nm. Tamaño de poro 5,2 nm, BET 191 m ² /g, V _{poro} 0,25 cm ³ /g.	Degradación azul de metileno (200 mL, 12,8 mg/L).	El dopado disminuye la cristalinidad y el band-gap. Band-gap puro=3,1 eV y dopado 2,7 eV. Aumenta la actividad al aumentar la cantidad de dopante. Mejor 3% en peso W que el P25 Degussa.
Mo	Yang (2004) ^[384]	Ti(OBu) ₄ +DEA+ Mo(NO ₃) ₄ (0,3-1,5% en peso), sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio con 2 capas SiO ₂ . Multicapas, 4 capas.	500°C/ 1 h. Anatasa. <i>d</i> aumenta al aumentar la cantidad de dopante.	Espesor _{1capa} 30nm, Espesor _{4capas} 24 0nm.	Degradación de NM (400mL, 10mg/L). Cálculo de cinéticas de pseudo-primer orden y cálculo de las constantes.	Mejor actividad capas con distribución interior de Mo no uniforme. Capas Mo uniformes y no uniformes en superficie detrimento de actividad vs no-dopado. Mejor actividad 1% Mo.
Sn, Ce	Burunkaya (2010) ^[382]	Ti(OBu) ₄ + AcAc+ SnCl ₄ ,Ce(NO ₃) ₃ (1, 2,5 y 5 % en peso), sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio con capa SiO ₂ .	450°C /30'. La capa de SiO ₂ (90 nm) aumenta la transmitancia en 10%. El Sn ⁴⁺ reduce la absorbancia más que el Ce ⁴⁺ .	Espesor=15-20 nm. El dopante no varía espesor. Rugosidad 3,4nm. Capas SiO ₂ tamaño de poro 50-100 nm.	Degradación de Rodamina B (1 ppm). Blancos de adsorción y de fotólisis.	Cálculo de cinéticas. Mayor actividad 1% para Sn ⁴⁺ y Ce ³⁺ . Aumentar la cantidad de dopante, disminuye la actividad. Mayor actividad para Sn ⁴⁺ .
Pt	Fu (1995) ^[54]	TISP+ HCl, sol-gel+ partículas.	Anatasa (89)/ Rutilo (11).	BET 170 m ² g ⁻¹ , V _{poro} 55%	Degradación de benceno (491 ppm), flujo continuo y rápido.	Pt mejora la actividad fotocatalítica y fototérmica. La actividad aumenta con la t. La presencia de vapor de agua favorece la eficiencia.
Au	Sonawane (2006) ^[334]	TISP+H ₂ O+H ₂ O ₂ , HAuCl ₄ +NaBH ₄ (1-2% en peso), sol-gel particulado, capas por centrifugados sobre vidrio.	100°C/ 2 h + 200-800°C/ 2h. Anatasa hasta 600°C/2 h, luego pasa a rutilo. Partículas de Au 15-20 nm.		Degradación de fenol (5-100 ppm). Cálculo del tiempo de descomposición y tiempo de vida.	Adsorción y fotólisis. El dopado aumenta la actividad y con mayor cantidad de dopante. Mayor eficiencia para dopado con 2% Au a 275° C.
Ag	Tomás (2009) ^[386]	TISP+ AcH+ AgNO ₃ (1-3%), sol-gel, capas por inmersión sobre vidrio.	100°C / 1h + 500°C. Anatasa. Tamaño de cristal 10-30 nm. El dopado		Degradación de azul de metileno (10 ppm, 3 mL). Tiempo total de degradación	Cálculo de la banda prohibida. Debido al tamaño de Ag ⁺ frente a Ti ⁴⁺ , el dopado no esta en la matriz. Mayor actividad al

			disminuye el tamaño.		6h, en intervalos de 1h.	aumentar la cantidad de dopante.
N	Kitazawa (2007) ^[398]	TBOT+ P123, sol-gel+ EISA, capas HR≤ 30% por centrifugado sobre Si(111). Añade amoníaco líquido.	Atmósfera/24h. Tras amoníaco 60°C/ 24h + 200-700°C/ 4h. Tamaño de cristal 10 nm. Mesoestructuración hexagonal.		Degradación de azul de metileno (4 mL, 1x10 ⁻⁵ mol/L).	A partir de 600° C, el aumento de la T rompe el ordenamiento. Mayor actividad fotocatalítica para las muestras mesoestructuradas.
	Martinez-Ferrero (2007) ^[394]	TiCl ₄ + F127, capas por sol-gel, capas por EISA sobre Si (100). Tratamiento NH ₃ .	Tratamiento a350°C/ 3 h+550°C/10 min. Anatasa. Mesoestructuración de gusano. NH ₃ a 400-900°C/4h. Tª mayor de 600°C favorece rutilo+ TiN. Tamaño de cristal 10-14 nm.	Volumen de poro 25-30%, tamaño de poro 8-13nm, S _v 115-173m ² /cm ³ .	Degradación de ácido láurico. Adsorción y fotólisis.	Al aumentar la T de NH ₃ , aumenta la sustitución del N por O, aumenta el color amarillo de las muestras. El ángulo de contacto disminuye para 500°C. Mejor actividad para dopados a 500°C sustitución de N y O optima.
	Gartner (2008) ^[434]	TBOT+PEG (2000), sol-gel, capas por inmersión sobre sustratos de cuarzo. Multicapas (5).	450°C/ 30 min+ Tratamiento con O ₂ o NH ₃ a 500 o 600°C/ 2 h. Anatasa, menos amorfo para NH ₃ a 600°C.	Espesor _{5capa} 400nm, n 2,1-2,5 (densos). aumenta al aumentar N	100% transmitancia sin dopar y poco dopado. Disminuye transmitancia al aumentar el contenido de N.	El aumento de T en el tratamiento de NH ₃ disminuye la cristalinidad.
	Chekini (2011) ^[401]	TiCl ₄ + Urea (1+4), sol-gel, capas por centrifugado sobre vidrio.	150°C/ 4 h+300-450°C/ 1 h. Anatasa. El N retarda la fase rutilo.	Espesor 111- 118 nm.	Degradación de azul de metileno (10 ⁻⁴ M). Cálculo de las cinéticas de pseudo— primer orden.	Banda prohibida no dopado 3,67 eV y dopado 3,49 eV. Recubrimiento dopado mayor hidrofiliidad y mayor actividad fotocatalítica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. D.F.Ollis. Photochemical and Storage of Solar Energy. *Kluwer Academic Publishers* 1991:593.
2. "Environmental 2010: Our Future, Our Choice" *Comision Europea, 24 January 2001b* 2001.
3. V.I., Shapovalov. Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A Review. *Glass, Physics and Chemistry* 2010;36(2):121.
4. C. Raillard, V.Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand. Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂ containing paper: Effect of water vapor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004;163(3):425.
5. C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO. *Applied Catalalysis B: Environmental* 2003;42(2):119.
6. E. Righi, G. Aggazzotti, G. Fantuzzi, V. Ciccarese, G. Predieri. Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries in Modena (Italy). *Science of The Total Environmental* 2002;286:41.
7. P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catalysis Today* 2000; 63 363.
8. S.K. Brown, M.R. Sim, M.J. Abramson, C.N. Gray. Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air – A Review. *Indoor Air* 1994;4:123.
9. Y.M. Kim, S. Harrad, R.M. Harrison. Concentrations and Sources of VOCs in Urban Domestic and Public Microenvironments. *Environmental Science and Technology* 2001;35(6):997.
10. "II Programa Nacional de Reducción de Emisiones", *Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático*. Resolución de 14 de enero de 2008;BOE nº 25, 29.01.08.
11. B. Son, P. Breyse, W. Yang. Volatile organic compounds concentrations in residential indoor and outdoor and its personal exposure in Korea. *Environmental International* 2003;29(1):79.
12. S.C. Lee, W.-M. Li, C.-H. Ao. Investigation of indoor air quality at residential homes in Hong Kong-case study. *Atmosferic Environmental* 2002;36:225.
13. T. Salthammer, M. Bednaerk, F. Fuhrmann, R. Funaki, S.-I. Tanabe. Formation of organic indoor air pollutants by UV-curing chemistry. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 2002;152:1.
14. I.K.Konstantinou, T.A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation-A review. *Applied Catalalysis B: Environmental* 2004;49:1.
15. P. Gostelow, S.A. Parson, R.M. Stuetz. Odour measurement for sewage treatment works. *Water Research* 2001;35(3):579.
16. E. Smet, P. Lens, H. Van Langehove. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1998;28(1):89.
17. P. N.L. Lens, J.G. Kuenen. The biological sulfur cycle: Novel opportunities for environmental biotechnology. *Water Science Technology* 2001;44(8):57.
18. R., Portela. Eliminación fotocatalitica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. *Tesis Doctoral* 2008;Universidad de Santiago de Compostela.
19. L.A. Mansfield, P.B. Melnyk, G.C. Richarson. Selection and full scale use of a chelate iron absorbent for odor control. *Water Environmental Research* 1992;64(2):120.
20. D. Park Won, S. Woo Chun, J. Yeol Jang, H. Sun Kim, H. Chul Woo, J. Shik Chung. Selective removal of H₂S from coke oven gas. *Catalysis Today* 1998;44(1-4):73.
21. J. Hermia, S. Vigneron. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction *Catalysis Today* 1993;17:349.
22. M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung. Vanadium containing catalyst for the selective oxidatin of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water. *Catalysis Today* 2000;63(2-4):405.

23. S. J. Park, S. I. Nam, E. S. Choi. Removal odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter. *Water Science Technology* 2001;44(9):301.
24. A., Blesa M. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Editado por Cooperacion Iberoamericana de ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED)*. 2001;La Plata, Argentina.
25. C. Su, B.Y. Hong, C.M. Tseng. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today* 2004;96:119.
26. C.G. Silva, W. Wang, J.L. Faria. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di-, tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006;181:314.
27. M. Saquiba, M.A. Tariqa, M. Faisala, M. Muneer. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination* 2008;219:301.
28. M. Styliidi, D. I. Kondarides, X.E. Verykios. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004;47:189.
29. A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T.L. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism and Select Results. *Chemical Review* 1995;95:735.
30. M.A. Fox, M.T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Review* 1993;93(1):341.
31. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Review* 1995;95(1):69.
32. J.H.Carey, J. Lawrence, H.M.Tosine. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1976;16(6):697.
33. P. Pichat, J.-M.. Hermann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega. Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320K. Selectivity. *Journal of physical Chemistry* 1979;83(24):3122.
34. D.R.Park, J.Zhang, K.Ikeue, H.Yamashita, M.Anpo. Photocatalytic oxidation of ethylene to CO₂ and H₂O on ultrafine powdered TiO₂ photocatalysis in the presence of O₂ and H₂O. *Journal of Catalysis* 1999;185(1):114.
35. A.V. Vorontsov, E.V. Savinov, L. Davydov, P-G.. Smirniotis. Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001;32(1-2):11.
36. S. Malato, J. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998;17(4):349.
37. L.A. Dibble, G.B. Raupp. Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near-UV illuminated titanium dioxide. *Catalysis Letters* 1990;4:345.
38. R.I.Bickley, G. Munuera, F.S.Stone. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surface; Photocatalytic oxidation of isopropyl alcohol. *Journal of Catalysis* 1973;31:398.
39. I. Hiromichi, K. Hiroaki. Photocatalytic Activities of Films Prepared from Peroxo-Modified Anatase Sol with Added TiO₂ Powders. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 1999;107(1241):73.
40. R.G. Changrani, G.B. Raupp. Two-dimensional heterogeneous model for a reticulated-foam photocatalytic reactor. *American Institute of Chemical Engineers* 2000;46(4):829.
41. A. Walker, M. Formenti Y P. Meriadeau, Teichner S.J. Heterogeneous photocatalysis: Photo-oxidation of methylbutanols. *Journal of Catalysis* 1977;50:237.
42. N.R. Blake, G.L. Griffin. Selectivity control during the photoassisted oxidation of 1-butanol on titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry* 1988;92(20):5697.
43. J. Peral, D.F. Ollis. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde and m-xylene oxidation. *Journal of Catalysis* 1992;136(2):554.
44. M. El-Maazawi, A.N. Finken, A.B. Nair. Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Acetone on TiO₂: An in Situ Transmission FT-IR Study. *Journal of Catalysis* 2000;119(1):138.
45. K.K. Lew, M. Herrera, B.J. Marinas. Photocatalytic degradation of methyl ethyl ketone (MEK) and xylenes on anatase titanium dioxide. *Air and Waste Management Association*

- 1990; Anonymous Air and Waste 92nd Annual Meeting and Exhibition, Pittsburgh, PA (United States).
46. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand. TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005;59(3-4):213.
47. D.S. Muggli, J.L. Falconer. Parallel Pathways for Photocatalytic Decomposition of Acetic Acid on TiO₂. *Journal of Catalysis* 1999;187:230.
48. S., Sato. Photo-Kolbe reaction at gas-solid interfaces. *Journal of Physical Chemistry* 1983;87(18):3531.
49. J.L Falconer, K.A. Magrini-Bair. Photocatalytic and Thermal Catalytic Oxidation of Acetaldehyde on Pt/TiO₂. *Journal of Catalysis* 1998;179(1):171.
50. C. Stavrakakis, C. Raillard, V. Hequet, P. Le Cloire. TiO₂-Based materiales for toluene photocatalytic oxidation: Water vapor influence. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 2007;10:1.
51. T. Ibusuki, K. Takeuchi. Heterogeneous photochemical reactions of a propylene-nitrogen dioxide-metal oxide-dry air system. *Atmospheric Environmental* 1986;20:1711.
52. T.N. Obee, R.T. Brown. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environmental Science & Technology* 1995;29(5):1223.
53. N.N. Lichtin, M. Sadeghi. Oxidation photocatalytic degradation of benzene vapor over TiO₂. *Journal Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 1998;113(1):81.
54. X. Fu, W.A. Zeltner, M.A. Anderson. The gas-phase photocatalytic mineralization benzene on porous titania-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1995;6:209.
55. A.I Cardona, B. Sánchez, M. Romero, B. Fabrellas, E. García, J. Blanco, P. Avila Y A. Bahamonde. Solarized photoreactors for degradation of chlorinated organics in air. *Journal of Physical IV France* 1999;9:271.
56. B. Sánchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila Y A. Bahamonde. Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts. *Catalysis Today* 1999;54:369.
57. M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake, T.A. Milne. *Environmental Science & Technology* 1997;27:123.
58. S. Yamazaki-Nishida, K.J. Nagano, L.A. Phillips, S. Cervera-March, M.A. Anderson. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 1993;70:95.
59. W.A. Jacoby, M.R. Nimlos, D.M. Blake, R.D. Noble Y C.A. Koval. Products, Intermediates, Mass Balances, and Reaction Pathways for the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis. *Environmental Science & Technology* 1994;28(9):1161.
60. C.S. Yuan, B.C. Hsu, J.F. Wu Y C.H. Hung. *Air and Waste Management Association* 1999.
61. R.S. Martin, C.P. Richardson, T. Fan Y C.P. Halbert. *Air and Waste Management Association* 1998.
62. R.M. Alberici, M.A. Mendes, W.F. Jardim Y M. Eberlin. Mass spectrometry on-line monitoring and MS₂ product characterization of TiO₂/UV photocatalytic degradation of chlorinated volatile organic compounds. *Journal of American Society Mass Spectrometry* 1998;9(12):1321.
63. G.B., Raupp. Photocatalytic oxidation for ~~ozone~~ abatement of volatile organic compounds in microelectronics manufacturing. *Journal Vacuum Science Technology B* 1995;13(4):1883.
64. K. Tanaka, T. Isanaga. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. *Solar Energy* 1994;52(5):447.

65. M. Tajima, M. Niwa, Y. Fujii, Y. Koinuma, R. Aizawa, S. Kushiya, S. Kobayashi, K. Mizuno, H. Ohuchi. Decomposition of chlorofluorocarbons on TiO₂-ZrO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997;12(4):263.
66. S. Kutsuna, K. Takeuchi, T. Ibusuki. Adsorption and reaction of trichlorofluoromethane on various particles. *Journal Atmospheric Chemistry* 1992;14(1-4):1.
67. S. Kutsuna, K. Takeuchi, T. Ibusuki, M. Toma. Photocatalytic degradation of some methyl perfluoroalkyl ethers on TiO₂ particles in air: The dependence on the dark-adsorption, the products, and the implication for a possible tropospheric sink. *Environmental Science & Technology* 1999;33(7):1071.
68. W.G. Filby, M. Mintas, H. Gusten. Heterogeneous catalytic degradation of chlorofluoromethanes on zinc oxide surfaces. *Physical Chemistry* 1981;85(3):189.
69. M.C. Canela, R.M. Alberici, R.C.R. Sofía, M.N. Eberlin Y W.F. Jardim. Destruction of Malodorous Compounds Using Heterogeneous Photocatalysis. *Environmental Science & Technology* 1999;33:2788.
70. J. Peral, D.F. Ollis. TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1997;115(2):347.
71. M.A. Fox, M.J. Chen. Mechanistic features of the semiconductor photocatalyzed olefin-to-carbonyl oxidative cleavage. *Journal of American Chemistry Society* 1981;103(22):6757.
72. A. Huang, L. Cao, J. Chen, F.J. Spiess, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay Y J.D. Freihaut. Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films. *Journal of Catalysis* 1999;188(1):40.
73. H. Mozzanega, J.M. Herrmann Y P. Pichat. Ammonia oxidation over UV-irradiated titanium dioxide at room temperature. *Journal of Physical Chemistry* 1979;83(17):2251.
74. N.W. Cant, J.R. Cole. Photocatalysis of the reaction between ammonia and nitric oxide on TiO₂ surfaces. *Journal of Catalysis* 1992;134(1):317.
75. H. Yumoto, T. Inoue, S.J. Li, T. Sako, K. Nishiyama. Application of ITO films to photocatalysis. *Thin Solid Films* 1999;345(1):38.
76. K., Takeuchi. Purification and remediation of ambient air by photocatalysis. *Taiki Kankyo Gakkaishi* 1998;33(3):139.
77. K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami, Y. Kera. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001;30(429).
78. M. Fukaya, H. Taoda, E. Watanabe, T. Nonami, K. Iseda, K. Kato, S. Kunieda Y S. Kato. *Aichi* 1997;28:11.
79. A. Mills, M. Crow, J. Wang, I.P. Parkin, N. Boscher. Photocatalytic oxidation of deposited sulfur and gaseous dioxide by TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 2007.
80. K. Suzuki, S. Satoh, T. Yoshida. Photocatalytic transformations of organic sulfur compounds and H₂S. *Denki Kagaku* 1999;59:521.
81. M.C. Canela, R.M. Alberici, W.F. Jardim. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998;112:73.
82. E. Bermudez, J.B. Mangum, B. Asgharian, B.A. Wong, E.E. Reverdy, D.B. Janszen, P.M. Hext, D.B. Warheit, J.I. Everitt. Long-term pulmonary responses of three laboratory rodent species to subchronic inhalation of pigmentary titanium dioxide particles. *Toxicological Science* 2002;70:86.
83. G. Meacock, Kda Taylor, M. Knowles, A. Himonides. The improved whitening of minced cod flesh using dispersed titanium dioxide. *Journal of Science Food Agriculture* 1997;73(2):221.
84. V. Swamy, J.D. Gale, L.S. Dubrovinsky. Atomic simultaion of the crystal strucutres and bulk moduli of TiO₂ polymorphs. *Journal of Physical Chemistry Solids* 2001;62(5):887.
85. J., Prousek. Journal of Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. *Chemické Listy* 1996;90(4):229.

86. J.E. Burgess, S.A. Parsons, R. M. Stuetz. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: A review. *Biotechnology Advanced* 2001;19(1):35.
87. K., Rajeswar. Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry. Reviews of applied electrochemistry*. 1994;25:1067.
88. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Kozumi, A. Fujishima, K. Hashimoto. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* 1999;351(1-2):260.
89. J. Zhao, X. Yang. Photocatalytic oxidation for indoor purification: A literature review. *Building & Environmental* 2003;38(5):645.
90. K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, K. Niihara. TiO₂ coatings photocatalyst with nanostructure and preferred orientation showing excellent activity for decomposition of aqueous acetic acid. *Journal of Material Science Letter* 1996;15(913).
91. C.Y. Wu, Y. H. Yue, X. Y. Deng, W. M. Hua, Z. Gao. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalys Today* 2004;93:863.
92. R.I. Bickley, T. González-Carreño, J.S. Less, L. Palmisano, R.J.D. Tilley. A structural investigation of titanium dioxide photocatalyst. *Journal of Solid State Chemical* 1991;92:178.
93. T. Van Der Meulen, A. Mattson, L. Österlund. A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂-nanoparticles: Role of surface intermediates. *Journal of Catalysis* 2007;251:131.
94. T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. Akita, K. Tanaka, S. Ito. Low-temperature synthesis of anatase–brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity. *Journal of Colloid Interphase Science* 2005;281(2):510.
95. N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surface by the reciprocal of contact angle. *Journal of Physical Chemistry* 2003;107(4):1028.
96. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe. Light-induced amphiphilic surface. *Nature* 1997;388(6641):431.
97. A. Fujishima, X. Zhang. Titanium dioxide photocatalyst; present situation and future approach. *Comptes Rendus Chimie* 2006;9(5-6):750.
98. S. Cho, W. Choi. Solid-Phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemical* 2001;143(2-3):221.
99. X. Zhao, Z. Li, Y. Che, L. Shi, Y. Zhu. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV solar light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007;268(1-2):101.
100. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films; Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997;106(1-6):51.
101. Kim Dong Suk, Kwak Seung-Yeop. Photocatalytic inactivation of E. Coli with a mesoporous TiO₂ coated films using the film adhesion method. *Environmental Science & Technology* 2009;43(1):148.
102. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letter* 1985;29(1-2):211.
103. C. Sichel, M. De Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernandez-Ibañez. Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;74(1-2):152.
104. B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991;353:737.
105. Anpo, M. Photocatalysis on small particle TiO₂ catalysts. reaction intermediates and reaction mechanisms. *Research on Chemical Intermediates* 1989;11(1):67.

106. P. Fernández-Ibañez, J. Blanco, S. Malato, F.J. Nieves. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research* 2003;37(13):3180.
107. D.F. Ollis. Integrating photocatalysis and membrane technologies for water treatment. *Ann N.Y Academic Science* 2003;984:65.
108. F. Chen, J. Zhao. Preparation of novel kind of loaded photocatalyst TiO₂/SiO₂/γ-Fe₂O₃. *Catalys Letters* 1999;58(4):245.
109. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today* 2000;55(1-2):71.
110. A. Kolouch, P. Hájková, A. Macková, M. Horáková, J. Houdková, P. Špatenka, S. Hucek. Photocatalytic TiO₂ thin film prepared by PE CVD at low temperature *Plasma Processes and Polymers* 2007;4(1):350.
111. Z. Ding, X. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, P.F. Greenfield. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapour deposition. *Catalysis Today* 2001;68:173.
112. M. Karches, M. Morstein, P. Rudolf Von Rohr, R. L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanas. Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. *Catalysis Today* 2002;72(3-4):267.
113. Martin Karches, Marcus Morstein, Philipp Rudolf Von Rohr, Roberto L. Pozzo, Jose L. Giombi, Miguel A. Baltanás. Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. *Catalysis Today* 2002;72:267.
114. Y.M. Gao, H.S. Shen, K. Dwight, A. Wold. Preparation of titanium (IV) oxide films. *Material Research Bulletin* 1992;27(9):1023.
115. B.A. Nejand, S. Sanjabi, V. Ahmadi. The effect of sputtering gas pressure on structure and photocatalytic properties of nanostructured titanium oxide self-cleaning thin film. *Vacuum* 2010;85(3):400.
116. C.C. Ting, S.Y. Chen, D. M. Liu. Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films. *Journal of Applied Physics* 2000;88(8):4628.
117. I. Ben Mbarek, F. Chaabouni, M. Selmi, M. Abaab, B. Rezig. Effect of the substrate temperature on the properties of the RF sputtered TiO₂ thin films. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 2010;7(9):2311.
118. I. Strawbridge, P. F. James. Glass formation from gels, High Performance glasses. Ed. Chapman and Hall, New York 1992.
119. M. Ebelmen, Ann. . *Journal de Chimie Physique* 1846;16:129.
120. Mackenzie, J. D. "Present and future directions in sol- gel science and technology". *Ceramic Transations, "Sol-gel Science and Technology", Eds.: E. J. A. Pope, S. Sakka, L. C. Klein, The American Ceramic Society* 1995;Vol. 55, Westerville (USA):25.
121. F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics Chemistry Solids* 2008;69(7):1657.
122. D., Mackenzie J. Glasses from melts and glasses from gels, a comparisons. *Journal of Non-crystalline Solids* 1982;48:1.
123. H., Schmidt. Chemistry of materials preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1998;100:51.
124. A., Durán. Sol-gel: Un Nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química). *Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio* 1986;25(6):395.
125. C. J. Brinker, G. W. Sherer. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Ed. Academic Press, San Diego 1990.
126. Y., Castro. Recubrimientos protectores obtenidos por EPD a partir de suspensiones sol-gel. *Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Ceramica y Vidrio (CSIC)* 2003.
127. A.C., Pierre. Introduction to sol-gel processing. *Kluwer Academic Publishers* 2002.

128. J., Mosa. Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones. *Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) 2008.*
129. J., Brinker C. Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-crystalline Solids* 1982;48:47.
130. S.Y. Chang, T.A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane ethanol ad water. *Journal of Non-crystalline Solids* 1992;48:47.
131. S. Sakka, K. Kamiya. The sol- gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-crystalline Solids* 1982;48:31.
132. C. Sánchez, J. Livage. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-crystalline Solids* 1988;100:65.
133. B. S. Shuka, G. P. Johari. Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-crystalline Solids* 1988;101:263.
134. W. Geffchen, E. Berger, Deutsches Reichspatent. DE736421 asignada a Jenaer Glaswerk Schott&Gen. *Jena (Alemania)* 1939.
135. J., Brinker C. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988;100:31.
136. L. D. Landau, B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1942;17:42.
137. I. Strawbridge, P. F. James. The factors affecting the thickness of sol- gel derived silica coatings prepared by dipping. *Journal of Non-crystalline Solids* 1986;86:381.
138. I. Strawbridge, P. F. James. Thin silica films prepared by dip coating. *Journal of Non-crystalline Solids* 1986;82:366.
139. M. Guglielmi, P. Colombo, F. Peron, L. Mancinelli. Dependence of thickness on the withdrawal speed for SiO₂ and TiO₂ coatings obtained by the dipping method. *Journal of Materials Science* 1992;27:5052.
140. M. Guglielmi, S. Zenezini. The thickness of sol- gel silica coatings obtained by dipping. *Journal of Non-crystalline Solids* 1990;121:303.
141. J. Puetz, G. Gasparro, M. A. Aegerter Liquid film spray deposition of transparent conducting oxide coatings. *Thin Solid Films* 2003;442(1-2):40.
142. M. A. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro, N. Al-Dahoubi. Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials* 2004;26(2):155.
143. M., Langlet. Optically active coatings deposited from an ultrasonically generated aerosol. *Thin Solid Films* 2001;398(1):71.
144. D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven. Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics* 1989;66:5185.
145. A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics* 1958;29:858.
146. G.W., Scherer. Sintering of Sol-Gel Films. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 1997;8:353.
147. S., Sakka. Preparation and properties of sol-gel coating films. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 1994;2:451.
148. P. Yang, T. Deng, D.Zhao, P. Feng, D. Pinc, B.F.Chmelka, G.M. Whitesides, G.D. Stucky. Hierarchically Ordered Oxides. *Science* 1998;282:2244.
149. J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.H. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schimdt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sherppad, S.B. Mccullen, J.B. Higgins, J.C. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal Of The American Chemical Society* 1992;114:10834.
150. L. B. Mccusker, F. Liebau, G. Engelhardt, International Union of Pure and Applied Chemistry, Physical Chemistry Division, Commision on Colloid and Surface Chemistry Including Catalyst. Nomenclature of structural and compositional characteristic of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic host (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Applied Chemistry* 2001;73(2):381.

151. C. Sánchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole. Design, synthesis and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chemistry Materials* 2008;20:682.
152. D.Grosso, F. Cagnol, G.J.A.A.Desoler-Illia, L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A.Bourgeois, C. Sánchez. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Advanced Functional Materials* 2004;14(4):309.
153. J. Brinker, Y. L. A. Sellinger, H. Fan. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy *Advanced Functional Material* 1999;11:579.
154. R.H., Ottewill. Surfactants. *Th.F. Tadros; Editorial Academic Press* 1983.
155. J.-L. Salager, A. Fernández. Surfactantes: Generalidades y Materias primas. *Laboratorio FIRP, Escuela Ingeniería Qca, Univ. de los Andes, Mérida (Venezuela)*.
156. D.M. Antonelli, J.Y. Ying. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angewandte Chemie International Edition English* 1995;34:2014.
157. H. Li, G. Zhao, B. Song, G. Han. Preparation of macroporous and mesoporous TiO₂ film various solvents. *Materials Letters* 2008;62:3395.
158. Q. Dai, Z. Zhang, N. He, P. Li, C. Yuan. Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide its application as a photocatalyst for the wastewater treatment. *Materials Science and Engineering C* 1999;8-9:417.
159. M. Fröba, O. Muth, A. Reller. Mesostructured TiO₂: ligand-stabilized synthesis and characterization. *Solid State Ionics* 1997;101-103:249.
160. L. Luciani, R. Denoyel. Ellipsometric Study of Adsorption of Three Surfactants on a Titania Thin Film. *Langmuir* 1997;13(26):7301.
161. E.L.Crepaldi, A.A.Soler-Illia, D.Grosso, F.Cagnol, F.Ribot, C.Sanchez. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal American Chemical Society* 2003;125:9770.
162. L. Zhao, Y. Yu, L. Song, M. Ruan, X. Hu, A.Larbot, 263 (2004) 171. Preparation of mesoporous titania films using nonionic triblock copolymer as surfactant template. *Applied Catalysis A: General* 2004;263:171.
163. P.C.A.Alberius, K.L.Frindell, R.C.Hayward, E.J.Kramer, G.D.Stucky, B.F. Chmelka. General predictive syntheses of cubic, hexagonal and lamellar silica and titania mesostructured thin films. *Chemistry of Materials* 2002;14(8):3284.
164. U.L. Stangar, U. Cernigoi, P. Trebse, K. Maver, S. Gross. Photocatalytic TiO₂ coatings: Effect of substrate and template. *Monatshefte für Chemie* 2006;137:647.
165. P. Yang, D.Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chemistry of Materials* 1999;11:2813.
166. P. Yang, Y. Zhao, I. Margolese, F. Chmelka, Stucky. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* 1998;396:152.
167. D.Grosso, G.J.A.A.Desoler-Illia, F.Babonneau,C.Sanchez,P.A.Albouy,A. Brunet-Bruneau, A.R.Balkenende. Highly organized mesoporous titania thin films showing mono-oriented 2D-hexagonal channels. *Advanced Functional Material* 2001;13:1085.
168. G.J. De A.A. Soler-Illia, D. Grosso, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sanchez. Controlled Design of Mesostructured titania based materials. *Material Research Society Symposium Proceedings* 2002;726:246.
169. G. J. De A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez. Design of mesostructured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks. *New Journal of Chemistry* 2000;25:156.
170. G.J. De A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez. Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2003;8:109.

171. F. Bosc, A. Ayrál, P.-A. Albouy, L. Datas, C. Guizard. Mesostructured anatase thin films prepared by mesophase templating. *Chemistry of Materials* 2004;16:2208.
172. Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G.J. De A.A. Soler-Illia, C. Sánchez. Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution and pore accessibility. *Journal of Materials Chemistry* 2005;16:77.
173. S. W. Boettcher, M.H. Bartl, J.G. Hu, G.D. Stucky. Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites. *Journal of the American Chemical Society* 2005;127(27):9721.
174. E. Lancelle-Beltran, P.Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sánchez. Nanostructured hybrid solar cells based on self-assembled mesoporous titania thin films. *Chemistry Materials* 2006;18:6152.
175. H. Uchida, M. N. Patel, R. A. May, G. Gupta, K. J. Stevenson, K.P. Johnston. Highly-ordered mesoporous titania thin films prepared via surfactant assembly on conductive indium-tin-oxide/glass substrate and its optical properties. *Thin Solid Films* 2010;518:3169.
176. V.Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayrál. Characterization of mesostructured TiO₂ thin layer by ellipsometric porosimetry. *Thin Solid Films* 2006;495:232.
177. N.R. Neale, A.J.Frank. Size and shape control of nanocrystallites in mesoporous TiO₂ films. *Journal of Materials Chemistry* 2007;17:3216.
178. J. D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sánchez. Pyrolysis, crystallization and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry. *Journal American Chemistry Society* 2008;130:7882.
179. W.Y. Gan, M.W. Lee, R. Amal, H. Zhao, K. Chiang. Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films prepared using the sol-gel with triblock copolymer as structure directing agents. *Journal of Applied Electrochemistry* 2008;38:703.
180. W.Y. Gan, H. Zhao, R. Amal. Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin film electrodes. *Applied Catalysis A: General* 2009;354:8.
181. Y. J. Kim, Y. H. Lee, M. H. Lee, H. J. Kim, J. H. Pan, G. I. Lim, Y. S. Choi, K. Kim, N.-G.Park, C. Lee, W. I. Lee. Formation of efficient dye-sensitized solar cells by introducing an interfacial layer of long-range ordered mesoporous TiO₂ thin film. *Langmuir* 2008(24).
182. H. Li, J. Wang, H. Li, S. Yin, T. Sato. High thermal stability of titania thin films consisted of thick wall mesoporous structure. *Materials Letters* 2009;63(18-19):1583.
183. C. Henrist, J. Dewalque, . Mathis, R. Cloots. Control of the porosity of anatase thin films prepared by EISA: Influence of thickness and heat treatment. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009;117:292.
184. P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, S. Enzo, G. D. Ventura, U. Schade, A. Marcelli. Correlative analysis of the crystallization of sol-gel dense and mesoporous anatase titania films. *Journal of Physical Chemistry* 2010;114:22385.
185. E. Ortel, S. Sokolov, R. Kraehnert. Influence of steel substrate roughness on morphology and mesostructure of TiO₂ porous layer produced by template-assisted dip coating. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010;127:17.
186. H. Oveisi, N. Suzuki, Y. Nemoto, P. Srinivasu, A. Beitollahi, Y. Yamauchi. Critical effect of aging condition on mesostructural ordering in mesoporous titania thin film. *Thin Solid Films* 2010;518:6714.
187. C.W. Koh, U.H. Lee, J.K. Song, H.R. Lee, M.R. Lee, M.H. Kim, M. Suh, Y.U. Kwon. Mesoporous titania thin film with highly ordered and fully accessible vertical pores and crystalline walls. *Journal Asian Chemistry* 2008;3:862.
188. N. Kitazawa, K. Sakaguchi, M. Aono, Y. Watanabe. Synthesis of mesostructured titanium dioxide films by surfactant-template sol-gel method. *Journal of Materials Science* 2003;38:3069.
189. L. Malfatti, P.Falcaro, H. Amenitsch, S. Caramori, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, S. Enzo, M. Maggini, P. Innocenzi. Mesostructured self-assembled titania films for photovoltaic applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006;88:304.

190. H.-S. Yun, H. Zhou, I. Honma. Preparation of self-standing, submiliter-thick porous titania films with anatase nanocrystallites using evaporation-induced self-assembly. *Journal of Inorganic and Organometallic polymer and materials* 2006;26(2):169.
191. H.-S. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, M. Kuwabara. Synthesis of semicrystallized mesoporous TiO₂ thin films using triblock copolymer templates. *Materials Science and Engineering C* 2003;23(4):487.
192. H.S.Yun, K.Miyazawa, H.Zhou, I.Honma, M.Kuwabara. Synthesis of mesoporous thin TiO₂ films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates. *Advanced Funtional Material* 2001;13:1377.
193. K. L. Frindell, M.H. Bartl, A.Popitsch, G.D. Stucky. Sensitized Luminescence of Trivalent Europium by Three-Dimensionally Arranged Anatase Nanocrystals in Mesostructured Titania Thin Films. *Angewandte Chemie International Edition English* 2002;41:6.
194. J. Tang, Y. Wu, E.W. Mcfarland, G. D. Stucky Synthesis and photocatalytic porperties of highly crystalline and ordered mesoporous TiO₂ thin films. *Chemical Communication* 2004:1670.
195. S.Y. Choi, B. Lee, D. B. Carew, M. Mamak, F.C. Peiris, S.Speakman, N. Chopra, G. A. Ozin. 3D Hexagonal (R-3m) Mesostructured nanocrystalline titania thin films: Synthesis and characterization. *Advanced Funtional Material* 2006;16:1731.
196. S.Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, G. A. Ozin. Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocystalline anatase, meso-nc-TiO₂: Bulk and crack-free thin film morphologies. *Advanced Funtional Material* 2004;14(4):335.
197. I. Kartini, P. Meredith, J.C. Diniz Da Costa, J.D. Riches, G.Q.M. Lu. Formation of mesostructured titania thin films using isopropoxide precursors. *Current Applied Physics* 2004;4:160.
198. K. Liu, M. Zhang, K. Shi, H. Fu. Large-pore mesoporous nanocrystalline titania thin films synthesized through evaporation induced self assembly. *Materials Letters* 2005;59:3308.
199. T.-J. Ha, H.-H. Park, S.-Y. Jung, S.-J. Yoon, J.-S. Kim, H.W. Jang. Effect of porosity on the Seebeck coefficient of mesoporous TiO₂ thin films. *Thin Solid Films* 2010;518:7196.
200. Y. Fu, Z. Jin, W. Xue, Z. Ge. Ordered Macro-mesoporous nc-TiO₂ films by sol.gel method using polystyrene array and triblock copolymer bitemplate. *Journal of American Ceramic Society* 2008;91(8):2676.
201. H.M.J.Q. Yong, A.S.W. Wong, G.W. Ho. Mesophase ordering and macroscopic morphology structuring of mesoporous TiO₂ film. *Materials Chemistry and Physics* 2009;116(2-3):563.
202. S. Agarwala, M. Kevin, A.S. Wong, C.K.N. Peh, V. Thavasi, G.W. Ho. Mesophase ordering if TiO₂ film with high surface area and strong light harvesting for dye-sensitized solar cell. *Applied Materials and Interfases* 2010;2(7):1844.
203. S. Agarwala, G.W. Ho. Synthesis and tunning of ordering and crystallinity of mesoporous titanium dioxide film. *Materials Letters* 2009;63:1624.
204. I.-M. Hung, Y. Wang, L.-T. Lin, C.-F. Huang. Preparation and characterization of mesoporous TiO₂ thin film. *Journal of Porous Materials* 2010;17:509.
205. T. Coquil, C. Reitz, T. Bresesinski, E. J. Nemanick, S.H. Tolbert, L. Pilon. Thermal conductivity of ordered mesoporous titania films made from nanocrystalline building blocks and sol-gel reagents. *Journal of Physical Chemistry* 2010;114:12451.
206. J. Du, X. Lai, N. Yang, J. Zhai, D. Kisailus, F. Su, D. Wang, L. Jiang. Hierarchically ordered macro-mesoporous TiO₂-graphene composite films: Improved mass transfer, reduced charge recombination, and their photocatalytic activities. *ACS nano* 2011;5(1):590.
207. J. Zhao, P. Wan, J. Xiang, L. Dong, X. Shen, H. Tong. Synthesis of highly ordered macro-mesoporous anatase TiO₂ films with high photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010;138(1-3):200.

208. D. Grosso, F. Babonneau, C. Sánchez, G.J.A.A. De Soler-Illia, L. Crepaldi. A first insight in the mechanisms involved in the self-assembly of 2D-hexagonal templated SiO₂ and TiO₂ mesostructured films during dip-coating. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2003;26:561.
209. D. Grosso, G.J. De A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P.A. Albouy, C. Sanchez. Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry Materials* 2003;15:4562.
210. D. Grosso, C. Boissiere, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P.A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez. Periodically ordered nanoscale island and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides. *Chemistry Materials* 2004;3:787.
211. U-H. Lee, H. Lee, S. Wen, S.-Il. Mho, Y.-Uk Kwon. Mesoporous titania thin films with pseudo-cubic structure: Synthetic studies and applications to membranes and nanotemplates. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006;88:48.
212. K.-S. Jang, M.-G. Song, S.-H. Cho, J.-D. Kim. Using the effects of pH and moisture to synthesize highly organized mesoporous titania thin films. *Chemical Communication* 2004;13:1514.
213. B. Guo, Z. Liu, L. Hong, H. Jiang. Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films. *Surface and Coatings Technology* 2005;198:24.
214. L. Qi, D.P. Birnie III. Templated titania films with meso- and macroporosities. *Materials Letters* 2007;61:2191.
215. P. Kajitvichyanukul, P. Amornchat. Effects of diethylene glycol on TiO₂ thin film properties prepared by sol-gel process. *Science and Technology of Advanced Materials* 2005;6:344.
216. S. Bu, Z. Jin, X. Liu, H. Du, Z. Cheng. Preparation and formation mechanism of porous TiO₂ using PEG and alcohols solvent as double-templates. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2004;30:239.
217. S. Bu, Z. Jin, X. Liu, T. Yin, Z. Cheng. Preparation of nanocrystalline TiO₂ porous films from terpeneol-ethanol-PEG system. *Journal Materials Science* 2006;41:2067.
218. S.J. Bu, G. Jin, X.X. Liu, L.R. Yang, Z.J. Cheng. Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process. *Journal of European Ceramic Society* 2005;25:673.
219. X. Lu, S. Bu, T. Yin. Influence of solvent on properties of TiO₂ porous films prepared by a sol-gel method from the system containing PEG. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2005;36:103.
220. M.M. Yusulf, H. Imai, H. Hirashima. Preparation of mesoporous TiO₂ thin films by surfactant templating. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001;258:90.
221. I. Alessandri, L. Armelao, E. Bontempi, G. Bottaro, L.E. Depero, F. Poli, E. Tondello. Sol-gel synthesis and characterization of lamellar mesostructured titania films. *Material Science and Engineering C* 2005;25:560.
222. G.Q. Liu, Z.G. Jin, X.X. Wang, Z.F. Liu. Anatase porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2006;41:49.
223. J. Medina-Valtierra, C. Frausto-Reyes, S. Calixto, P. Bosch, V.H. Lara. The influence of surfactant on the roughness of titania sol-gel films. *Materials Characterization* 2007;58:233.
224. D. Khushalani, G.A. Ozin, A. Kuperman. Glycometallate surfactants Part 2: non-aqueous synthesis of mesoporous titanium, zirconium and niobium oxides. *Journal of Material Chemistry* 1999;9:1491.
225. X.S. Li, G. E. Fryxell, J. C. Birnbaum, C. Wang. Effects of template and precursor chemistry on structure and properties of mesoporous TiO₂ thin films. *Langmuir* 2004;20:9095.
226. R.-an Doong, S.-Min Chang, Y.-Chin Hung, I-Ling Kao. Preparation of highly ordered titanium dioxide porous films; characterization and photocatalytic properties. *Separation and Purification Technology* 2007;58:192.
227. S. Cabrera, J. El Haskouri, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós. Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO₂. *Solid State Sciences* 2000;2:513.

228. K. Holmberg, B. Jonson, B. Kronberg, B. Lindman. Surfactans and Polymers in Aqueous Solution. *K. Holmberg; B. Jonson; B. Kronberg; B. Lindman; Editorial, John Wiley & Sons* 2002(1).
229. D., Myers. Surfactant Science and Technology. *D. Myers, Editorial, VCH Publisher* 1992.
230. V., Goletto. Synthèse et Caractérisation d'Organosilices Mesostructurées a Porosité Periodique. *Tesis Doctoral* 2002;Universite Pierre et Marie Curie.
231. N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chemistry of Materials* 1996;8:1682.
232. J. S. Beck, J. C. Vartuli, J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of American Ceramic Society* 1992;114:10834.
233. C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H-X. Li, M.E. Davis. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 1993;2:27.
234. A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science* 1993;261:1299.
235. A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Gluka, J. Nicol, D. I. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science* 1995;267:1138.
236. C.J., Brinker. Porous inorganic materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1996;1(6):798.
237. H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature* 1996;381:589.
238. H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica. *Nature* 1996;379(6567):703.
239. J. Brinker, Y. L. A. Sellinger, H. Fan. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Funtional Material* 1999;11:579.
240. D. Grosso, C. Boissiere, L Nicole, C. Sanchez. Preparation, treatment and characterization of nanocrystalline of mesoporous ordered layers. *Journal of Sol-gel Science & Technology* 2006;40:141.
241. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279(5350):548.
242. M. Kuemmel, J. Allouche, L. Nicole, C. Boissière, C- Laberty, H. Amenistch, C. Sanchez, D. Grosso. A chemical solutions deposition route to nanopatterned inorganic material surface. *Chemistry of Materials* 2007;19:3717.
243. L. Nicole, C. Boissiere, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez. Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Materials Chemistry* 2005;15(35-36):3598.
244. S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, A. Monnier. Phase transitions in mesostructured silica/surfactant composites: Surfactant packing and the role of chargedensity matching. *Chemistry Materials* 2001;13(7):2247.
245. S. Nagamine, S. Takahashi, E. Sasaoka. Synthesis of transparent thick film of mesoporous TiO₂ by solvent evaporation method. *Journal of Materials Science* 2004;39:3767.
246. B. Ma, J. Ma, G. K.L. Goh. High thermal stability PS-b-PEO templated mesoporous titania film. *Journal of Material Science* 2008;43:4297.
247. S.H. Ahn, H. Jeon, K. J. Son, H. Ahn, W.-G. Koh, D.Y. Ryu, J.H. Kim. Efficiency improvement of dye-sensitized solar cells using graft copolymer-templated mesoporous TiO₂ films as an interfacial layer. *Journal of Material Chemistry* 2011;21:1772.
248. Y.K. Hwang, K.C. Lee, Y.U. Kwon. Nanoparticle routes to mesoporous titania thin films. *Chemical Communication* 2001:1738.

249. B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissiere, M. Antonietti, C. Sanchez. Highly crystalline cubic mesoporous TiO₂ with 10nm pore diameter made with a new block copolymer template. *Chemistry Materials* 2004;16:2948.
250. Y. Zhang, J. Wang. Evaporation-Induced alignment of cylindrical mesopores in TiO₂ thin films. *Journal American Ceramics Society* 2010;93(2):365.
251. V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayrat. Characterization of mesostructured TiO₂ thin layer by ellipsometric porosimetry. *Thin Solid Films* 2006;495:232.
252. H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;63:60.
253. H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO₂ thin films and particles using sol-gel method with noionic surfactants. *Thin Solid Films* 2006;510:107.
254. D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayrat, H. Amenitsch, F. Babonneau. Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers: Detailed characterization and formation mechanism. *Chemistry Materials* 2001;13(5):1848.
255. A. Fujishima, T.N. Rao. Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Proceedings of the Indian academic science on chemical science* 1997;109:471.
256. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications. *BKC Tokyo* 1999.
257. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2000;1:1.
258. A. Mills, S. Leunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997;108:1.
259. A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews* 1993;22:417.
260. D.F. Ollis, H. Al-Elkabi. Photocatalytic purification and treatment of water and air. *Elsevier, Amsterdam* 1993.
261. D.P. Macwan, P.N. Dave, S. Chaturvedi. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Material Science* 2011;46:3669.
262. G. Stewart, M.A. Fox. The effect of dark recovery time on the photoefficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO₂ suspended in non-aqueous media. *Research Chemistry Intermediates* 1995;21:933.
263. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanism investigation. A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004;49:1.
264. J. Peral, X. Domenech, D.F. Ollis. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *Journal of Chemistry Technology Biotechnology* 1997;70:117.
265. S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade. Volatile organic compounds in indoor environmental and photocatalytic oxidation: State of art. *Environmental International* 2007;33(5):694.
266. U.G. Akpan, B.H. Hameed. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2009;170:520.
267. C.F. Goodeve, J.A. Kitchener. Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society* 1938;34:570.
268. E., Jacobsen A. Titanium dioxide pigments: Correlation between photochemical reactivity and chalking. *Industrial Engineering Chemistry* 1949;41:523.
269. Y., Paz. Applications of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patent's overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;99:448.
270. P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner. Surface reactivity of reduced titanium dioxide. *Discussion Faraday Society* 1971;52:140.

271. S.N. Frank, A.J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at TiO₂ powders. *Journal of Physical Chemistry* 1977;81:1484.
272. J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1976;16(6):697.
273. B. Kraeutler, A.J. Bard. Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO₂ Powder and Other Substrates. *Journal of American Ceramic Society* 1978;100(13):4317.
274. I. Izumi, F.-R. F. Fan, A.J. Bard. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Benzoic Acid and Adipic Acid on Platinized TiO₂ Powder. The Photo-Kolbe Decarboxylative Route to the Breakdown of the Benzene Ring and to the Production of Butane *Journal of Physical Chemistry* 1981;81(85):218.
275. C.S. Turchi, D.F. Ollis. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* 1990;122:178.
276. L. Lucarelli, V. Nadtochenko, J. Kiwi. Environmental photochemistry: Quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂ photocatalyzed degradation of orange II. *Langmuir* 2000;16:1102.
277. M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Mechanistic and kinetic study of solar-light induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *International Journal of Photoenergy* 2003;5:59.
278. A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello. Influence of the preparation methods of TiO₂ on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *Journal of Physical Chemistry* 1990;94:829.
279. X. Yan, J. He, D.G. Evans, Y. Zhu. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ formed from a mesoporous precursor. *Journal of Porous Materials* 2004;11:131.
280. E. Pelizzetti, C. Minero, E. Borgarello, L. Tinucci. Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: photooxidation of phenol and atrazine. *Langmuir* 1993;9:2995.
281. G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, J. Villaseñor. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalyst. *Chemosphere* 2001;43:141.
282. D. S. Muggli, M.J. Odland, L.R. Schmidt. Effect of Trichloroethylene on the photocatalytic oxidation of methanol on TiO₂. *Journal of Catalysis* 2001;203:51.
283. H. Wang, J.-J. Miao, J.-M. Zhu, H.-M. Ma, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen. Mesoporous spherical aggregates of anatase nanocrystals with wormhole-like framework structures: their chemical fabrication, characterization and photocatalytic performance. *Langmuir* 2004;20:11738.
284. C.-K. Tsung, J. Fan, N. Zheng, Q. Shi, A.J. Forman, J. Wang, G.D. Stucky. A general route to diverse mesoporous metal oxide microspheres with highly crystalline frameworks. *Angewandte Chemie International Edition English* 2008;47:8682.
285. F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide based photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005;61:58.
286. R.I. Bickley, G. Munuera, F.S. Stone. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surface; Photocatalytic oxidation of isopropanol. *Journal of Catalysis* 1973;31:398.
287. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995;396:21.
288. D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro. Preparation of bimodal micro-mesoporous TiO₂ with tailored crystalline properties. *Chemical Communication* 2004:1000.
289. T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara, Y., Iriyama. Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment. *Journal of Materials Science* 2001;36:4201.

290. Y. Li, N.-H. Lee, E.G. Lee, J.S. Song, S.-J. Kim. The characterization and photocatalytic properties of mesoporous rutile TiO₂ powder synthesized self-assembly of nanocrystals. *Chemical Physics Letters* 2004;389:124.
291. Y. Shiraishi, N. Saito, T. Hirai. Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide. *Journal of American Ceramic Society* 2005;127:12820.
292. R.W., Mathews. Photo-oxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry* 1987;91:3328.
293. A., Heller. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films. *Accounts Chemical Research* 1995;28:503.
294. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Marasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima. An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996;98:79.
295. I. Sopyan, S. Marasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima. Highly Efficient TiO₂ Film Photocatalyst. Degradation of Gaseous Acetaldehyde. *Chemical Letters* 1994;23(4):723.
296. S. Matsushita, T. Miwa, D.A. Tryk, A. Fujishima. New mesostructured porous TiO₂ surface prepared using two-dimensional array-based template of silica particles. *Langmuir* 1998;14(6441).
297. S. Matsushita, T. Miwa, A. Fujishima. Preparation of a new nanostructured TiO₂ surface using a two-dimensional array-based template. *Chemical Letters* 1996:925.
298. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Effect of films thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films. *Journal of Materials Science Letters* 2000;19:1015.
299. J. Yu, X. Zhao. Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films. *Materials Research Bulletin* 2000;35:1293.
300. J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, Z. Jiang. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ films. *New Journal of Chemistry* 2002;26:607.
301. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 2001;69(1):25.
302. J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen. Preparation, Microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2000;17:163.
303. W.H. Ching, M. Leung, D.Y.C. Leung. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy* 2004;77:129.
304. M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski. Development of novel TiO₂ sol-gel derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004;53:209.
305. M.G. Antoniou, D.D. Dionysiou. Application of immobilization titanium dioxide photocatalysts for the degradation of creatinine and pheno, model organic contaminants found in NASA's spacecrafts wastewater streams. *Catalysis Today* 2007;124:215.
306. M.C. Wang, H.J. Lin, T.S. Yang. Characteristic and optical properties of iron (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;473(1-2):394.
307. W. Lee, H.S. Shen, K. Dwight, A. Wold. Effect of Silver on the Photocatalytic Activity of TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* 1998;106(2):288.
308. D.R. Sahu, L.Y. Hong, Sheng-Chang Wang, Jow-Lay Huang. Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009;117:640.
309. J. Tschirch, D. Bahnemanna, M. Wark, J. Rathousk. A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008;194:181.

310. X. Lu, G. Li, J.C. Yu. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir* 2010;26(5):3031.
311. M.O. Coppens, J.H. Sun, T. Maschmeyer Synthesis of hierarchical porous silicas with a controlled pore size distribution at various length scales. *Catalysis Today* 2001;69:331.
312. H. Choi, A.C. Sofranko, D.D. Dionysiou. Nanocrystalline TiO₂ photocatalytic membranes with a hierarchical mesoporous multilayer structure: Synthesis, characterization and multifunction. *Advanced Funtional Material* 2006;16(8):1067.
313. J. Medina-Valtierra, C- Frausto-Reyes, E. Moctezuma. Preparation of rough anatase films and the evaluation of their photocatalytic efficiencies. *Applied Catalalysis B: Environmental* 2007;76:264.
314. U. Černigoj, U. Lavrencic, P. Trebse, U.O. Krašovec, S. Gross. Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. *Thin Solid Films* 2006;495:327.
315. J.C. Yu, J. Yu, J. Zhao. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment. *Applied Catalalysis B: Environmental* 2002;36:31.
316. M.A. Carreon, S.Y. Choi, M. Mamak, N. Chopra, G.A. Ozin. Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films. *Journal of Material Chemistry* 2007;17:82.
317. S.S. Soni, M.J: Henderson, J.-F. Bardeau, A. Gibaud. Visible-Light Photocatalyst in titania-based mesoporous thin films. *Advanced Funtional Material* 2007;20:1493.
318. J. Yu, X. Zhao. Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films. *Materials Research Bulletin* 2000;35:1293.
319. Y. Chen, D.D. Dionysiou. Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity. *Applied Catalalysis B: Environmental* 2008;80:147.
320. Y. Chen, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. Microsture characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films with ultrafine nanocrystallites. *Surface & Coatings Technology* 2008;202:1944.
321. C.J. Yu, X. Wang, X. Fu. Pore-Wall Chemistry and photocatalytic activity mesoporous titania molecular sieve films. *Chemistry of Materials* 2004;16:1523.
322. P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, J.A.A. Soler-Illia. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative synthesis of complex macro and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function. *Advanced Material* 2006;18:2397.
323. J. Chen, X.Y.M. Wang. Investigation of transition metal ion doping behaviours on TiO₂ nanoparticles. *Journal Nanoparticle Research* 2008;10:163.
324. I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K.-Ichi Kikuta, S.-Ichi Hirano. Microstructural evolution of metallorganic derived Pt-doped TiO₂. *Journal Materials Research* 2000;15(12):2794.
325. D. Crisan, N. Dragan, M. Crisan, M. Raileanu, A. Braileanu, M. Anastasescu, A. Ianculescu, D. Mardare, D. Luca, V. Marinescu, A. Moldovan. Crystallization study of sol- gel un-doped and Pd-doped TiO₂ materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008;69:2548.
326. Y. Zhu, L. Zhang, W. Yao, L. Cao. Chemical states and properties of doped TiO₂ film photocatalyst prepared using the sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. *Applied Surface Science* 2000;158(1):32.
327. M.Kaise, H.Nagai, K.Tokuhashi, S.Kondo, S.Nimura, O.Kikuchi. Electron Spin Resonance Studies of Photocatalytic Interface Reactions of Suspended M/TiO₂ (M = Pt, Pd, Ir, Rh, Os, or Ru) with Alcohol and Acetic Acid in Aqueous Media. *Langmuir* 1994;10:1345.
328. A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂. *Journal of Catalysis* 2004;221:102.
329. C.Belver, M.J. López-Muñoz, J.M. Coronado, J.Soria. Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapor. *Applied Catalalysis B: Environmental* 2003;46(3):497.

330. A.-Y. Bai, W. Liang, J. Yun, Y. Zhang, J.-B. Xue. Photocatalysis properties of Pt doped TiO₂ film. *Transactions of Materials and Heat Treatment* 2010;31(2):6.
331. J. Li, H. Fu, L. Fu, J. Hao. Preparation of metallic ion-doped TiO₂ thin films and their photocatalytic performance for toluene degradation. *Chinese Journal of Catalysis* 2005;26(6):503.
332. N. Iftimie, M. Crisan, A. Braileanu, D. Crisan, A. Nastuta, G.B. Rusu, P.D. Popa, D. Mardare. On the sensing gas properties of titanium dioxide films *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2008;10(9):2363.
333. S.C. Kim, M.C. Heo, S.H. Hahn, E.J. Kim Photocatalytic activity of Pd-Doped TiO₂ thin films by using a RF magnetron co-sputtering method. *Journal of the Korean Physical Society* 2005;47(4):700.
334. R.S. Sonawane, M.K. Dongare. Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006;243:68.
335. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of physical Chemistry* 1994;98:13669.
336. A. Di Paola, G. Marci, L. Palimisanò, M. Schiavello, K. Utsunomiya, S. Ikeda. Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalyst impregnated with various transition metal ions; characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Physics Chemistry B* 2002;106:637.
337. H. Žabova, V. Cirkva. Microwave photocatalyst III. Transition metal ion-doped TiO₂ thin film on mercury electrodeless discharge lamps: preparation, characterization and their effect on the photocatalytic degradation of mono-chloroacetic acid and Rhodamine B. *Journal Chemical technology and Biotechnology* 2009;84:1624.
338. S.D. Sharma, S. Singh, K.K. Saini, C.H. Kant, V. Sharma, S.C. Jain. Sol-Gel derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;314:40.
339. W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat. Room Temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂ *Catalysis Letters* 1989;3:73.
340. X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001;141(2-3):209.
341. H. Song, H. Jiang, X. Liu, G. Meng. Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006;181(2-3):421.
342. E.O., Zayim. Optical and electrochromic properties of sol-gel made anti-reflective WO₃-TiO₂ films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2005;87:695.
343. M. Piszcz, B. Tryba, B. Grzmil, A.W. Morawski. Photocatalytic removal of phenol under UV irradiation on WO_x-TiO₂ prepared by sol-gel method. *Catalysis Letters* 2009;128(1-2):190.
344. C. Garzella, E. Bontempi, L.E. Depero, A. Vomiero, G. Della Mea, G. Sberveglieri. Novel selective ethanol sensors: W/TiO₂ thin films by sol-gel spin-coatings. *Sensors Actuators B* 2003;93:495.
345. C. Garzella, E. Comini, E. Bontempi, L.E. Depero, C. Frigeri, G. Sberveglieri. A selective ethanol sensor device: TiO₂ and W/TiO₂ by a novel sol-gel technique. *Sensors Actuators B* 2002;83:230.
346. A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, J. Desouza, A. Mills, N. Elliott. Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalyst. *Polyhedron* 2003;22:35.
347. F. Bosc, D. Edward, N. Keller, V. Keller, A. Ayrat. Mesoporous TiO₂-based photocatalyst for UV and visible light gas-phase toluene degradation. *Thin solid films* 2006;495:272.
348. Y. Yang, H. Wang, X. Li, C. Wang Electrospun mesoporous W⁶⁺-doped TiO₂ thin films for efficient visible-light photocatalysis. *Materials Letters* 2009;63:331.

349. M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films* 2008;516:3776.
350. M.K. Ahmad, N.A. Rasheid, A.Z. Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop. Study of cobalt doping on the electrical and optical properties of titanium dioxide thin films prepared by sol-gel method. *30th International Conference on Software Engineering ICSE 10 - 18 Mayo 2008*:561.
351. Y.R. Park, K.J. Kim. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping. *Thin Solid Films* 2005;484:34.
352. M.A. Barakat, H. Schaeffer, G. Hayes, S. Ismat-Shah. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by co-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005;57:23.
353. Q. Yang, H. Choi, Y. Chen, D.D. Dionysiou. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;77:300.
354. V. Brezová, A. Blazaková, L. Karpinský, J. Grosková, B. Havlínová, V. Jorík, M. Ceppan. Phenol decomposition using M⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997;109:177.
355. R.-an Doong, P.-Y. Chang, C.-H. Huang. Microstructural and photocatalytic properties of sol-gel derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Non-crystalline Solids* 2009;355(45-47):2302.
356. D.-E. Gu, B.-C. Yang, Y.-D. Hu. A novel method for preparing V-doped titanium dioxide thin films photocatalyst with high photocatalyst activity under visible light irradiation. *Catalysis Letters* 2007;118:254.
357. D. Masih, H. Yoshitake, Y. Izumi. Photo-oxidation of ethanol on mesoporous vanadium-titanium oxide catalysts and the relation to vanadium(IV) and (V) sites. *Applied Catalysis A: General* 2007;325:276.
358. Z. Liu, J. Ya, E. Lei, Y. Xin, W. Zhao. Effect of V doping on the band-gap reduction of porous TiO₂ films prepared by sol-gel route. *Materials Chemistry and Physics* 2010;120:277.
359. K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota, O. Yamaguchi. Sol-gel-derived V_xTi_{1-x}O₂ films and their photocatalytic activities under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering B* 2004;108(3):187.
360. J.C.-S. Wu, C.-H. Chen. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004;163:509.
361. G. Zhao, H. Kozuka, H. Lin, T. Yoko. Sol-gel preparation of Ti_{1-x}V_xO₂ solid solution film electrodes with conspicuous photoresponse in the visible region. *Thin Solid Films* 1999;339(1-2):123.
362. Y. Segura, L. Chmielarz, P. Kustrowski, P. Cool, R. Dziembaj, E. F. Vansant. Preparation and Characterization of Vanadium Oxide Deposited on Thermally Stable Mesoporous Titania. *Journal of Physical Chemistry* 2006;110(2):948.
363. S. Klosek, D. Raftery. Visible Light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol. *Journal of Physical Chemistry* 2001;105:2815.
364. J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, C. Yuan. Photocatalytic activity of vanadium-doped titania-activated carbon composite film under visible light. *Thin Solid Films* 2010;518:4170.
365. C.-Y. Wang, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann. A novel preparation of iron-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communication* 2000(16):1539.
366. C. Wang, Q. Li, R. Wang. Synthesis and characterization of mesoporous iron-doped TiO₂. *Journal of Materials Science* 2004;39:1899.
367. Y. Wang, Z.-H. Jiang, F.-J. Yang. Effect of Fe-doping on the pore structure of mesoporous titania. *Materials Science and Engineering B* 2006;134:76.

368. Q. Zhang, Z. Zhang. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Fe-Doped TiO₂ on Different Substrates and Its Applications in Degrading Dyeing Water. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2009;30:110.
369. R.S. Sonawane, B.B. Kale, M.K. Dongare. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics* 2004;85(1):52.
370. Z. Yuan, J. Zahng, B. Li, J. Li. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method. *Thin Solid Films* 2007;515:7091.
371. R.J. Tayade, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra. Transition Metal Ion Impregnated Mesoporous TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006;45:5231.
372. A. Barau, M. Crisan, M. Gartner, A. Jitianu, M. Zaharescu, A. Ghita, V. Danciu, V. Cosoveanu, I.O. Marian. Photothermal and photocatalytic processes on TiO₂ based materials prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2006;37:175.
373. C. Xu, J. Hang, X. Tan, T. Yu, Z. Cui, L. Zhao. Preparation, characteristic, and photocatalytic test of Fe-Doped TiO₂ films prepared by a sol-gel drain coating via homemade devices. *Journal of Dispersion Science & Technology* 2010;31:1732.
374. R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:5337.
375. B. Wang, Q. Li, W. Wang, Y. Li, J. Zhai. Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application. *Applied Surface Science* 2011;257:3473.
376. D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati. Investigation of metal doped titania dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002;37:91.
377. J. Wang, S. Uma, K.J. Klabunde. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 151–154 2004;48(2):151.
378. G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;67:41.
379. I-H. Tseng, W.-C. Chang, J.C.S. Wu. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;37(1):37.
380. I-H.Tseng, J.C.S. Wu, H.-Y. Chou. Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. *Journal of Catalysis* 2004;221(1):432.
381. S. Kment, H. Kmentova, P. Kluson, J. Krysa, Z. Hubicka, V. Cirkva, I. Gregora, O. Solcova, L. Jastrabik. Notes on the photo-induced characteristic of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films. *Journal of Colloid Interphase Science* 2010;248:198.
382. E. Burunkaya, Ö. Kesmez, N. Kiraz, H. Erdem Camurlu, M. Asiltürk, E. Arpac. Sn⁴⁺ or Ce³⁺ doped TiO₂ photocatalytic nanometric films on antireflective nano-SiO₂ coated glass. *Materials Chemistry and Physics* 2010;120:272.
383. J. He, I. Ichinose, S. Fujikawa, T. Kunitake, A. Nakao. A general, efficient method of incorporation of metal ions into ultrathin TiO₂ films. *Chemistry of Materials* 2002;14:3493.
384. Y. Yang, X.-J. Li, J.-T. Chen, L.-Y. Wang. Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004;163:517.
385. M. Yao, J. Chen, C. Zhao, Y. Chen. Photocatalytic activities of Ion doped TiO₂ thin films when prepared on different substrates. *Thin Solid Films* 2009;517:5994.
386. S.A. Tomás, A. Luna-Resendis, L.C. Cortés-Cuautli, D. Jacinto. Optical and morphological characterization of photocatalytic TiO₂ thin films doped with silver. *Thin Solid Films* 2009;518:1337.
387. J. Li, J. Wang, L. Huang, G. Lu. Photoelectrocatalytic degradation of methyl orange over mesoporous film electrodes. *Photochemical and Photobiological Science* 2010;9:39.
388. T. López, J. Hernandez-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi, A. García. Photodecomposition of 2,4-dinitroaniline on Li/TiO₂ and Rb/TiO₂ nanocrystalline sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001;167:101.

389. R. Zanoni, G. Righini, A. Montenero, G. Gnappi, A. Bearzotti, G. Montesperelli, E. Traversa. Surface composition of alkali-doped TiO₂ films for sensors investigated by XPS. *Sensors Actuators B: Chemical* 1995;25:886.
390. N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A.J. Mcquillan, A.M. Millsa, M.J. Ryana. Characterisation and activity of sol-gel-prepared TiO₂ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives. *Journal of Material Chemistry* 2000;10(10):2358.
391. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 2001;293:269.
392. P.C. Angelomé, L. Andrini, M.E. Calvo, F.G. Requejo, S.A. Bilmes, G.J.A.A. Soler-Illia. Mesoporous anatase TiO₂ films; use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalytic behaviour. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:10886.
393. A. Vomvas, K. Pomoni, C. Trapalis, N. Todorova. Photoconductivity in sol-gel TiO₂ thin films with and without ammonia treatment. *Materials Science -Poland* 2007;25(3):809.
394. E. Martínez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissière, D. Grosso, A. Fuertes, J. Fraxedas, C. Sánchez. Nanostructured Titanium Oxynitride porous thin films as efficient visible-active photocatalysts. *Advanced Funtional Material* 2007;17:3348.
395. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen-Concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *Journal of Physics Chemistry B* 2003;107:5483.
396. H. Yu, X. Zheng, Z. Yin, F. Tao, B. Fang, K. Hou. Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal Chemical Engineering* 2007;15(6):802.
397. M.-S. Li, S.-J. Zhang, J. Lou, T.-Z. Liu, Z.-H. Zhou, G.-L. Yang, C.-Y. Hu, W.-K. Li. Deposition of photocatalytic TiO₂ and N-doped TiO₂ films by arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2007;17(s):827.
398. N. Kitazawa, H. Sato, Y. Watanabe. Effects of post-deposition chemical treatment on the formation of mesoporous titania films. *Journal of Material Science* 2007;42:5074.
399. T. M.D. Dang, D.D. Le, V.T. Chau, M.C. Dang. Visible-light photocatalytic activity of N/SiO₂-TiO₂ thin films on glass. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2010;1:015004.
400. T.C. Jagadale, S.P. Tkale, R.S. Sonawane, H.M. Joshi, S.I. Patil, B.B. Kale, S.B. Ogale. N-doped TiO₂ nanoparticles based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method. *Journal of Physical Chemistry* 2008;112:14595.
401. M. Chekini, M.R. Mohammadzadeh, S.M. Vaz Allaei. Photocatalytic and superhydrophilicity properties of N-doped TiO₂ nanothin films. *Applied Surface Science* 2011;257:7179.
402. S.N.Frank, A.J.Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at TiO₂ powders. *Journal of Physical Chemistry* 1977;81:1484.
403. S.N.Frank, A.J.Bard. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder. *Journal of American Ceramic Society* 1977;99:303.
404. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* 1979;277:637.
405. J.S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, B.A. Kim. Pretreatment of the photocatalust and the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase. *Chemosphere* 1999;38(13):2969.
406. M.C. Bordes, A. Moreno, E. Bou, V. Sanz. Determinacion de la funcion fotocatalitica de recubrimientos sobre soporte cerámico. *Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio* 2007;46(6):273.
407. A. Bouzaza, A. Laplanche. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002;150:207.

408. L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, H. Sun. Preparation and performance of mesoporous TiO₂ film photocatalytic supported on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003;40:287.
409. Y. Zhang, J. Li, J. Wang. Substrate-assisted crystallization and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin films. *Chemistry of Materials* 2006;18:2917.
410. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand. Photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketones over sol-gel and commercial TiO₂ for the improvement of indoor air. *Water Science & Technology* 2006;53(11):107.
411. G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O.Zahraa. Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl keton (MEK). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007;191:42.
412. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Effect of films thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films. *Journal of Materials Science Letters* 2000;19:1015.
413. X. Wang, J.C. Yu, Y. Hou, X. Fu. Three-dimensional ordered mesoporous molecular-sieve films as solid superacid photocatalysts. *Advanced Functional Material* 2005;17(1):6.
414. K. Wang, B. Yao, M.A. Morris, J.D. Holmes. Supercritical fluid processing of thermally stable mesoporous titania thin films with enhanced photocatalytic activity. *Chemistry of Materials* 2005;17:4825.
415. M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathouský. Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO₂. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005;84:247.
416. Y. Chen, S. Lunsford, D.D. Dionysiou. Photocatalytic and electrochemical response of titania film with macro/mesoporous texture. *Thin Solid Films* 2008;516(21).
417. Y. Chen, D.D. Dionysiou. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;62(2):255.
418. S. Janitabar-Darzi, A.R. Mahjoub, A. Nilchi. Investigation of structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin film synthesized by sol-gel templating techniques. *Physica E* 2009;42:176.
419. D. S. Kim, S.-Y. Kwak. Photocatalytic inactivation of E. Coli with a mesoporous TiO₂ coated film using the film adhesion method. *Environmental Science & Technology* 2009;43:148.
420. T. Kimura, Y. Yamauchi, N. Miyamoto. Condensation and crystallinity controlled synthesis of titanium oxide films with assessed mesopores. *Journal of European Chemistry* 2010;16:12069.
421. R.S. Yu, X.B. Qin, Q.Z. Wang, P. Zhang, B.Y. Wang, L. Wei, W.C. Hao, T.M. Wang. Positron annihilation study structural effect on photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films. *Nuclear Instruments and Method in Physics Research B* 2010;268:2362.
422. J. Rathouský, V. Kalousek, M. Kolář, J. Jirlovský. Mesoporous films of TiO₂ as efficient photocatalyst for the purification of water. *Photochemical and Photobiological Science* 2011;10:419.
423. J. Rathouský, V. Kalousek, M. Kolář, J. Jirlovský, P. Barták. A study into the self-cleaning surface properties-The photocatalytic decomposition of oleic acid. *Catalysis Today* 2011;161:202.
424. S. Wu, J. He, J. Zhou, T. Wang, Y. Guo, J. Zhao, X. Ding. Fabrication of unique stripe-shaped mesoporous TiO₂ films and their performance as a novel photo-assisted catalyst support for DMFC's. *Journal of Material Chemistry* 2011;21:2852.
425. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 2001;69:25.
426. J.C. Yu, J. Lin, R.W.M. Kwok. Enhanced photocatalytic activity of Ti_{1-x}V_xO₂ solid solution on the degradation of acetone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997;3:109.
427. J.C. Yu, X. Wang, X. Fu. Pore-Wall Chemistry and photocatalytic activity mesoporous titania molecular sieve films. *Chemistry of Materials* 2004;16:1523.

428. A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003;160:185.
429. J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson. Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO₂ thin films: a kinetic study of the influence of water vapor. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003;43:329.
430. W. Ho, J.C Yu, S. Lee. Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films coated on aluminum substrate. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;73:135.
431. V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathouský. Mesoporous layers of TiO₂ as highly efficient photocatalysts for the purification of air. *Superlattices and Microstructures* 2008;44:506.
432. X. Wang, F. Han, X. Wei, X. Wang. Microstructure and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ film coated on an aluminum foam. *Materials Letters* 2010;64:1985.
433. H. Žabová, J. Sobek, V. Církva, O. Šolcová, Š. Kment, M. Hájek. Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ and V/TiO₂ thin layers using microwave drying and/or microwave calcination technique. *Journal of Solid State Chemistry* 2009;182:3387.
434. M. Gartner, P. Osiceanu, M. Anastasescu, T. Stoica, T.F. Stoica, C. Trapalis, T. Giannakopoulou, N. Todorova, A. Lagoyannis. Investigation on the nitrogen doping of multilayered, porous TiO₂ thin films. *Thin Solid Films* 2008;516:8184.

CAPITULO 2. OBJETIVOS

Esta tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto DETOX-H₂S, “*Desarrollo de un nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y corrosivos en aire generados en plantas depuradoras de aguas residuales*” financiado por la Comunidad de Madrid.

El objetivo del proyecto era el desarrollo de un nuevo sistema de tratamiento de compuestos tóxicos y peligrosos, en particular H₂S y mercaptanos, emitidos al aire en plantas de tratamiento de aguas residuales y responsables de los malos olores que provocan la baja aceptación social de este tipo de instalaciones. El sistema propuesto implicaba trabajar en una doble aproximación:

- Un sistema fotocatalítico activado por radiación solar y/o lámparas UVA.
- Un sistema de tratamiento mediante adsorción que permita retener y/o tratar los mismos caudales en las condiciones de proceso.
- Un sistema mixto fotocatalítico-adsorción, que potencie la actividad de ambos.

En esta tesis se ha desarrollado el sistema fotocatalítico, basado en recubrimientos de TiO₂ depositados sobre sustratos transparentes y cristalizados en fase anatasa. Una forma de aumentar la eficiencia fotocatalítica es aumentar la superficie de contacto entre el fotocatalizador y los contaminantes; en consecuencia, se planteó el desarrollo de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados, con altas superficies específicas y alta cristalinidad.

La eficiencia fotocatalítica de las capas de TiO₂-anatasa puede mejorarse mediante su dopado con elementos metálicos de transición y de alcalinotérreos, que modifican las propiedades del semiconductor y permiten utilizar el espectro solar completo, incluyendo la radiación en el visible.

Como ruta de síntesis se eligió el método sol-gel por su flexibilidad y versatilidad, ya que permite obtener una gran variedad de estructuras y composiciones con diversas funcionalidades y aplicaciones. Los recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados se obtendrán por el método de inmersión-extracción combinado con el método EISA, controlando la temperatura y la humedad relativa durante el proceso de deposición.

Para cumplir estos objetivos se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Síntesis de soles estables y homogéneos para obtener recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO_2 - anatasa usando dos tipos de precursores: alcóxidos, en particular el isopropóxido de titanio, y cloruros, usando tetracloruro de titanio.

En ambas rutas se han incorporado distintos surfactantes no-iónicos como: F127, Brij56, Brij58, Tritón, CTAB y SDS como agentes directores de estructura.

Los recubrimientos de TiO_2 -anatasa dopados con CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, WCl_6 , FeCl_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , $\text{V}(\text{acac})$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, se preparan a partir de ambas rutas, utilizando Brij58 y F127 como surfactantes.

2. Deposición de recubrimientos homogéneos, transparentes y sin fisuras, por el método de inmersión-extracción combinado con el método EISA. Estudio de la influencia de la velocidad de extracción, de la HR de deposición y del tipo de sustrato. Optimización del espesor e índice de refracción de los recubrimientos mediante multicapas.

3. Caracterización estructural de los recubrimientos. Influencia de la temperatura y tiempo de sinterización en las propiedades. Cristalización de TiO_2 en forma de anatasa y cálculo del tamaño de cristal. Estudio de la influencia de los dopantes y medida del intervalo de energías prohibidas de los recubrimientos dopados.

4. Caracterización textural de los recubrimientos. Efecto del tratamiento térmico en el espesor, índice de refracción y ángulo de contacto, y en la mesoestructuración de la porosidad. Caracterización de las capas por elipsometría porosimétrica espectral durante la adsorción y desorción de vapor de agua. Cálculo del volumen de poro y de las isothermas de adsorción - desorción de vapor de agua. Determinación de la distribución de tamaño de poro, superficie específica y superficie expuesta de los recubrimientos.

5. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos en medio acuoso, mediante degradación de naranja de metilo, y en fase gaseosa, mediante descomposición de tricloroetileno, metil-etil-cetonas y ácido sulfhídrico.

6. Selección de los fotocatalizadores con resultados más prometedores. Ensayos en condiciones reales en la planta de Viveros del Canal de Isabel II.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas experimentales que se describen a continuación se utilizan para la caracterización de los soles y de los recubrimientos de TiO₂. Se ha estudiado la viscosidad y ángulo de contacto de los soles, para determinar la estabilidad, el envejecimiento y la mojabilidad de las soluciones en función del tiempo. Los recubrimientos se han caracterizado mediante distintas técnicas. La Espectroscopia Infrarroja, Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerzas Atómicas, Óptica de Luz Refleja y de Barrido de Emisión de Campo, permiten determinar la homogeneidad y la ausencia de defectos, confirmar la cristalización del TiO₂-anatasa y determinar el tamaño de cristal. Mediante Elipsometría Espectral, Perfilometría, Adsorción de N₂ y Elipsometría Espectral Porosimétrica, se mide el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos y se determina el volumen de poro, el tamaño de poro, la superficie específica y expuesta. El ordenamiento de la porosidad se estudia mediante Difracción de Rayos X a Ángulo Bajo y Microscopía Electrónica de Transmisión. Las propiedades texturales, estructurales y de porosidad de los recubrimientos se relacionan con su actividad fotocatalítica mediante ensayos en fase acuosa, degradación de Naranja de Metilo y ensayos en fase gaseosa, mediante descomposición de Tricloroetileno, Metil Etil Cetonas, Hexano o Ácido Sulphídrico.

3.1. VISCOSIDAD

La viscosidad de los soles y su evolución con el tiempo se utilizaron para determinar la estabilidad y el tiempo de gelificación de los mismos.

La viscosidad es la resistencia que ofrece un fluido a ser deformado cuando se le aplica un esfuerzo y depende de las características físico-químicas del mismo, de la temperatura y de la presión ^[1].

El estudio reológico se realizó utilizando un viscosímetro de Ostwald (Pobel, modelo 0c, intervalo de viscosidades entre 0,6 y 3 mPa.s) (*Figura 3.1*).

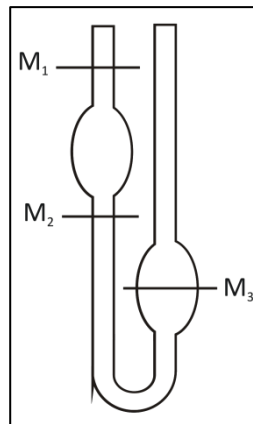


Figura 3.1. Viscosímetro capilar por gravedad de tipo Ostwald.

En este viscosímetro el líquido fluye por un capilar por efecto de la fuerza de la gravedad. Para ello, el líquido se introduce por el capilar de la derecha hasta llenar el depósito inferior M_3 y con una pera de goma se hace vacío a la entrada del capilar de la izquierda. El líquido es obligado a ascender por el capilar pasando por la marca M_2 hasta sobrepasar la marca M_1 . Cuando se deja de hacer vacío el líquido desciende por el capilar por efecto de la gravedad y se cronometra el tiempo que tarda en descender desde M_1 hasta M_2 . Este tiempo es proporcional a la viscosidad del líquido y a la temperatura del ensayo ^[1]. El valor de la viscosidad se obtiene por comparación de los tiempos obtenidos para el líquido problema comparándolo con un líquido de viscosidad conocida a la misma temperatura, usualmente el agua.

$$\eta = \eta_0 \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}$$

Ecuación 3.1

donde η representa la viscosidad relativa del líquido problema, η_0 la viscosidad dinámica del líquido patrón (agua), t y t_0 los valores de tiempos en pasar entre las dos marcas y ρ y ρ_0 las densidades de los líquidos problema y patrón ^[1].

Este método destaca por la precisión de las medidas en un amplio rango desde 0,1 hasta 10.000 cP hasta temperaturas de 150° C ^[1]. Las medidas se han realizado a 25° C.

3.2. ÁNGULO DE CONTACTO

La técnica de ángulo de contacto mide el ángulo (α) que forma la superficie de una gota en contacto con un sustrato. El líquido más utilizado es el agua pero también se utilizan otros como alcoholes, ácidos, etc. En el caso del agua y sobre superficies hidrofílicas, el líquido se extiende y su ángulo de contacto (α) tiende a 0° . Si por el contrario la superficie del recubrimiento es hidrofóbica, el líquido tiende a concentrarse aumentando la forma de gota y disminuyendo la superficie de contacto con el sustrato, de forma que el ángulo de contacto (α) aumenta (Figura 3.2).

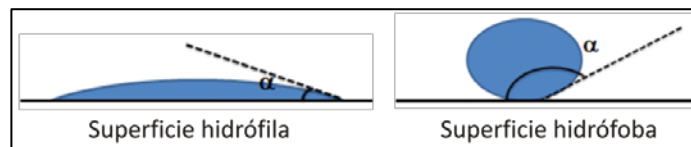


Figura 3.2. Ángulo de contacto en superficies hidrófilas e hidrófobas.

Las superficies se caracterizan en cuatro tipos en función del ángulo de contacto (α) que forma la gota con el sustrato: superhidrofílico cuando $\alpha < 15^\circ$, hidrofílico cuando $\alpha < 60^\circ$, hidrofóbico cuando $\alpha > 90^\circ$, superhidrofóbico cuando $\alpha > 130^\circ$.

El equipo con el que se han realizado las medidas es un EasyDrop Standard de la casa comercial Krüss (Figura 3.3).



Figura 3.3 Foto del equipo EasyDrop Standard (Krüss) para medir ángulos de contacto.

Los recubrimientos estudiados en esta tesis se han utilizado como sustratos y el agua como líquido patrón. Se deposita una gota de agua sobre el recubrimiento y se obtiene un vídeo desde tiempo cero hasta 10 segundos. El ángulo de contacto se calcula a partir de la imagen tomada a los 10 segundos, excepto para los recubrimientos

superhidrofílicos en los cuales se toma como valor del ángulo de contacto el de tiempo cero.

Los datos se procesan con el programa Drop Shape Analysis V. 1.9, utilizando el ajuste de Young-Laplace. Este método tiene en cuenta el contorno de la gota de agua, con algunas correcciones para que el ángulo no dependa del volumen de la gota ^[2].

3.3. ESPECTROSCOPIAS

3.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro de infrarrojo se origina por la absorción de fotones que generan transiciones entre niveles vibracionales en las moléculas de una sustancia. Se utiliza la interferencia entre dos haces de radiación que da lugar a la “Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier “ (FTIR) ^[3-4].

La espectroscopía FTIR se utiliza para obtener información sobre la estructura de los materiales estudiando las frecuencias de vibración de la red. Los espectros se realizaron en modo transmisión utilizando un espectrofotómetro Spectrum 100, Perkin-Elmer, FTIR (USA), con una resolución de 2 cm^{-1} en el intervalo de frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1} , sobre recubrimientos depositados sobre silicio monocristalino (111). En particular, se estudió la cristalización del TiO_2 en forma de anatasa en función de la temperatura y tiempo de sinterización. Además se ha utilizado para seguir la eliminación de las especies orgánicas a través de sus enlaces C-H y C-O, y confirmar la eliminación de los surfactantes liberando la porosidad de los recubrimientos ^[5].

3.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-visible)

La espectroscopía UV-visible estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación luminosa, y permite evaluar la estructura y propiedades de la misma. La región UV-visible-IRC se extiende entre 200 y 3600 nm del espectro electromagnético, el intervalo de 200 - 1000 nm se producen diversas transiciones electrónicas, en particular ^[5]:

- Transiciones producidas por electrones, π , σ y n

- Transiciones producidas por electrones d y f
- Transiciones producidas por transferencia de carga

Para el estudio de las muestras se empleó un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis), Perkin Elmer, Lambda 950. Los espectros se realizaron en modo transmisión directa, con una resolución de 0,05 nm en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 700 nm.

En este trabajo, se ha utilizado la espectroscopía UV-Vis con dos fines:

- Medidas de absorbancia en medio acuoso del indicador Naranja de Metilo (NM) y evaluación de la pérdida de intensidad de la banda en el máximo de adsorción a 508 nm en función del tiempo, para estudios de actividad fotocatalítica. A partir de estas medidas y aplicando la Ley de Lambert-Beer se calculan las cinéticas de degradación de NM. Las medidas se realizaron utilizando las cubetas de SiO₂ vítrea de 45 mm x 12,5 mm X 10 mm con una capacidad 3,5 mL (Sugelabor, 1-Q-010), en modo de absorbancia directa en el rango de 200 a 700 nm, con un tamaño de paso de 2 nm.

- Medidas en transmisión directa de los recubrimientos dopados depositados sobre sustratos de SiO₂ vítrea. Las medidas se realizaron entre 280 y 700 nm, con un paso de 1 nm. A partir de estos datos y aplicando la *Ecuación 3.2*, se calcula el valor del intervalo de energías prohibidas o *band-gap* del recubrimiento.

$$(\alpha E)^{1/m} = A (E - E_g) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde α es el coeficiente de absorción, E es la energía de un fotón, A es una constante, E_g es la energía del *band-gap* y m es un parámetro que depende de la transición electrónica del semiconductor, para semiconductores de transición indirecta como el TiO₂ en forma anatasa $m=2$ [6]. Para calcular el valor del intervalo de energías prohibidas se representa $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E (*Figura 3.4 a*). A partir de aquí podemos tomar distintos criterios de ajuste para obtener el *band-gap*. El método de ajuste seleccionado en este trabajo se basa en la representación de la derivada de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E (*Figura 3.4 b*).

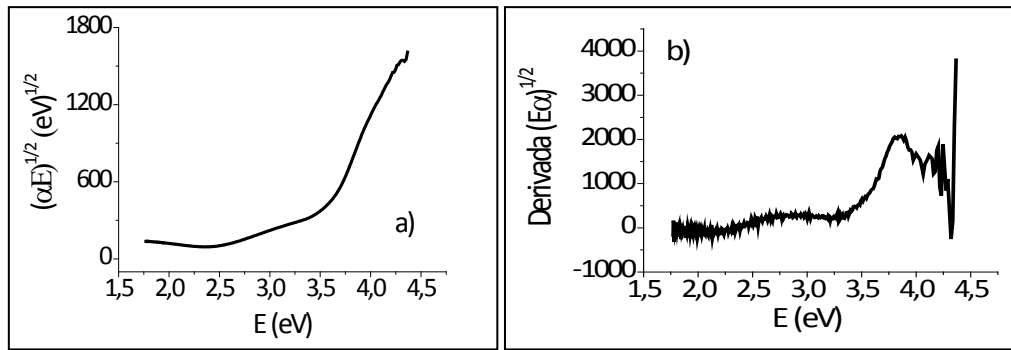


Figura 3.4 Representación de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E (a) y de la derivada de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E .

A partir de esta curva se toma el punto de inflexión donde se observa el cambio de la pendiente. Se extrapola este punto de inflexión hasta el eje X y se toma el valor del punto de corte que corresponde a la energía del *band-gap*.

3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las aplicaciones fundamentales de la difracción de rayos X son la identificación de fases cristalinas, la determinación del tamaño de cristal y simetría cristalina mediante el cálculo de planos, distancias y parámetros cristalinos. Cuando un haz de Rayos X pasa a través de la estructura periódica de un cristal los frentes de onda son difractados ^[7-8]. Una explicación geométrica de la difracción conduce a la formulación de la ley de Bragg (Ecuación 3.3):

Ecuación 3.3

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, $d_{(hkl)}$ es el espaciamiento entre los planos (hkl) , n un número entero, θ es el ángulo de difracción y $(h, k$ y $l)$ son los índices de Miller asociados a los planos.

Un difractograma de Rayos X es el conjunto de picos de difracción que forman los planos de los átomos que constituyen un material en una posición determinada ^[9]. Cada material lleva asociado un conjunto de picos con posiciones e intensidades características y tabuladas. Las ligeras modificaciones en la posición e intensidad de los picos dependen del método de preparación, las posibles orientaciones y de las condiciones instrumentales ^[9,1].

Cuando el material a caracterizar posee un espesor muy pequeño, es necesario minimizar el ángulo de penetración del haz en la muestra. Si la penetración del haz es mayor que el espesor del recubrimiento, el difractograma dará la información tanto del recubrimiento como del sustrato. La difracción de rayos X con un ángulo de incidencia bajo se llama *Difracción de Rayos X a Ángulo Rasante*. Los espectros de DRX-Rasante realizados en esta tesis fueron registrados utilizando un equipo Panalytical X'Pert PRO theta/theta con radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). El intervalo de 2θ varió entre 20 y 70° , con un ángulo de incidencia de $0,5^{\circ}$, un tamaño de paso de $0,05^{\circ}$ y un tiempo de acumulación de 20 s por paso.

Con la técnica de Difracción de Rayos X también es posible obtener información acerca de la estructura de un material poroso y de su periodicidad, cuando sus poros presentan un orden de largo alcance (material mesoestructurado). Para ello, es necesario trabajar a valores bajos de 2θ , y esta técnica se conoce como *Difracción de Rayos X a ángulo bajo*. Esta técnica es muy sensible al contraste de densidades electrónicas creadas a partir de la interacción de la radiación X con la materia. En el caso de los recubrimientos mesoestructurados, el contraste de densidades electrónicas está relacionado con la presencia de micelas orgánicas dentro de la red inorgánica y este contraste se acentúa cuando el surfactante ha liberado las cavidades de los poros. Cuando las micelas o los poros están repartidos de forma aleatoria en el recubrimiento, el haz de rayos X se difunde y no se obtiene ningún pico de difracción. Por el contrario, cuando las micelas presentan organización periódica, el haz de Rayos X es difractado cumpliéndose las condiciones de la Ley de Bragg (Ecuación 3.3).

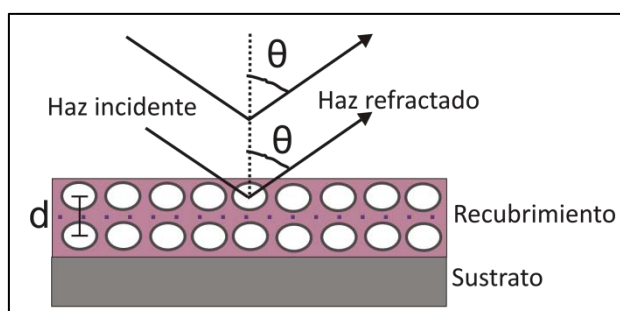


Figura 3.5 Difracción de rayos X en sucesivos planos de los poros del recubrimiento.

En este caso, es posible calcular la distancia entre los planos reticulares d , y estimar el grado de organización de la porosidad en el recubrimiento mesoestructurado.

La caracterización de la mesoestructuración de los recubrimientos, se realizó utilizando un equipo Bruker D8 Advance con radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). El intervalo 2θ de medida varió entre $0,5$ y 10° , con un incremento de $0,01^{\circ}$ y un tiempo de acumulación de $1,5 \text{ s}$ por paso.

3.5. MICROSCOPIAS

La microscopía óptica de luz Reflejada (MOR), la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía electrónica de transmisión (MET) son técnicas que permiten obtener información estructural a nivel macro, micro y nanométrico, respectivamente. La MEB tiene una resolución entre $10 \mu\text{m}$ y $0,1 \mu\text{m}$ y la MET entre $0,1 \mu\text{m}$ y 10 \AA , o hasta 1 \AA si es de alta resolución. Sin embargo, el límite de resolución de la MOR viene determinado por la longitud de onda de la luz visible ($0,4 - 0,7 \mu\text{m}$) lo que reduce la capacidad de visión a unos cuantos micrómetros. Por otro lado, la microscopía de fuerzas atómicas (MFA) brinda la información sobre la topografía de las superficies^[10-12].

3.5.1. Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MORL)

Un microscopio óptico es un sistema óptico basado en dos o más lentes ópticas. El microscopio óptico, puede ser de luz transmitida o luz reflejada. El primero se utiliza para materiales transparentes o aquellos materiales en los que se pueden realizar cortes de capas muy finas que dejan pasar la luz visible: En el caso de materiales translúcidos u opacos, se utiliza el de luz reflejada.

En este trabajo se ha utilizado la MOR para estudiar los posibles defectos o fisuras de los recubrimientos, utilizando un microscopio de reflexión modelo HP1, Zeiss (Alemania) que posee un equipo de fotografía Axiovision con una cámara digital adaptada AxioCam MRc5.

3.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de KeV, sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos fundamentales: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios son de baja energía (decenas de eV) y resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

En este trabajo se ha utilizado un MEB de emisión de campo (MEB-EC) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas y de mayor resolución. El microscopio utilizado es un Hitachi (Japón) modelo S-4700 FE-SEM con una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 10 kV. El equipo incorpora una microsonda EDX Noran para microanálisis por dispersión de energía de rayos X provista de un software de adquisición de datos System Six, que permite analizar la composición química de la muestra.

La MEB-EC se ha utilizado para la caracterización microestructural de los recubrimientos tanto en superficie como en fractura para medir el tamaño de cristal. Los recubrimientos se metalizaron con una capa conductora de oro de un espesor menor o igual a 10 nm (equipo EMSCOPE a vacío) para hacer los recubrimientos conductores y opacos a los electrones.

3.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A diferencia de la MEB, la técnica de MET focaliza el haz de electrones mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada y transparente a los electrones. Después de atravesar la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada, que es aumentada con las lentes proyectoras y, que finalmente se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Para preparar las muestras, los recubrimientos se rayan con un bisturí y las pequeñas porciones de muestra se arrastran con etanol a un vial. Con una pipeta Pasteur se añade una gota de la solución sobre una rejilla de cobre de 3 mm, previamente cubierta con una película de carbón. Después de evaporarse el alcohol, la muestra está lista para introducirla en el microscopio.

Se han utilizado dos equipos: un microscopio electrónico de transmisión (MET-125 kV) H-7100 Hitachi (Japón) con un voltaje máximo de 125 kV y un microscopio electrónico de alta resolución (MET-AR200 kV) JEOL JEM 2100 con un voltaje máximo de 200 kV.

En este trabajo, se ha utilizado la MET para confirmar el ordenamiento de los poros o mesoestructuración de los recubrimientos.

3.5.4. Microscopía de fuerzas atómicas (MFA)

El MFA es un instrumento mecano-óptico que consta de un láser, una micropalanca, un fotodetector y un piezoeléctrico. La micropalanca tiene acoplada una sonda o punta afilada que va recogiendo la topografía de la muestra en dos modos, dinámico o contacto.

Las muestras a analizar se visualizaron directamente soportadas sobre el sustrato, utilizando un equipo Cervantes, NANOTEC Electrónica, que permite trabajar en multimodos. El equipo posee una base provista de un sistema automático de acercamiento de la punta a la muestra mediante motor continuo, que permite visualizar muestras de un tamaño máximo de 20 x 20 mm², siendo el barrido máximo en las direcciones laterales X e Y de 10 μm y el barrido máximo en la dirección perpendicular Z de 2 μm. Tiene 8 señales de salida de +/-10V con 16 bits de resolución.

La microscopía de fuerzas atómicas se ha utilizado en este trabajo para el análisis de la topografía superficial de los recubrimientos. Asimismo se obtiene información acerca de la rugosidad y de la porosidad en la superficie de los recubrimientos.

3.6. ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE N₂

La superficie específica es una propiedad de los sólidos que relaciona el área de la superficial total con la masa del sólido. Por lo tanto la medida viene expresada en unidades m²/g. La fisorción de gases es la técnica más empleada para medir la superficie específica

de materiales sólidos y caracterizar su porosidad. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición, 77 K.

La superficie específica se calcula utilizando la isoterma BET ^[13], siguiendo los desarrollos obtenidos por Brunauer, Emmett y Teller ^[14]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir de la *Ecuación 3.4* ^[15]:

————— *Ecuación 3.4*

donde V_m es el volumen de monocapa, N_A es el número de Avogadro (6,022x10²³ átomos/mol), y σ es el área que ocupa una molécula de adsorbato en la monocapa.

Las medidas de adsorción de N₂ se realizaron en un Analizador de Superficie Específica MS-13 (Quantachrome Co., USA). En el caso de recubrimientos no es posible medir las isothermas de adsorción utilizando las técnicas convencionales cuando los recubrimientos se encuentran adheridos a un soporte, de forma que para realizar las medidas sería necesario despegar o rascar la capa del sustrato, pero este trabajo es demasiado costoso y poco productivo. Como alternativa, en este trabajo, se ha determinado la adsorción de N₂ de microesferas de vidrio recubiertas con los soles TiO₂ en las mismas condiciones en las que se depositan los recubrimientos ^[16].

3.7. PERFILOMETRÍA

Los espesores de los recubrimientos del Capítulo 4 apartado 4.3.2, se determinaron utilizando la técnica de perfilometría, que mide las variaciones de altura en un escalón producido por rayado sobre la muestra recubierta. El sistema consta de una punta de diamante acoplada a un transductor, que se va desplazando sobre la superficie.

El surco en la capa se produce utilizando un punzón de acero, cuya dureza es inferior a la del sustrato, tras el secado de la capa y antes de ser tratada térmicamente. Una vez tratado térmicamente el recubrimiento, se coloca en el perfilómetro y la punta se desplaza desde los bordes de la raya hasta encontrar el surco. El equipo mide la variación de altura entre la superficie y el fondo del surco, que coincide con el espesor de la capa (*Figura 3.6*).

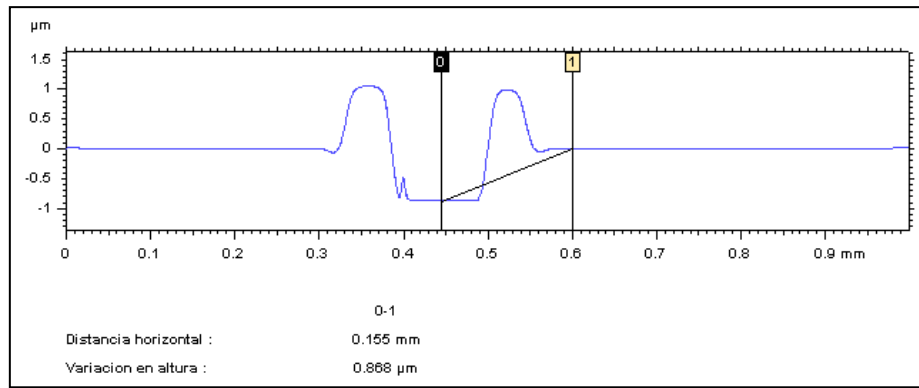


Figura 3.6. Espesor de los recubrimientos determinados mediante perfilometría.

El perfilómetro utilizado es el modelo Talystep, Taylor-Hobson (UK), adaptado mediante una tarjeta de datos a un ordenador y que se controla a través del programa TalyProfile. El intervalo de medida es de 30 nm a 12 µm.

3.8. ELIPSOMETRIA ESPECTRAL

3.9.1. Elipsometría: Espesor e índice de refracción

El elipsómetro es un instrumento óptico que utiliza el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada cuando incide sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado se manifiesta en los dos ángulos (Δ y Ψ) que proporciona el elipsómetro (Figura 3.7) y que están relacionados con los parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción).

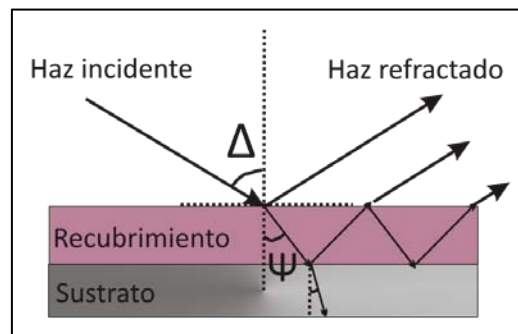


Figura 3.7. Polarización de un haz colimado de luz monocromática en las medidas de elipsometría.

La variación de los estados de polarización de la onda incidente y reflejada se obtienen del cociente de los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel R_p y R_s (Ecuación 3.5),

$$\text{---} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

y se relacionan con los ángulos elipsométricos Ψ y Δ (Ecuación 3.6).

$$\text{---} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

En la *Figura 3.8* se observa como el haz de luz linealmente polarizado (1) que se refleja en la superficie de la muestra (2) y se convierte en un haz de luz reflejado polarizado elípticamente (3). La luz polarizada puede expresarse en función de dos vectores, "p" y "s", que corresponden a las dos direcciones ortogonales que describen los estados de la luz polarizada. Para cualquier ángulo de incidencia mayor de 0° y menor de 90° , la luz polarizada "p" y la luz polarizada "s" se reflejan de forma diferente. El sistema coordinado que describe la polarización de la elipse es el definido por el plano p-s. La dirección "s" se toma perpendicular a la dirección de propagación y paralela a la superficie de la muestra. La dirección "p" se toma perpendicular a la dirección de propagación y está contenida en el plano de incidencia.

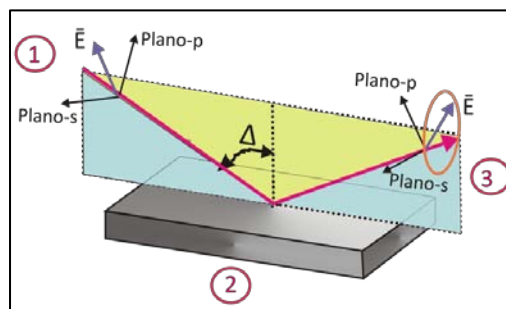


Figura 3.8. Esquema de la geometría de un experimento de elipsométrica.

Para realizar las medidas se ha utilizado un Elipsómetro Espectral de Ángulo Variable WVASE32 (*Figura 3.9*), modelo M-2000UTM, J.A. Woollam Co., Inc. (USA).



Figura 3.9 Fotografía del elipsómetro espectral de ángulo variable WVASE32, J.A. Woollam.

La iluminación se obtiene a partir de distintas fuentes de luz para distintas longitudes de onda 140, 190, 350 y 1500 nm, proporcionadas por lámparas de deuterio, xenón, cuarzo y carburo de silicio, respectivamente. Los ángulos de incidencia son variables y normalmente se usan tres ángulos, 65°, 70° y 75°. La ventaja que posee la variación del ángulo de incidencia es que se aumenta el recorrido del haz a través del recubrimiento y se obtiene mayor información de su estructura. Esta información es necesaria cuando se desea medir recubrimientos con estructuras complejas como multicapas, recubrimientos con gradientes de índices o materiales anisotrópicos.

Por otro lado, los elipsómetros más sencillos utilizan un único láser que proporciona información a una sola longitud de onda, es decir, se obtienen valores de las fases Ψ y Δ , y por eso, solo se puede determinar una propiedad, espesor o índice de refracción. Sin embargo, cuando se utiliza un elipsómetro espectral es posible medir a distintas longitudes de onda obteniendo la variación de Ψ y Δ para cada longitud de onda, y de esta forma, se obtiene información simultánea del espesor y del índice de refracción.

Los datos experimentales obtenidos por elipsometría se analizan con un software de la misma marca incorporado al equipo, proponiendo modelos que se ajustan al espesor y al índice de refracción de la muestra. Para recubrimientos transparentes, el modelo que describe el índice es el modelo de Cauchy y se expresa con la siguiente relación (Ecuación 3.7):

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \tag{Ecuación 3.7}$$

donde el ajuste de los términos (A, B y C) permite calcular el índice de refracción y el espesor del recubrimiento.

Las desventajas que presenta esta técnica son:

- Dificultad de medir muestras que absorben en el rango de longitudes de onda de medida. J.N. Hilfiker y col. ^[17] han descrito métodos de medida especiales que permiten caracterizar mediante elipsometría recubrimientos absorbentes.

- El espesor máximo en las medidas de elipsometría depende de las longitudes de onda de medida. Cuando el espesor aumenta, el número de bandas de interferencia se incrementa dificultando la medida a longitudes de onda cortas. Las bandas de interferencia están más separadas a altas longitudes de onda. Para evitar este problema se utiliza la región de infrarrojo o infrarrojo cercano. El espesor máximo medible es de 5 μm y se realizan medidas a varios ángulos de incidencia con el fin de obtener valores del espesor con mayor precisión y menor error.

La ventaja que presenta esta técnica en comparación con otras técnicas ópticas es su sensibilidad. Las medidas de reflectancia no son sensibles a pequeños cambios en el espesor de capas muy delgadas. Sin embargo, la sensibilidad de la elipsometría permite medir variaciones en la fase Δ menores de 10 nm y de la fase Ψ menores de $0,02^\circ$. Además, la elipsometría se basa en la medida del estado de polarización de la luz a través de la medida de una relación de valores, en lugar de la medida de la intensidad absoluta. Se obtiene una mayor precisión en las medidas incluso cuando la intensidad de la luz es baja o fluctuante. Por último, las medidas de reflectancia se basan en la medida de intensidad absoluta y por eso, se requiere un preciso calibrado del equipo para que la medida sea cuantitativa, por lo que esta calibración debe ser mantenida en el tiempo para evitar desajustes en las medidas en función del tiempo.

3.9.2. Elipsometría Espectral Porosimétrica

La Elipsometría Espectral Porosimétrica (EEP) es una técnica de caracterización no destructiva que consiste en medir la variación del índice de refracción y del espesor de recubrimientos porosos durante la adsorción y desorción de un gas.

Las medidas convencionales de superficie específica y porosidad se realizan mediante fisisorción de gases, como la adsorción de N_2 , pero no es posible medir isotermas de adsorción de recubrimientos. Para realizar estas medidas sería necesario despegar o

rascar la capa del sustrato, pero a causa de la poca masa de material el proceso es demasiado costoso y poco productivo. Para superar este problema se desarrolló la elipsometría espectral porosimétrica con el fin de medir la adsorción-desorción de gases para recubrimientos soportados sobre un sustrato a partir de las medidas de espesor y propiedades ópticas ^[18-20]. En concreto, la EEP es la primera técnica capaz de medir las propiedades de textura de recubrimientos.

Esta técnica utiliza un elipsómetro espectral al que se le acopla un sistema de control de la humedad relativa (HR) mediante la mezcla de flujos de aire seco y húmedo (Figura 3.10), a presión y temperatura ambiente.

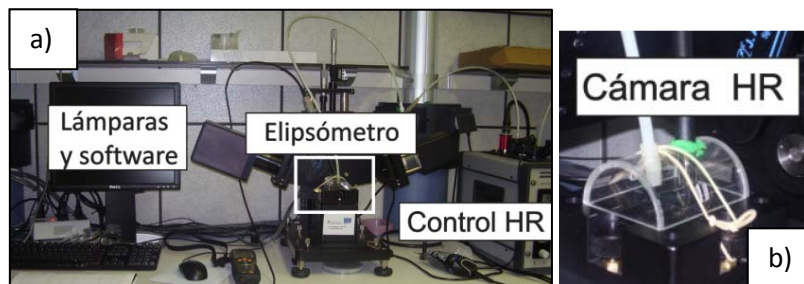


Figura 3.10. Equipo de medida de elipsometría acoplado a un dispositivo de control de humedad (a) y cámara de control de HR acoplada al portamuestras (b).

El sistema consta de un elipsómetro, un controlador de HR y una cámara cerrada donde se coloca la muestra (Figura 3.10 b) y por la que se hace pasar la corriente de aire con humedad controlada. Se van registrando las variaciones del espesor y del índice de refracción en función de la humedad relativa, subiendo la HR de 0% al 100% y bajando de nuevo hasta 0% ^[21].

A partir de esta técnica se pueden determinar las isothermas de adsorción-desorción, el volumen de poro y las propiedades texturales de los recubrimientos mesoporosos. Por último, utilizando modelos matemáticos de porosidad se calcula la distribución de tamaño de poro y la superficie específica de los recubrimientos.

3.9.2.1. Volumen de poro e Isothermas de adsorción-desorción

Para obtener el volumen de poro se considera un sistema adsorbente-adsorbato denominado como “BEMA” (Bruggeman Effective Medium Approximation).

El modelo BEMA está compuesto por tres componentes ^[22]: el sólido (1), los poros (2) y el adsorbato (3) (vapor de agua). La fracción de volumen del sólido (f_1) no varía,

mientras que las fracciones de los poros (f_2) y del adsorbato (f_3) cambian según los poros se van llenando o vaciando de vapor de agua. Este sistema combina materiales con propiedades ópticas (n) y con fracciones volumétricas (f) diferentes (Ecuación 3.8).

Ecuación 3.8

donde f_2 y f_3 : fracciones volumétricas relativas de dos sustancias distintas y n_2 , n_3 y n , son los índices de refracción.

En el proceso de adsorción, cuando f_3 aumenta y f_2 disminuye, se produce un aumento del índice de refracción, mientras que en el proceso de desorción sucede lo contrario. De esta forma, se calcula el volumen de poro considerando los valores de la capa a HR= 0% y HR= 100% y aplicando el modelo de BEMA. La Figura 3.11 muestra los componentes del sistema BEMA en distintos puntos del perfil en función de la HR [21].

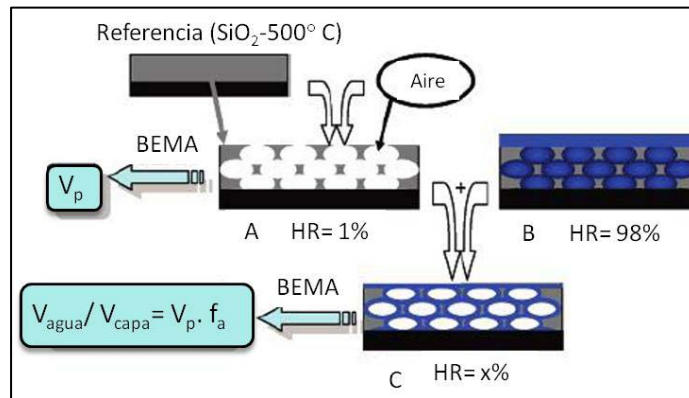


Figura 3.11. Sistema BEMA compuesto por sólido, poros y agua/aire [21].

Cuando nos encontramos en el mínimo de HR (punto A) la humedad es prácticamente cero y los poros están vacíos (solo tenemos aire) y la Ecuación 3.8 se transforma:

Ecuación 3.9

En este punto f_2 corresponde al volumen de poro del recubrimiento. Para determinar el valor de f_2 necesitamos conocer las constantes ópticas del sólido o matriz y para eso se asume que el sólido tiene las mismas constantes que un material preparado en las mismas condiciones pero sin añadir el surfactante. Este material es el que consideramos como material de referencia. De la misma forma, si nos encontramos en el punto B, donde la HR= 100%, la Ecuación 3.8 se transforma:

Ecuación 3.10

y f_3 sería el volumen de poro y se calcularía suponiendo que este sólido es un material formado por agua y el material de referencia. El volumen de poro calculado en A como en B tienen que coincidir.

A partir de estos cálculos se construye la isoterma adsorción-desorción completa calculando en cada punto la $V_{\text{agua}}/V_{\text{recubrimiento}}$ utilizando el modelo BEMA y ajustando el índice de refracción en cada punto de la curva $n = F(\text{HR})$. Se determinan así las fracciones volumétricas: f_3 del recubrimiento saturado de agua y f_2 del recubrimiento en seco. La relación $V_{\text{agua}}/V_{\text{recubrimiento}}$ se calcula asumiendo que esta es igual al producto del volumen de poro por la fracción volumétrica del recubrimiento saturado de agua (Ecuación 3.11):

Ecuación 3.11

Existen una gran cantidad de isotermas de adsorción, que se clasifican en cinco tipos propuestos originalmente en 1940 por Brunauer, Deming, L. Deming, W. Deming y Teller ^[23-25] (Figura 3.12).

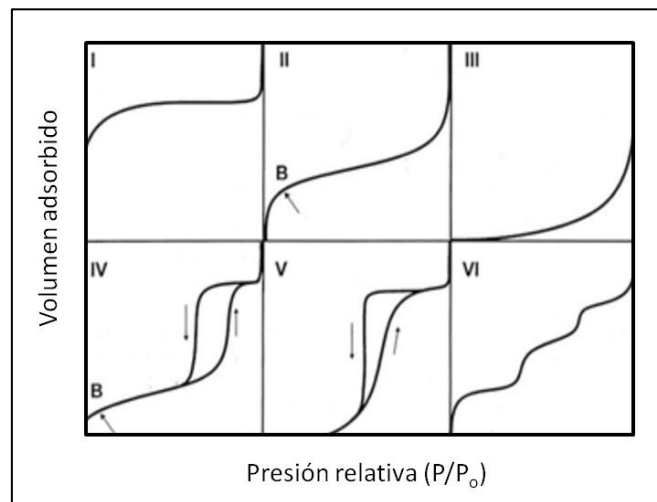


Figura 3.12. Clasificación de isotermas de adsorción ^[23-24].

- Isotherma tipo I: característica de materiales microporosos. La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumentando rápidamente a baja presión ($<1 \times 10^{-3}$), ya que la alta energía de adsorción de los microporos facilita que el gas se adsorba a bajas presiones, creando enlaces entre el adsorbato y la superficie, hasta

alcanzar la saturación una vez lleno el volumen de los microporos. La isoterma es reversible, puesto que las curvas de adsorción y desorción coinciden no mostrando histéresis en el proceso.

- Isoterma tipo II: Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor aumenta progresivamente a medida que aumenta la presión. En este tipo de isothermas, típicas de superficies hidrofóbicas, es común la ausencia de histéresis, siendo total la reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción.

- Isoterma tipo III: Este tipo de isothermas no es muy común. Su forma es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presiones, siendo indicativo de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

- Isoterma tipo IV: Es característica de los sólidos mesoporosos. A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis asociado al mecanismo de llenado y vaciado de los poros y a la condensación capilar del agua.

- Isoterma tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, son poco usuales y se obtienen para sólidos mesoporos cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis sigue el mismo comportamiento que la isoterma IV.

- Isoterma tipo VI: o isoterma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

En esta tesis doctoral, los recubrimientos porosos se han analizado considerando isothermas de adsorción de vapor de agua de tipo IV, y en ocasiones de tipo V, que corresponden ambas a tamaños de poro del rango de los mesoporos.

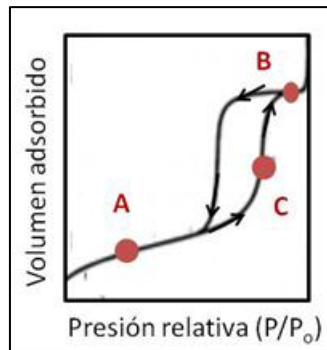


Figura 3.13. Isoterma de tipo IV de sólidos mesoporosos.

A continuación, se describe brevemente este tipo de isoterma tipo IV típica (Figura 3.13). En su etapa inicial el adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa de agua (punto **A**). A presiones medias (punto **C**) se inicia un nuevo proceso de adsorción que se asocia con la condensación capilar del agua dentro que ocurre en el punto de inflexión entre el punto **B** y **C**. Finalmente, los poros terminan por saturarse de agua (punto **B**) y no hay cambio en el volumen adsorbido de agua.

El rasgo característico de esta isoterma es su ciclo de histéresis, que demuestra que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos. Las diferencias entre el ciclo ascendente y descendente se deben a la formación de una fase líquida en el interior de los poros durante su llenado (adsorción) asociado a fenómenos de condensación y evaporación capilar. Se produce condensación capilar del líquido en los poros cuando la presión de vapor es inferior a la presión de equilibrio del líquido (P_0). Según el tipo de histéresis que presente la isoterma y la presión parcial a la que condensa el líquido, es posible determinar la forma y el tamaño de poros ^[26].

3.9.2.2. Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro se calcula a partir de la ecuación de Kelvin modificada, que permite obtener el tamaño de poro a partir del análisis de la región correspondiente a la condensación capilar de las isotermas de tipo IV y V.

Considerando que la superficie de un óxido metálico adsorbe preferencialmente agua frente a las moléculas del aire (N_2 , O_2 , and CO_2) es posible asumir que la HR es igual a la presión parcial P/P_0 de la ecuación de Kelvin (Ecuación 3.12).

— — Ecuación 3.12

donde γ es la tensión superficial del agua, dS es la variación del área de la interfase adsorbato-superficie, dV es el volumen de adsorbato, V_L es el volumen molar de líquido adsorbido después de la condensación capilar y θ es el ángulo de mojado.

Para aplicar esta ecuación en el cálculo del tamaño de poro de recubrimientos se deben asumir dos aproximaciones:

1. Que los poros no presentan una geometría esférica sino de tipo elipsoidal (*Figura 3.14*), asociado a la deformación que sufren por el tratamiento térmico.

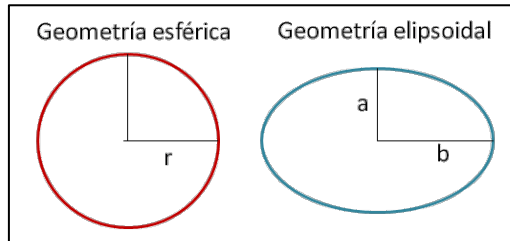


Figura 3.14. Geometría del poro.

Durante el tratamiento térmico el recubrimiento y los poros se contraen en la dirección perpendicular al sustrato deformando los poros. El factor de anisotropía del poro (P) nos proporciona una idea de lo que se deforma el poro y se calcula a partir de la Ecuación 3.13.

$$P = \frac{a}{b} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Considerando esta contracción, la ecuación de Kelvin se transforma en (Ecuación 3.14);

$$\ln \left(\frac{V_L}{V_L - V_A} \right) = \frac{2\gamma V_L}{r P E} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

donde $r = \frac{a + b}{2}$

$$\text{y } E \text{ (factor de excentricidad)} = \frac{a^2 + b^2}{2ab}$$

E es el factor de excentricidad y representa que tan diferentes son entre sí los radios a y b del elipsoide (*Figura 3.14*). Los poros presentan geometría esférica cuando los radios a y b son iguales entre sí siendo $E = 1$, y geometría elipsoidal cuando a y b son diferentes y $E < 1$.

El factor de excentricidad disminuye a medida que aumenta la diferencia entre los radios a y b , es decir aumenta el achatamiento del elipsoide.

2. Corrección de C. Tolman (Ecuación 3.15) que tiene en cuenta que la tensión superficial del agua disminuye cuando el radio de curvatura del poro es muy pequeño como en el caso de mesoporos [27-28]:

Ecuación 3.15

donde γ y γ_0 son la tensión superficial del líquido confinado en el poro y sobre una superficie plana respectivamente, y δ la densidad del adsorbato en la interfaz entre el adsorbato y el material, r radio de curvatura de la interfaz líquido/aire que se asume como radio de Kelvin.

Finalmente la ecuación de Kelvin modificada es la siguiente;

Ecuación 3.16

Así, el radio de Kelvin (r) es;

Ecuación 3.17

3.9.2.3. Superficie específica y superficie expuesta

Para calcular la superficie específica se determina el volumen de microporos ($V_{\text{microporo}}$) y el volumen de mesoporos ($V_{\text{mesoporos}}$) representando el volumen de agua adsorbido por volumen de recubrimiento ($V_{\text{agua}}/V_{\text{recubrimiento}}$) frente al espesor de una capa de agua (T_{plot}) (Figura 3.15).

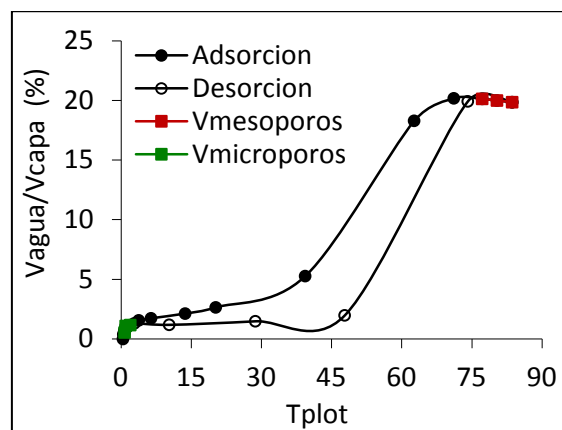


Figura 3.15. Volumen adsorbido frente al espesor de la monocapa de H₂O (tplot).

De esta forma, el volumen total del recubrimiento es $V_{\text{total}} = V_{\text{total microporo}} + V_{\text{total mesoporo}}$.

A partir de esta ecuación, se calcula el volumen de un mesoporo suponiendo que es un elipsoide *Ecuación 3.18*;

$$V_{1 \text{ mesoporo}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \rho^2 b^3 = \frac{4}{3} \pi (a^2/b^2) b^3 = \frac{4}{3} \pi a^2 b \quad \text{Ecuación 3.18}$$

El número total de mesoporos en el recubrimiento ($N_{\text{mesoporos}}$) viene dado por la siguiente ecuación;

$$N_{\text{mesoporos}} = V_{\text{total mesoporo}} / V_{\text{mesoporo}} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

La superficie de un mesoporo ($S_{s \text{ mesoporo}}$) suponiendo una forma elipsoidal será *Ecuación 3.20*;

$$S_{s \text{ mesoporo}} = 4\pi r^2 = 2\rho^2 b^2 \pi + (\pi b^2/E) \ln[(1+E)/(1-E)] \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Y la superficie específica total de mesoporos ($S_{s \text{ total mesoporos}}$) se calcula mediante la siguiente ecuación;

$$S_{s \text{ total mesoporos}} = N_{\text{mesoporos}} * S_{s \text{ mesoporo}} \quad \text{Ecuación 3.21}$$

En este caso, la superficie específica posee unidades de volumen, m^2/cm^3 . Para transformar la superficie específica en unidades de m^2/g , calculamos la densidad del recubrimiento a partir de la *Ecuación 3.22*, derivada de la ecuación de Clausius–Mossotti ^[29].

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_m} \left(\frac{n_r^2 - n_w^2}{n_r^2 + n_w^2} \right) \quad \text{Ecuación 3.22}$$

donde n_r , n_m y n_w son los índices de refracción del recubrimiento poroso, del recubrimiento denso (considerado como referencia) y el agua respectivamente, y a es la proporción relativa de poros llenos de agua. Para el caso de HR= 0% el valor de $a = 0$, y la *Ecuación 3.22* puede reducirse a *Ecuación 3.23*;

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_m} \left(\frac{n_r^2 - n_w^2}{n_r^2 + n_w^2} \right) \quad \text{Ecuación 3.23}$$

Por último, la superficie expuesta a la iluminación por 1 cm^2 de muestra, se calcula utilizando la superficie específica (m^2/cm^3) y el espesor de los recubrimientos:

$$\text{Superficie} = S_{s \text{ total mesoporos}} * \text{espesor} \quad \text{Ecuación 3.24}$$

3.9. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Los distintos tipos de recubrimientos de TiO₂ densos, mesoporosos y mesoestructurados se caracterizaron fotocatalíticamente tanto en medio acuoso como en medio gaseoso.

3.9.1. Ensayos en fase acuosa: Degradación de Naranja de Metilo

Los ensayos de actividad fotocatalítica de los recubrimientos se estudiaron a través de la degradación de naranja de metilo (NM) en medio acuoso^[30]. El NM es un colorante azoderivado que cambia de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4. Su fórmula molecular es C₁₄H₁₄N₃NaO₃S y su peso molecular es 327,34 g/mol. Cuando se encuentra en solución acuosa, presenta dos formas tautoméricas (*Figura 3.16*); la forma azo y la forma hidrazona. Esta última es la más favorecida, para soluciones acuosas a pH ácido^[31].

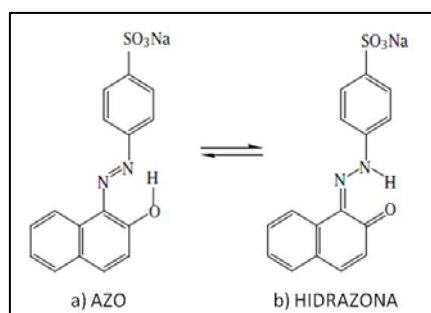


Figura 3.16. Formas tautoméricas del NM en solución acuosa; a) azo, b) hidrazona.

El NM se usa principalmente como colorante en la industria textil y como indicador ácido-base. En presencia de agua, el NM es una sustancia no biodegradable difícil de eliminar. Por eso, la fotocatálisis heterogénea se propone como alternativa eficiente para evitar la contaminación de aguas.

Para los ensayos fotocatalíticos en el laboratorio se diseñó un sistema compuesto por una caja de aluminio con tres lámparas UV de 6 W (Hg Philips TL 6W, Holland) que emiten longitudes de onda entre 300- 400 nm, con un máximo de emisión a 365 nm (*Figura 3.17*).

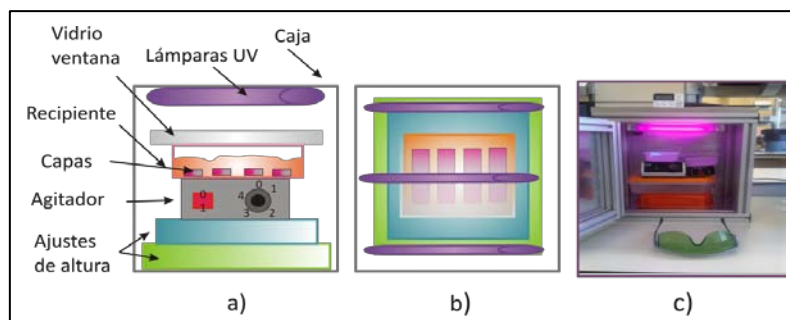


Figura 3.17. Sistema de medida para ensayos fotocatalíticos de degradación de naranja de metilo (NM); a) Vista frontal, b) Vista desde arriba y c) Fotografía real.

En su interior se sitúa un recipiente, en el cual se colocan los recubrimientos y se añade 50 mL de una solución acuosa de NM ajustada a pH=2 con HCl. Este pH es el óptimo para obtener rendimientos máximos de NM ^[32].

Durante los experimentos, la solución de NM se mantiene en agitación continua con un agitador magnético. Para evitar que la solución se evapore, debido al ligero aumento de la temperatura por la exposición a la irradiación UV, el recipiente se tapa con una placa de vidrio transparente a la radiación en el intervalo de la lámpara.

La identificación y seguimiento de la degradación del NM se realiza mediante un espectrofotómetro UV-visible (UV-visible, Perkin Elmer, Lambda 95), en modo de absorbancia directa, evaluando la disminución de la concentración de NM a partir de la intensidad de la banda a 508 nm. Para ello, se toman pequeñas alícuotas de 5mL cada 10 minutos hasta el final del experimento. Estas alícuotas tras ser medidas se devuelven al recipiente con el fin de mantener el mismo volumen durante el experimento, ya que la degradación podría verse acelerada por la disminución de la cantidad de indicador a degradar.

Se realizan ensayos de referencia para comprobar que la disminución de la concentración de NM se produce por efecto de la fotocatalisis del semiconductor y no por efectos de fotólisis o adsorción del NM en los poros de los recubrimientos. Para ello, se realizan ensayos de fotólisis midiendo la degradación de la solución de NM con el tiempo bajo radiación UV sin muestras, para comprobar la posible degradación del NM por acción de la luz. Por otro lado, se realizan ensayos de absorción, midiendo la posible degradación de NM con el tiempo en presencia del semiconductor pero sin radiación UV.

Es necesario medir la curva de calibración en el máximo de absorción, a 508 nm, a distintas concentraciones de NM, entre 0 y 10 mg/L, en las mismas condiciones de medida que los ensayos fotocatalíticos (espectrofotómetro de UV/vis, Perkin Elmer, Lambda 950). Finalmente, se mide la evolución de la concentración en función del tiempo utilizando el coeficiente de extinción molar que se obtiene aplicando la Ley de Lambert-Beer, en el experimento fotocatalítico con muestras y con radiación UV.

Para comparar resultados entre los distintos sistemas es necesario mantener constante la relación de muestra/ volumen de solución y la concentración de la solución de NM. Es conveniente que los ensayos no duren más de 2 horas y 30 minutos para mantener los parámetros constantes, para lo cual fue necesario utilizar una superficie de $\text{TiO}_2 \sim 50 \text{ cm}^2$ y ajustar la concentración de NM a 3 mg/L.

3.9.2. Fase gaseosa

Para los ensayos en fase gaseosa se siguió la descomposición de cuatro tipos de compuestos orgánicos volátiles (COV): Tricloroetileno (TCE), Metil Etil Cetona (MEC), Hexano y Ácido Sulfhídrico (H_2S).

3.9.2.1. Descomposición del Tricloroetileno (TCE)

Los ensayos de actividad fotocatalítica mediante oxidación de Tricloroetileno (TCE) se realizaron en colaboración con el grupo de Dr. Benigno Sánchez, de CIEMAT.

Para realizar los ensayos se utilizó el dispositivo que se esquematiza en la *Figura 3.18*.

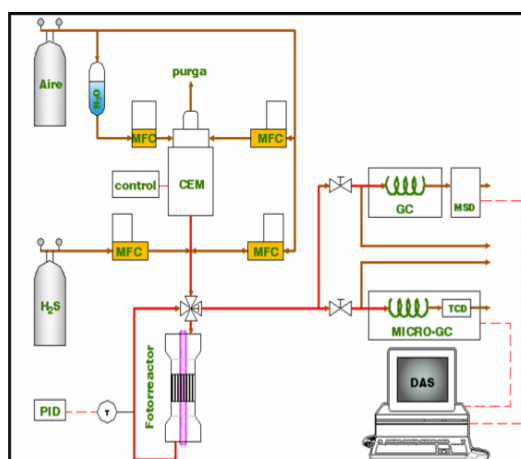


Figura 3.18. Dispositivo experimental para ensayos de descomposición de TCE.

Los estudios se llevaron a cabo en un reactor de placa plana de dimensiones externas 120 x 50 x 22 mm (longitud x ancho x profundidad), de acero inoxidable a excepción de la cara superior que es de vidrio de borosilicato (30 cm²) con bajo contenido en hierro y transparente a la radiación UV. (Figura 3.19).



Figura 3.19 Reactor plano para ensayos fotocatalíticos de descomposición de TCE.

Durante el experimento se coloca un recubrimiento de TiO₂ con una superficie de 12,5 cm², debajo de la ventana y se irradia con dos lámparas de luz UV (TL 15W/05, Philips) de 15W de potencia, que emiten radiación en el rango 300-460 nm, con un máximo a 365nm.

La mezcla de gases TCE/aire que se introduce a la entrada del reactor se prepara utilizando una botella de gas calibrada TCE/N₂ (Air Liquide, 500 ppm) y otra de aire comprimido libre de agua y CO₂ hasta conseguir la concentración deseada de contaminante de 90 ppm. Los caudales, la presión, la temperatura, la radiación UV y la humedad relativa se controlan mediante un controlador automático de flujo de masas y válvulas automáticas (Proceso Integral de Desarrollo Eng. & Tech. SL). La radiación UV y el contenido en vapor de agua se controlan con sensores específicos, compuestos de fotodiodos de GaAsP y un elemento sensor polimérico.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, se varió el flujo total de gas entre 200 y 400 ml·min⁻¹ entre 5.000-10.000 h⁻¹, y se trabajó a tiempos de residencia entre 0,74 y 0,37 s.

El seguimiento de la concentración de TCE se realiza a través de espectroscopía de IR (FTIR, Thermo Nicolet-5700 espectrofotómetro) acoplado un controlador de temperatura. Los espectros se registraron en un intervalo de 900 a 3000 cm⁻¹, con una resolución 2 cm⁻¹. El análisis de los productos de reacción se realiza estudiando la evolución

de las bandas de vibración representativas de las moléculas presentes en las siguientes longitudes de onda: TCE ($965\text{-}903\text{ cm}^{-1}$), CO_2 ($2435\text{-}2233\text{ cm}^{-1}$), COCl_2 ($1873\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$), CO ($2231\text{-}2027\text{ cm}^{-1}$), HCl ($2885\text{-}2662\text{ cm}^{-1}$), DCAC (dichloroacetylchloride) ($1114\text{-}1037\text{ cm}^{-1}$). La concentración final de TCE, CO_2 y COCl_2 se evalúa comparándola con las mezclas de calibración estándar de Air Liquid. La celda de gas y el sistema óptico se purga continuamente con aire puro durante los ensayos, para eliminar la contribución de CO_2 atmosférica.

3.9.2.2. Descomposición de Metil Etil Cetona (MEC)

Los ensayos de actividad fotocatalítica en fase gaseosa mediante descomposición de metil etil cetona (MEC) se realizaron en colaboración con la Dra. Valerie Héquet, del departamento de sistemas energéticos y medioambiente del Ecole des Mines (GEPEA-UMR), de Nantes (Francia).

Para los ensayos de actividad fotocatalítica se utilizó metil etil cetona (MEC, 99,5% Aldrich) en fase gaseosa y una lámpara de UV de mercurio de presión media (Heraeus TQ 718 Z4, 700 W) con un máximo de emisión a 365 nm. Para las medidas se utilizó un reactor estanco de 12 L (Figura 3.20).

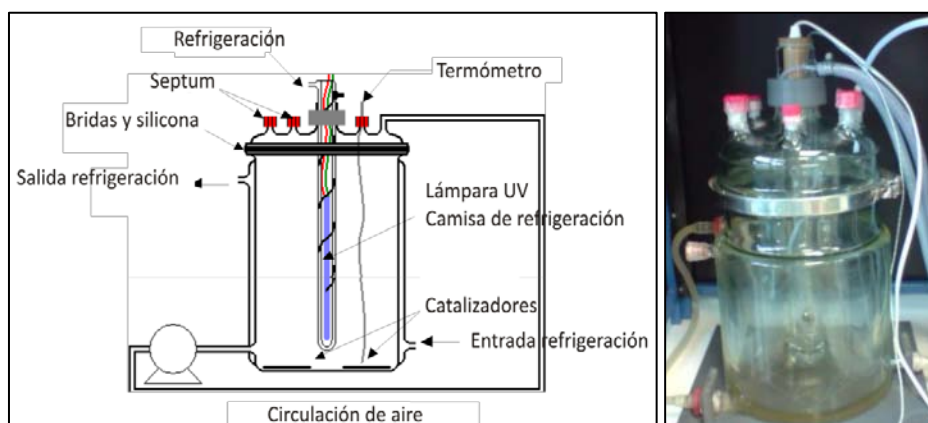


Figura 3.20. Reactor para ensayos fotocatalíticos de descomposición de MEC.

Al inicio de cada experimento se colocan en el fondo del reactor cuatro recubrimientos que suman una superficie total de TiO_2 de 50 cm^2 . El sistema se encuentra refrigerado mediante un tubo de vidrio por el que se recircula agua que enfría el reactor. La lámpara se enfría con una camisa de refrigeración, de forma que la temperatura se mantiene constante durante el experimento. Se colocan termopares en diferentes puntos

del reactor para controlar la temperatura a 30°C (± 1). La humedad relativa en el interior se fija inicialmente entre 0-3%, con un flujo de aire seco, y se controla mediante un termohigrómetro al comienzo de cada experimento, la cual se mantiene constante gracias a la estanqueidad del sistema.

El contaminante se introduce dentro del reactor en forma líquida con una jeringa de teflón estanca, con la ayuda de un septum situado en la parte superior del reactor, produciéndose la volatilización inmediata. El gas se homogeniza en el reactor con un circuito de recirculación alimentado con una bomba (flujo de 10L/min).

Todos los recubrimientos se lavan con agua y etanol y se secan a 80°C en una estufa, antes de comenzar con los experimentos.

Para realizar el seguimiento de las concentraciones de MEC en función del tiempo se utiliza un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de llama (GC-FID). Las alícuotas de gas se toman con jeringas estancas de teflón cada 5 minutos y se inyectan en el cromatógrafo (GC-FID, Clarus 500, Perkin Elmer), hasta la finalización del experimento a las 2h y 30 minutos.

3.9.2.3. Descomposición de Ácido Sulhídrico (H_2S)

Los ensayos de actividad fotocatalítica mediante descomposición de H_2S se realizaron en colaboración con el grupo de Dr. Benigno Sánchez, de CIEMAT.

Para realizar los ensayos se diseñó el dispositivo que se esquematiza en la *Figura 3.21* ^[33].

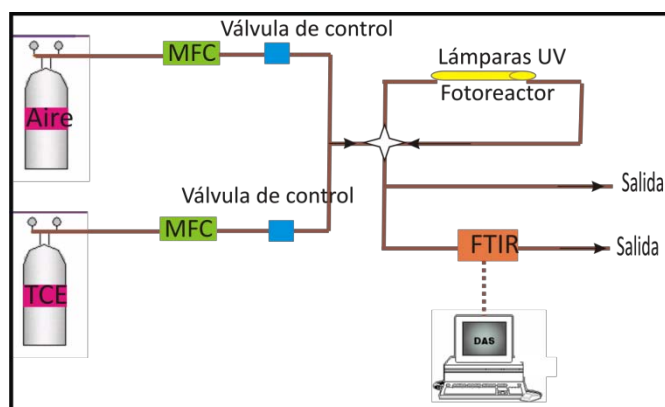


Figura 3.21. Dispositivo experimental para ensayos de descomposición de H_2S .

Los estudios se llevaron a cabo utilizando un reactor de placa plana como el descrito para los estudios de TCE (*Figura 3.19*).

Todos los conductos, cerramientos y equipos utilizados se diseñaron con materiales resistentes a la corrosión por H₂S. Siempre que fue posible se utilizó el teflón como material principal por su alta resistencia a este gas y se hicieron pruebas de fugas antes de comenzar los ensayos. Como fuente de irradiación se utilizaron lámparas de luz UV (TL 8W/05 ó TL 8W/actinic, Philips) de 8 W de potencia, que emiten en el rango 300-460 nm, con un máximo a 365 nm.

La entrada del gas al reactor se realiza mediante una corriente de aire seco o húmedo mezclado con H₂S en la proporción adecuada para obtener la concentración de contaminante de 15 ppm, vapor de agua y O₂ deseadas (20% ± 1). El aporte de H₂S se obtiene a partir de botellas calibradas de mezclas H₂S/N₂ de varias concentraciones (Air Liquide). El aire es aportado por un compresor (Atlas Copco) equipado con filtros de CO₂ y vapor de agua. La humidificación del aire se realiza mediante un evaporador de mezcla controlada (CEM, Bronkhorst). Para evitar las condensaciones en las conducciones de circulación de aire húmedo, estas se calefactaron a 45°C. Mediante controladores digitales de flujo másico se regulan los caudales de las corrientes gaseosas, agua y H₂S (seleccionado específicamente para resistir el ataque del compuesto).

Para todos los experimentos el flujo total de gas utilizado fue de 75 mL/min, trabajando a tiempos de residencia de 3,6 s. La duración del tiempo fue cercana a las 12 horas utilizando un solo recubrimiento con una superficie de TiO₂ de 12,5 cm² para cada experimento.

Se identifican los compuestos de la corriente de aire, tanto a la entrada como a la salida del reactor una vez producida la reacción fotocatalítica utilizando un cromatógrafo de masas (GC-MS) acoplado a un espectrómetro de IR (FTIR).

3.9.2.4. Planta de Aguas Residuales de Viveros, Canal de Isabel II

Los recubrimientos con resultados más prometedores de degradación de ácido sulfhídrico (H₂S) fueron seleccionados para los ensayos de degradación de H₂S en condiciones reales en la planta de Viveros, del Canal de Isabel II, en Madrid.

Para ello se diseñó un reactor fotocatalítico híbrido (Figura 3.22) que puede operar con radiación solar y/o artificial y trabajar en continuo 24 horas al día.

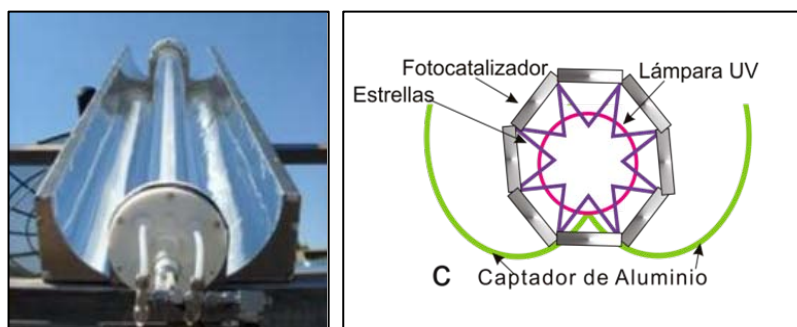


Figura 3.22. a) Imagen y b) esquema del reactor fotocatalítico híbrido para el tratamiento en continuo.

El reactor consta de un captador parabólico compuesto (CPC) sin concentrador y de una lámpara UVA interna que se activa automáticamente en ausencia de radiación solar (Figura 3.22). Las paredes del reactor son de vidrio de borosilicato y los cierres son de teflón. Para adecuar el reactor a los fotocatalizadores soportados en forma plana se patentó ^[34] una estructura con forma de polígono estrellado que permite distribuir los recubrimientos, soportados sobre portaobjetos de vidrio, en el reactor de forma tubular optimizando el aprovechamiento de la luz solar o artificial (Figura 3.23 a).



Figura 3.23 a) Reactor tubular para ensayos con el montaje de estrellas y b) Estrellas utilizadas en el montaje.

La estructura del reactor está compuesta por ocho polígonos estrellados de diez puntas cada uno de ellos (Figura 3.23 b). De esta forma, es posible colocar 80 recubrimientos distribuyendo un recubrimiento en cada punta de cada estrella, en las 10 puntas de las 8 estrellas del sistema.

Las medidas se realizaron inicialmente en una terraza con radiación solar y posteriormente, se probaron en condiciones reales en la planta de Viveros del Canal de Isabel II. Las concentraciones de H₂S utilizadas fueron de 34 ppm a humedades relativas del 30%, presión de 0,1 - 0,15 bar y flujos totales de 1015 cm³/min. La radiación utilizada fue solar o artificial proporcionada por una lámpara de UV 75W. El H₂S se cuantificó a la salida del reactor con un cromatógrafo de masas TCD-Micro-CG Varian, CP-4900.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. M., Aparicio. Sistemas de protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC. *Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)* Septiembre 1998.
2. H. H. J. Girault, D. H. Schiffrin, B. D. V. Smith. The measurement of interfacial tension of pendant fluid drops by video image processing using a video imagen profile digitizer. *Journal of Colloid Interphase Science* 1984;101:257.
3. C.N., Banwell. Fundamentals of molecular spectroscopy. *Ed. Mac Graw Hill, London* 1972.
4. J., Coates. Applied Spectroscopy. *Ed. Academic Press, San Diego* 1998.
5. J., Mosa. Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones. *Tesis Doctoral, Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)* 2008.
6. S. Martínez, T. Serrano, I. Gómez, A. Hernández. Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas. *Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio* 2007;46(2):97.
7. C. Suryanarayana, M. Grant Norton. X-ray Diffraction. A practical approach. *Ed. Plenum Press, New York* 1998.
8. P., Bertin E. Introduction to X-Ray Spectroscopy Analysis. *Ed. Plenum Press, New York* 1998.
9. B., Moreno Burriel. Síntesis por combustión de catalizadores metálicos y metal-cerámicos para su aplicación en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico., 2006.
10. G. Thomas, M. J. Goringe. Transmission Electron Microscopy of materials. *Ed., John Wiley & Sons, New York*, 1979.
11. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, E. Lifshin. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. *Ed., Plenum Press, New York* 1992.
12. J.W., Edington. Practical electron Microscopy in Materials Science. *Ed., Mac Millan, Philips Technical Library* 1975.
13. J.P., Zug. Físicoquímica especial. Isotherma de adsorción de tres etapas y modelos de absorción restringida. *Monografía N°6. Ed. Facultad de Ingeniería* 2002;Universidad de Buenos Aires, Argentina:61.
14. S. Bruniauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society* 1938;60:309.
15. P., Leret M. Tesis Doctoral: Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados en CaCu₃Ti₄O₁₂. *Universidad Autónoma de Madrid* 2010.
16. A. Durán, M. I. Nieto. Morphology of coatings produced by sol-gel. *XV Intern. Congress on Glass Leningrad* 1989;Volumen 2a:53.
17. J..N. Hilfiker, R.A. Synowiki, H.G. Tompkins. Spectroscopy ellipsometry methods for the thin absorbing coatings. *Society of Vacuum Coaters* 2008;51st Annual Technical Conference Proceedings, Chicago:511.
18. D., Palik E. Handbook Optical Constants. *Ed. Academic Press, New York* 1985.
19. H.G, Tompkins. Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide. *Ed. John Wiley & Sons, New York* 1999.

20. K., Vedam. Spectroscopic Ellipsometry: a Historical Overview. *Thin Solid Films* 1998;313-314:1.
, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B: Bruneau. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* 2005;21:12362.
22. Wvase32, Guide to Using. Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis. *J.A. Woollam, Co., Inc.*
23. K.S.W Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied Chemistry* 1985;57(3):603.
24. M.Kruk, M. Jaroniec. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemical Material* 2001;13:3136.
25. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller. *Journal of American Ceramic Society* 1940;62:1723.
26. V., Goletto. Synthèse et Caractérisation d'Organosilices Mesostructurées a Porosité Periodique. *Tesis Doctoral* 2002;Universite Pierre et Marie Curie.
27. R.C., Tolman. The effect of droplet size on surface tension. *The journal of Chemical Physics* 1949;17:627.
28. R.C.Tolman. The Superficial Density of Matter at a Liquid-Vapor Boundary *Journal of Chemical Physics* 1949;17:118.
29. G. Atanassov, R. Thielsch, D. Popov. Optical properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ thin films deposited by electron beam evaporation. *Thin Solid Films* 1993;223:288.
30. Y.-P. Chen, S.-Y. Liu , H.-Q Yu, H. Yin, Q.-R. Li. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. *Chemosphere* 2008;72:532.
31. M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Mechanistic and kinetic study of solar-light induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *International Journal of Photoenergy* 2003;5:59.
32. W. Wang, J. Tao, T. Wang, L. Wang. Photocatalytic activity of porous TiO₂ films prepared by anodic oxidation. *Rare Metals* 2007;26(2):136.
33. R., Portela. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. *Tesis Doctoral* 2008;Universidad de Santiago de Compostela.
34. B. Sánchez, R. Portela, S. Suárez, J.M. Coronado Fotorreactor tubular para fotocatalizadores soportados. *Patente P200931134, CIEMAT* 2010.

CAPÍTULO 4. RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ A PARTIR DE ALCÓXIDOS

4.1. INTRODUCCIÓN

Entre los métodos de preparación de recubrimientos de TiO₂ el método sol-gel destaca por las numerosas ventajas que presenta, entre las que destacan la elevada pureza y diversidad de composiciones, estabilidad química y térmica, y bajas temperaturas de densificación ^[1]. Como se ha comentado en el Capítulo 1, la ruta de los alcóxidos es la más utilizada en la preparación de estos materiales por sol-gel. La síntesis de los soles comienza con la selección del precursor, un alcóxido que se disuelve en un solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, empieza su hidrólisis y condensación. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas, que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel ^[2].

Por otro lado, a pesar de las ventajas que presentan actualmente las capas de TiO₂ cabe concebir mejoras adicionales, controlando los parámetros cristalinos y la estructura, tales como la superficie específica, porosidad, volumen y distribución de tamaño de poro ^[3-4]. Una forma de aumentar la superficie de TiO₂ expuesta a la radiación es aumentar la superficie específica de los recubrimientos. Por ello, se plantea la preparación de recubrimientos porosos de TiO₂ mediante la incorporación de surfactantes de naturaleza aniónica, catiónica y no iónica ^[5-7,4].

El objetivo de este capítulo es la preparación de recubrimientos mesoporosos de TiO₂ a partir de la ruta de alcóxidos, el control de las propiedades cristalinas, texturales y estructurales de los recubrimientos y por último, el estudio de las propiedades fotocatalíticas mediante degradación de naranja de Metilo en medio acuoso y descomposición de tricloroetileno y ácido sulfhídrico en forma gaseosa. Los resultados de la actividad fotocatalítica se relacionarán con las características de los recubrimientos, tales como espesor y masa depositada, cristalinidad y tamaño de cristal, volumen y tamaño de poro, y superficie específica y expuesta.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Síntesis de los soles y deposición de recubrimientos

4.2.1.1. Síntesis de soles y deposición de recubrimientos TiO_2 -densos (TiO_2 -A)

Se han preparado distintos soles de TiO_2 a partir de la ruta de alcóxidos, utilizando como precursor el isopropóxido de titanio (TISP) ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), Aldrich, $\geq 97\%$, 284,22 g/mol, 0,96 g/cm³ (20 °C)), como complejantes AcAc y AcOH y como catalizador el HCl. A partir de ahora se denominarán como soles TiO_2 -A-AcAc o TiO_2 -A-AcOH, a los soles preparados con AcAc o AcOH, respectivamente.

En la síntesis de los soles TiO_2 -A es necesario controlar la velocidad de hidrólisis y condensación del TISP, y por ello fue necesario modificar la reactividad química del alcóxido utilizando distintos complejantes, como: acetilacetona (AcAc) ($CH_3COCH_2COCH_3$, Merk, $\geq 99,5\%$, 100,12 g/mol, 0,97 g/cm³ (20 °C)) y ácido acético glacial (AcOH) (CH_3CO_2H , Aldrich, $\geq 99,99\%$, 60,05 g/mol 1,049 g/cm³ (20 °C)), en distintas relaciones molares complejante/TISP entre 1 y 4.

En el caso de la acetilacetona (AcAc), también llamada 1,3-dicetona, se trata de un ligando bidentado que se caracteriza por la acidez que presenta el hidrógeno de los α -carbonos adyacentes a los grupos carbonilos. Además, en presencia de un metal puede perderse un hidrógeno formando el anión acetilacetonato, un ligando quelato (bidentado) que puede formar complejos con metales a través de sus dos átomos de oxígeno. En la *Figura 4.1* se esquematiza la reacción de complejación del alcóxido de titanio con el ligando acetilacetona.

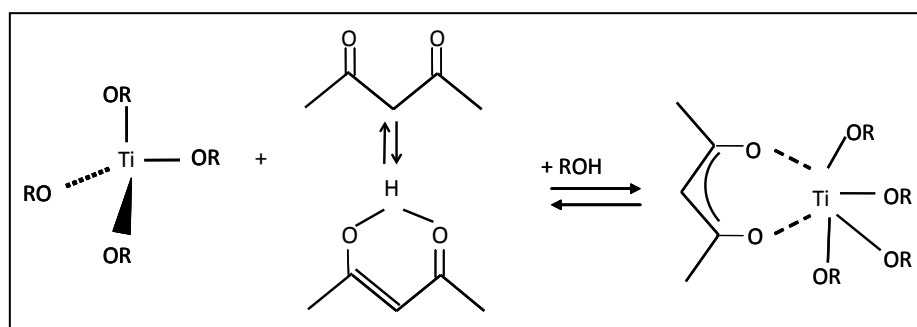


Figura 4.1. Esquema de complejación de un alcóxido de titanio con el ligando acetilacetona.

El acetilacetato posee un equilibrio tautomérico favorable hacia su forma enólica y debido a esto, es capaz de interactuar a través de sus oxígenos con el titanio. Si los ligandos AcAc se enlazan fuertemente al Ti^{4+} , la velocidad de hidrólisis y de condensación del complejo se reducen.

Por otro lado, el ácido acético (AcOH), también denominado como ácido metilencarboxílico o ácido etanoico, en disolución acuosa pierde el protón del grupo carboxilo para dar lugar a su base conjugada, el anión acetato. Cuando este ión se encuentra a pH moderadamente ácido en presencia de un átomo metálico, se favorece la formación del complejo metálico. El ion acetato puede coordinarse al metal como ligando monodentado, bidentado o bidentado puente ^[8]. En el caso del Ti, el ion acetato se coordina a través de sus dos átomos de oxígeno al centro metálico, comportándose como un ligando bidentado o quelato. La *Figura 4.2* esquematiza el caso de la complejación del TISP con el ligando acetato.

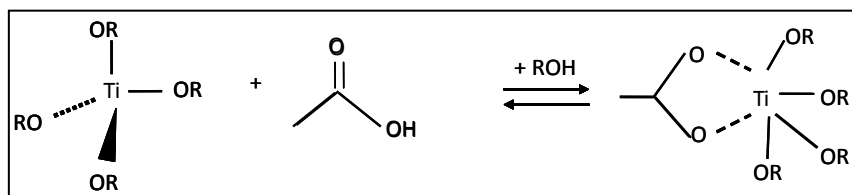


Figura 4.2. Esquema de complejación del TISP con el ligando acetato.

Con ambos ligandos, se retarda la hidrólisis por impedimento estérico y por anclaje de las posiciones de coordinación, formándose en la mayoría de los casos un complejo octaédrico, aunque depende del estado de oxidación del átomo metálico.

Con el fin de identificar las relaciones molares más adecuadas para obtener soles de TiO_2 -A homogéneos y transparentes con los distintos complejantes, se ha variado la relación molar etanol/TISP entre 10 y 40, y agua/TISP, entre 1 y 2.

Los soles se prepararon en dos etapas; inicialmente se mezcla el TISP con la cantidad de etanol necesaria para la síntesis junto con el complejante. Esta solución se mantiene en agitación durante una hora con objeto de formar el complejo o quelato. Finalmente, y bajo agitación se añade el agua acidulada (HCl 1M) gota a gota, para evitar la precipitación. El diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO_2 -A, se muestra en la *Figura 4.3*.

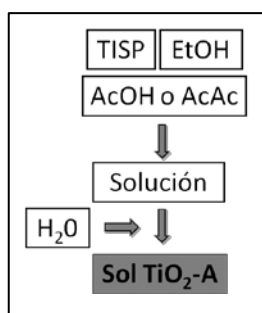


Figura 4.3. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO_2 -A.

La composición molar final de los soles TiO_2 -A es: 1 TISP: (1-4) {AcAc/AcOH}: (10-40) EtOH: (1-2) H_2O . La concentración final de TiO_2 en los soles varió entre 30 y 110 g/L.

Los soles se dejan envejecer durante 24 horas antes de depositar los recubrimientos.

Se depositaron recubrimientos con los soles de TiO_2 -A de las composiciones: 1 TISP: 1(AcAc/AcOH): 40 EtOH: 2 H_2O descritos anteriormente, mediante la técnica de inmersión-extracción combinada con el método EISA, a humedad relativa controlada del 20% y temperatura ambiente, y variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min.

Para ello se diseñó y construyó en el ICV un equipo de inmersión que consta de un ascensor que se encuentra dentro de una cámara estanca, y que permite controlar tanto la velocidad como la humedad relativa durante la extracción del recubrimiento. La humedad se controla a partir de un sistema de entrada de flujos de aire seco y aire húmedo utilizando corriente de N_2 (Figura 4.4).

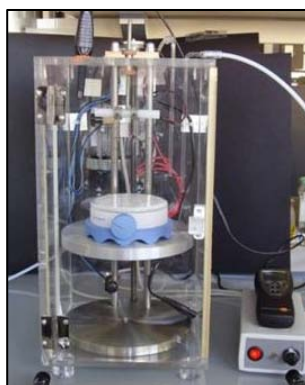


Figura 4.4. Dispositivo para la deposición controlada de recubrimientos por inmersión-extracción.

Los recubrimientos se depositaron sobre portaobjetos de vidrio y sustratos de silicio (111). Los sustratos de silicio se utilizaron para la caracterización por DRX a ángulo rasante y FTIR. Todos los sustratos se limpiaron con agua y detergente, y posteriormente se mantuvieron durante 30 minutos en ultrasonidos en alcohol etílico, antes de utilizarlos.

Los recubrimientos de la composición TiO_2 -A-AcAc se sinterizaron en un horno eléctrico en atmósfera de aire a 350, 400, 450 y 500° C durante 1, 3 y 10 horas, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura y tiempo de tratamiento en la cristalización.

Por otro lado, los recubrimientos de la composición TiO_2 -A-AcOH, se trataron en un horno eléctrico en atmósfera de aire a 450° C durante 1 hora, variando la velocidad de calentamiento y de enfriamiento entre 5-10° C/min, así como ensayos de choque térmico mediante la entrada y salida directa del horno.

Por último, y siguiendo el mismo procedimiento de deposición, se prepararon recubrimientos en multicapas con las composiciones TiO_2 -A-AcAc y TiO_2 -A-AcOH por inmersión-extracción, a una velocidad de 25 cm/min y HR 20%. Los recubrimientos se sinterizaron a 450° C/ 1hora, utilizando un tratamiento intermedio de curado entre capa y capa de 350° C durante 1 hora.

4.2.1.2. Síntesis de soles y deposición de recubrimientos de TiO_2 con polietilenglicol (TiO_2 -A-PEG)

Se han preparado soles de la composición TiO_2 -A, utilizando como precursor el TISP con los complejantes AcAc y AcOH en relación molar complejante/TISP= 1, EtOH/TISP=40 y H_2O /TISP=2 e incorporando polietilenglicol (PEG) ($H(OCH_2CH_2)_nOH$, Aldrich, $\geq 98\%$, 380-420 g/mol, 1,126 g/cm³ (20 °C)) en distintas relaciones molares PEG/TISP entre 0,01 y 0,1. Estos soles se denominarán TiO_2 -A-PEG. La *Tabla 4.1* resume las composiciones de los soles TiO_2 -A-PEG estudiados en función de la relación molar de PEG/TISP.

Tabla 4.1 Composición de los soles TiO_2 -A-PEG.

	Complejante	PEG/TISP
TiO_2 -A-PEG	AcAc	0,01
		0,03
		0,05
		0,1
	AcOH	0,03

La composición molar final de los soles $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$ es: 1 TISP: 1 {AcAc/AcOH}: (0,01-0,1) PEG: 40 EtOH: 2 H_2O y la concentración final de TiO_2 de los soles es de 30 g/L.

Los soles se prepararon en dos etapas, inicialmente se mezcla el TISP con la mitad de etanol y el complejante (AcAc o AcOH). La mezcla se mantiene en agitación durante una hora con objeto de formar el complejo o quelato. A continuación, se añade una segunda mezcla que contiene el PEG disuelto en la cantidad restante de etanol. Por último y bajo agitación, se añade el agua acidulada (HCl 1M) gota a gota, para evitar la precipitación. El diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$, se esquematiza en la *Figura 4.5*.

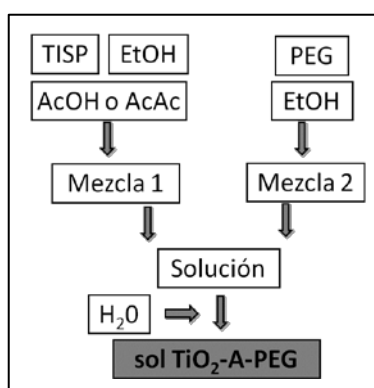


Figura 4.5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$.

Los soles de $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$ se dejan envejecer durante 24 horas antes de usarlos para preparar recubrimientos.

Se depositaron recubrimientos con los soles $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$, sobre portaobjetos de vidrio, mediante la técnica de inmersión-extracción combinada con el método EISA, utilizando el equipo de la *Figura 4.4*, a humedad relativa controlada del 20% y temperatura ambiente, y variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min.

Los recubrimientos se sinterizaron en un horno eléctrico en atmósfera de aire a 350, 400, 450 y 500° C durante 1, 3 y 10 horas, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura y tiempo de tratamiento en la cristalización y las propiedades de los recubrimientos.

Por último, se prepararon recubrimientos en multicapas con el sol $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-PEG}$ con una relación molar $\text{PEG/TISP}=0,03$ mediante inmersión-extracción, a velocidad de 25

cm/min y HR 20%. Los recubrimientos se sinterizaron a 450° C durante 1 hora utilizando un tratamiento intermedio de curado entre capa y capa de 350° C durante 1 hora.

4.2.1.3. Síntesis de soles y deposición de recubrimientos TiO₂-A-surfactantes

Se han preparado soles de la composición TiO₂-A, utilizando TISP como precursor de titanio, AcAc y AcOH como complejantes en relación molar complejante/TISP= 1 y H₂O/TISP igual a 2 y 10, a los cuales se han incorporado surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, como: Pluronic F127 (F127) (C₃H₆O(C₂H₄O)_x, Aldrich, 12600g/mol), Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (CH₃(CH₂)₁₅N(Br)(CH₃)₃, Aldrich, 364,46 g/mol), Lauril SDS (SDS) (CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, Aldrich, 288,38 g/mol), Polietilenglicol hexadecil éter P5759 (Brij56) (C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OH, Aldrich, 622 g/mol) y Polietilenglicol hexadecil éter P5884 (Brij58) (C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀OH, Aldrich, 1124g/mol). Se ha variado la relación molar surfactante/TISP, entre 10⁻³ y 0,3, con objeto de conseguir soles homogéneos y transparentes. A partir de ahora, estos soles se denominan como soles TiO₂-A-acrónimo del surfactante. La *Tabla 4.2* resume las composiciones de los soles TiO₂-A-surfactante preparados indicando las relaciones molares surfactante/TISP y H₂O/TISP utilizadas.

Tabla 4.2 Composición de los soles TiO₂-A-surfactante.

		Complejante	Surfactante	Surfactante/TISP	H ₂ O/TISP
TiO ₂ -A-surfactante	AcAc	F127		10 ⁻⁴ ; 5.10 ⁻⁴ ; 10 ⁻³ ; 5.10 ⁻³	2
				0,014	10
		CTAB		0,05; 0,1; 0,2; 0,3	2
		SDS		0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3	
		Brij58		0,03; 0,05; 0,07	
		Brij56		0,06; 0,1; 0,15	
		Ac. Cítrico		0,5	
	AcOH	F127		10 ⁻³	10
				0,014	
		Brij56		0,15	2
		Brij58		0,07	
		SDS		0,1	10
		0,05	2		

La composición final de los soles TiO₂-A-Surfactante es: 1 TISP: 1 (AcAc/AcOH): 40 EtOH: (2 ó 10) H₂O: (10⁻³ - 0,3) surfactante, y la concentración final de TiO₂ en los soles es de 30 g/L. Los soles se dejan envejecer durante un día antes de utilizarlos para preparar los recubrimientos.

Los soles se prepararon en dos etapas siguiendo un procedimiento análogo al explicado en los soles $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$. Inicialmente se mezcla el TISP con la mitad de etanol necesaria para la síntesis junto con el complejante (mezcla 1) y se mantiene en agitación durante 1 hora para formar el complejo. A continuación se añade la mezcla 2, que contiene el surfactante disuelto en el resto de etanol. Por último, bajo agitación de la solución se añade el agua acidulada (HCl 1M) gota a gota, para evitar la precipitación. El diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles $\text{TiO}_2\text{-A-surfactante}$, se esquematiza en la *Figura 4.6*.

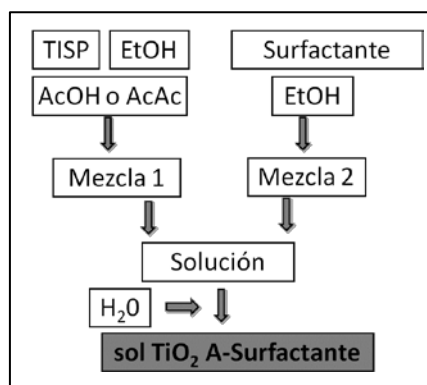


Figura 4.6. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles $\text{TiO}_2\text{-A-surfactante}$.

Se prepararon recubrimientos sobre portaobjetos de vidrio y sustratos de silicio monocristalino (111), a HR del 20% con los soles $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ con relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TISP}=2$ y con los surfactantes F127, Brij56 y Brij58 a las distintas relaciones molares surfactante/TISP (*Tabla 4.2*), y con SDS y ácido cítrico como surfactantes para las relaciones molares de 0,025; 0,05, y 0,5 respectivamente. En el caso de los soles $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$ con relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TISP} = 2$, se prepararon recubrimientos con los surfactantes F127, Brij56 Brij58 y SDS, utilizando las relaciones molares descritas en la *Tabla 4.2*.

Con los soles $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,014}$ F127, $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,014}$ F127 y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,1}$ Brij58 con relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TISP}=10$, se depositaron mediante la técnica de inmersión-extracción combinada con el método EISA utilizando el equipo descrito en la *Figura 4.4*, variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min, a HR fija de 60% y variando la HR de 20 a 70%. En este último caso, la HR se mantiene al 20% durante los primeros segundos de evaporación del solvente y después se aumenta rápidamente hasta el 70%, manteniéndose a esta humedad durante 5 minutos. Los recubrimientos se almacenan en un desecador que contiene una disolución saturada de NaCO_3 , que genera una humedad

relativa cercana al 70% durante 24 horas. La *Tabla 4.3* resume las condiciones de deposición (HR) de los recubrimientos en función del surfactante y la relación molar surfactante/TISP y $H_2O/TISP$.

Tabla 4.3 Recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante en función del surfactante, agua y la HR de deposición.

	Complejante	Surfactante	Surfactante/TISP	$H_2O/TISP$	HR deposición (%)
TiO ₂ -A-surfactante	AcAc	F127	$10^{-4}; 5 \cdot 10^{-4}; 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-3}$	2	20
			0,014	10	60 y 20-70
		SDS	0,025;0,05	2	20
		Brij56	0,06;0,1;0,15		
		Brij58	0,03;0,05;0,07		
		Ac. Cítrico	0,5		
	AcOH	F127	10^{-3}	10	60 y 20-70
			0,014		
		Brij56	0,15	2	20
		Brij58	0,07		
			0,1	10	60 y 20-70
		SDS	0,05	2	20

Los recubrimientos se sinterizaron en un horno eléctrico en atmósfera de aire a 450° C durante 1 hora, excepto los recubrimientos de las composiciones TiO₂-A-AcAc-0,014 F127, TiO₂-A-AcOH-0,014 F127 y TiO₂-A-AcOH-0,01 Brij58 con relación $H_2O/TISP = 10$, que se trataron a 130° C durante 24 horas, 350° C durante 3 h y finalmente 500° C durante 10 minutos.

También se prepararon recubrimientos en multicapas con las composiciones TiO₂-AcAc-0,07Brij58, TiO₂-AcOH-0,07Brij58, y TiO₂-AcAc-10⁻³F127, mediante inmersión-extracción a humedad relativa del 20% y velocidad de 35 cm/min. Los recubrimientos se sinterizaron a 450° C durante 1 hora utilizando tratamientos intermedios de curado entre capa y capa de 350° C/ 1 hora.

Por otro lado, se prepararon recubrimientos en multicapa con los soles TiO₂-A-AcAc-0,014F127, TiO₂-A-AcOH-0,014F127 y TiO₂-A-AcOH-0,01Brij58 a velocidad de 35 cm/min y humedades relativas del 60 y 20-70%. Los recubrimientos se trataron a 130° C durante 24 horas, 350° C durante 3h y 500° C durante 10 minutos, utilizando un tratamiento de curado entre capa y capa de 130° C/ 24 horas y 350° C/ 90 minutos.

4.2.2. Caracterización de los soles de TiO_2

La estabilidad de los soles se evaluó a partir de la variación de la viscosidad con el tiempo utilizando un viscosímetro de Ostwald (Pobel, modelo 0c). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{C}$) y en función del tiempo de envejecimiento.

4.2.3. Caracterización de los recubrimientos

4.2.3.1. Caracterización textural de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$

Se realizaron medidas de superficie específica y caracterización de la porosidad utilizando microesferas de vidrio recubiertas con los soles de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-PEG}$ a través de la técnica de fisorción de gases. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N_2), se miden a temperatura de ebullición de N_2 (77 K) ^[9] utilizando los desarrollos obtenidos por Brunauer, Emmett y Teller ^[10].

La superficie específica y porosidad de capas no se puede medir con esta técnica ya que las capas se encuentran adheridas a un soporte, y sería necesario despegar o rascar la capa del sustrato, pero este trabajo es demasiado costoso y poco productivo, por las pequeñas cantidades de material que se obtendrían. Como alternativa se plantea recubrir microesferas de vidrio con los soles $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ siguiendo el siguiente esquema (Figura 4.7) ^[11].

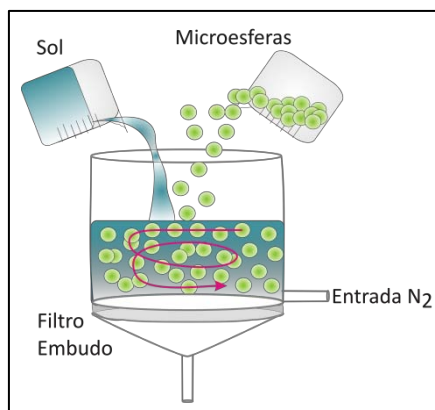


Figura 4.7. Diseño del sistema para recubrir microesferas de vidrio.

Las microesferas de vidrio sodocálcico, de tamaño comprendido entre 40-70 μm , se colocan dentro de una columna de vidrio cerrada que posee un filtro. Se vierte una cantidad de sol dentro de la columna hasta cubrir las microesferas, y se agita la columna con el fin de que todas queden recubiertas. El sol se extrae haciendo vacío por abajo y a

continuación, se hace pasar un flujo de N₂ para secar las microesferas. Las microesferas recubiertas se dividen en cuatro partes y se tratan a distintas temperaturas de sinterización 350, 400, 450 y 500° C durante 1, 3 y 10 horas.

La cantidad de TiO₂ depositada sobre las microesferas se determinó mediante análisis químico (Fluorescencia de Rayos X (FRX), MagiX PW2424, Philips, Holland).

La superficie específica se midió mediante el método BET de adsorción de N₂ usando un Analizador de Superficie Específica MS-13 (QuantAcOHrome Co., USA) y utilizando la siguiente ecuación:

Ecuación 4.1

donde S_{rec} (m²/g) es la superficie específica del recubrimiento; S_{BET} (m²/g) es el valor obtenido con el método BET para las microesferas recubiertas; S_{ref} (m²/g) es la superficie específica de las microesferas sin recubrir, y m_{TiO_2} (gramos) es la masa de TiO₂ obtenida por análisis químico.

4.2.3.2. Caracterización textural de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante

El espesor e índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante se midió con un Elipsómetro Espectral de ángulo variable (WVASE32, J.A. Woollam) a tres ángulos: 65, 70 y 75°. Esta técnica ha sido descrita en el Capítulo 3 apartado 3.8 Elipsometría Espectral.

En el caso de los recubrimientos depositados sobre portaobjetos de vidrio se ha rayado la cara opuesta al recubrimiento, con el fin de evitar reflexiones múltiples, utilizando una pulidora DREMEL 125W 10000-33000 RPM (México) con punta de amolar de carburo de silicio 4,8 mm (Figura 4.8).



Figura 4.8. Pulidora DREMEL 125W con punta amoladora de carburo de silicio.

Mediante Porosimetría Elipsométrica se ha determinado la variación del espesor y del índice de refracción en función de la humedad relativa (desde 0 hasta 100%) utilizando el generador de humedad descrito en el Capítulo 3 sección 3.9.2. Se ha determinado el volumen de poro y las isothermas de adsorción-desorción de los recubrimientos y por último, se ha calculado la distribución de tamaño de poro, la superficie específica y superficie expuesta a la radiación por cm^2 de recubrimiento.

4.2.3.3. Caracterización estructural de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-surfactante}$

Los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-surfactante}$ se han caracterizado estructuralmente mediante Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR), Microscopía de fuerzas atómicas (MFA), Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X a Ángulo Rasante (DRX-Rasante) y Difracción de Rayos X a ángulo bajo (DRX- ángulo bajo).

Los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio se observaron por Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR, Zeiss HP1, Alemania) para comprobar su homogeneidad, adherencia y ausencia de defectos. Por otro lado, se empleó la Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA) y la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) para observar la topografía de los recubrimientos y en algunos casos determinar el tamaño de cristal.

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer) se utilizó para comprobar la eliminación del surfactante y la aparición de la especie cristalina TiO_2 en su forma anatasa en función del tiempo y de la temperatura de tratamiento térmico de los recubrimientos. Los espectros se registraron para los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio, en modo transmisión en el intervalo de frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Para estudiar la cristalización de la red inorgánica como TiO_2 -anatasa y el tamaño de cristal de los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio, se realizaron estudios de Difracción de Rayos X a ángulo rasante (DRX-Rasante, X'Pert PRO theta/theta, Panalytical) siguiendo el proceso explicado en el Capítulo 3 sección 3.4. El intervalo 2θ varió entre 20 y 70° , con un ángulo de incidencia de $0,5^\circ$, un tamaño de paso de $0,05^\circ$ y un

tiempo de acumulación de 20 s por paso. El tamaño de cristal (D) de los recubrimientos en función del tiempo y de la temperatura de tratamiento térmico se determinó utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde λ es la longitud de onda K_α (nm), β es la anchura a mitad de altura del pico más intenso de la anatasa (101) en rad., y θ_B es el ángulo de Bragg (°) asociado al pico $2\theta_B = 25,2^\circ$, el más intenso del TiO₂ en su forma anatasa.

Por otro lado, se calculó el área bajo el pico de difracción a $2\theta = 25,2^\circ$ en función del tiempo y de la temperatura de tratamiento térmico, para evaluar la evolución de la fracción cristalina.

Por último, para determinar el ordenamiento de los poros o mesoestructuración de los recubrimientos, se realizaron medidas de Difracción de Rayos X a ángulo bajo (DRX-ángulo bajo, D8 Advance Bruker) siguiendo el proceso explicado en el Capítulo 3 sección 3.4. Esta técnica es muy sensible al contraste de densidades electrónicas creadas a partir de la interacción de la radiación X con la materia. En el caso de los recubrimientos mesoestructurados, el contraste de densidades electrónicas está relacionado con la presencia de micelas dentro de la red inorgánica. Cuando las micelas presentan organización periódica (mesoestructurado), el haz de Rayos X es difractado cumpliéndose las condiciones de la Ley de Bragg. De esta forma, la presencia de picos de difracción en el intervalo de medida es un indicador del ordenamiento de los poros. El intervalo 2θ de medida varió entre $0,5$ y 10° , con un incremento de $0,01^\circ$ y un tiempo de acumulación de $1,5$ s por paso.

Este ordenamiento fue confirmado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, Hitachi H-7100, Japón) y Electrónica de Transmisión de alta resolución (MET-AR, JEOL JEM 2100).

4.2.3.4. Caracterización fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂

Los estudios de actividad fotocatalítica se realizaron sobre recubrimientos de TiO₂ depositados sobre sustratos de vidrio con una primera capa cuasi-densa de SiO₂. Esta capa

de SiO₂ se obtiene a partir de un sol de TEOS (tetraetilortosilicato) ^[12], que se prepara en dos etapas; en la primera etapa se mezcla el TEOS con etanol en relación molar EtOH/TEOS =12, se homogeniza con agitación y se añade el agua acidulada (HCl 1M) en relación molar H₂O/TEOS =1. Esta mezcla se mantiene a reflujo a 60° C durante 90 minutos. En la segunda etapa, se añade a la mezcla anterior un exceso de agua acidulada (HCl 1M) en relación molar H₂O/TEOS =3. Esta mezcla final, se mantiene a reflujo a 40° C durante 60 minutos. Las capas de TEOS se depositan sobre portaobjetos de vidrio a humedad y temperatura ambiente y velocidad controlada de 25 cm/min. Posteriormente, se trataron a 450° C durante 30 minutos obteniendo recubrimientos con un espesor de ~ 210 nm y un índice de refracción de ~1,44, asociado a una densidad teórica de ~ 98% ^[12]. Estas capas de SiO₂ son cuasi-densas y actúan como barrera inhibiendo la difusión de iones Na⁺ procedentes del sustrato de vidrio a la capa de TiO₂ durante el tratamiento térmico, para evitar el envenenamiento del fotocatalizador y la degradación del mismo ^[13-15].

Las medidas de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos se realizaron en medio acuoso y medio gaseoso, mediante:

- **Degradación de Naranja de Metilo (NM).** Los ensayos se realizaron con el sistema descrito en el Capítulo 3 sección 3.9.1, utilizando 50 mL de solución acuosa de NM a concentraciones de 1, 2, 3, 7 y 10 mg/L. El pH de la disolución se ajusta a pH=2 añadiendo a la solución HCl concentrado. La superficie total de TiO₂ expuesta a la radiación es 25 cm². Durante los experimentos, la solución de NM se mantiene en agitación continua y tapada con una placa de vidrio transparente a la radiación UV. La duración total de los experimentos es de 20 horas.

Tras los ensayos iniciales se ajustó la superficie expuesta de los recubrimientos a 50 cm² y la concentración de NM a 3 mg/L para producir la degradación en un tiempo inferior a 3 horas.

Las medidas de absorbancia UV-visible se toman en el máximo de la banda principal de NM a 508 nm. Estas medidas se normalizaron al 100% en relación a la intensidad inicial de la banda medida a tiempo cero.

- **Descomposición de Tricloroetileno (TCE).** Se utilizó el reactor descrito en el Capítulo 3 sección 3.9.2.1. La velocidad de flujo se controla mediante controladores de flujo de

masa, y se varió desde 200 a 400 mL·min⁻¹, trabajando a tiempos de residencia entre 0,74 y 0,37 s. Los ensayos se realizaron utilizando una superficie total de TiO₂ expuesta a la radiación de 12,5 cm², y una concentración de TCE fija de 90 ppm a temperatura ambiente. La composición del gas a la salida del reactor se cuantifica utilizando un espectrofotómetro FTIR, Thermo- Nicolet 5700.

Se ha estudiado la influencia de la humedad relativa en la actividad fotocatalítica de los recubrimientos y para ello se realizaron medidas entre 0 y 90 % de HR, a una temperatura fija de 110 ° C, concentración de TCE de 90 ppm y flujo de 200 ml·min⁻¹.

- **Descomposición de ácido sulfhídrico (H₂S).** Se utilizó el reactor explicado en el Capítulo 3 sección 3.9.2.3. La concentración de H₂S utilizada es de 15 ppm, con un contenido de H₂O de 1,3%. El flujo total de gas utilizado es de 75 mL·min⁻¹, trabajando a tiempos de residencia de 3,6 s. La superficie total de TiO₂ expuesta a la radiación es de 12,5 cm² y la duración de cada experimento es cercana a las 12 horas. El H₂S se cuantifica a la salida del reactor utilizando un cromatógrafo de masas TCD-Micro-CG Varian, CP-4900.

Las medidas de **degradación de H₂S en condiciones reales** se realizaron en la planta de Viveros del Canal de Isabel II en Madrid, utilizando el reactor descrito en el Capítulo 3 sección 3.9.2.4. Se fijó la concentración de H₂S a 34 ppm, la humedad relativa a 30%, presión entre 0,1 - 0,15 bares y un flujo total de 1015 mL·min⁻¹. La superficie total de TiO₂ expuesta a la radiación es de 1000 cm² y la radiación utilizada es solar o artificial proporcionada por una lámpara de UV de 75W.

La *Tabla 4.4* resume las composiciones de TiO₂ ensayadas y tipo de agente contaminante estudiado en cada caso.

Tabla 4.4 Composición de los recubrimientos y contaminantes utilizados.

Composición	HR _{deposición} (%)	nº capas	NM	TCE	H ₂ S
TiO ₂ -A-AcAc	20%	1 y 2	√	√	√
TiO ₂ -A-AcAc-10 ⁻³ F127					
TiO ₂ -A-AcAc-0,014F127	60	2			
	20-70				
TiO ₂ -A-AcAc-0,07Brij58	20%	1 y 2		√	√
TiO ₂ -A-AcOH					
TiO ₂ -A-AcOH-0,07Brij58		1, 2 y 3			
TiO ₂ -A-AcOH-0,1Brij58	60	2			
	20-70				
TiO ₂ -A-AcOH-0,014F127	60				
	20-70				

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización de los soles de TiO₂-A y TiO₂-A-PEG

Se han preparado soles de la composición TiO₂-A con distintos complejantes: AcAc y AcOH, en relaciones molares complejante/TISP entre 1 y 4, distintas relaciones molares EtOH/TISP entre 10 y 40, y H₂O/TISP entre 1 y 2, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.1.1. La *Tabla 4.5* resume las relaciones molares complejante/TISP, EtOH/TISP y H₂O/TISP utilizadas así como el aspecto de los soles.

Tabla 4.5 Composición y aspecto de los soles TiO₂-A.

	Complejante	Complejante/TISP	H ₂ O/TISP	Etanol/TISP	C _{TiO₂} (g/L)	Aspecto sol	
TiO ₂ -A	AcAc/AcOH	1	1	40	30	Transparente y estable	
			1,5				
			2	10	40	30	Blanquecino e inestable
				15			
				30			
			2	40	40	30	Transparente y estable
		1,5					
		3					
		4	40	30	Blanquecino e inestable		

Se observa que al aumentar la relación molar complejante/TISP por encima de 1, los soles pierden su estabilidad, adquiriendo un aspecto lechoso y blanquecino. Por tanto, se seleccionó la relación molar complejante/TISP=1 como la óptima para preparar los soles de TiO₂-A-AcAc y TiO₂-A-AcOH.

Los resultados obtenidos variando la relación molar complejante/TISP, coinciden con los obtenidos por Papet y col.^[16] sobre los complejos que se forman entre la AcAc con diferentes alcóxidos, utilizando distintas relaciones molares de AcAc/alcóxido. Observan que la relación molar AcAc/alcóxido=1 es la óptima ya que se retardan las reacciones de hidrólisis y condensación y se facilita la formación de soles homogéneos y estables.

Una vez fijada la relación molar complejante/TISP se varió la relación molar de H₂O/TISP y Etanol/TISP. En cuanto a la relación de H₂O/TISP se varió entre 1, 1,5 y 2, obteniendo soles homogéneos y estables, con viscosidades en torno 1,6 mPa.s, excepto para los soles más concentrados.

Las relaciones molares de Etanol/TISP se variaron entre 10, 15, 30 y 40, obteniendo soles estables y homogéneos para la relación más alta. Al disminuir la cantidad de etanol por debajo de 40, la viscosidad de los soles aumenta hasta 10 mPa.s, perdiendo su estabilidad y tomando un aspecto lechoso para periodos de tiempo cortos. Por tanto, se estableció como la relación molar óptima de Etanol/TISP= 40.

Se prepararon recubrimientos con los soles TiO₂-A-AcAc y TiO₂-A-AcOH en relación molar complejante/TISP=1 y EtOH/TISP=40, y relaciones molares H₂O/TISP= 1, 1,5 y 2, mediante la técnica de inmersión extracción, a velocidad de extracción 25 cm/min sobre portaobjetos de vidrio, a humedad relativa controlada del 20% y temperatura ambiente. Los recubrimientos se sinterizaron con un primer tratamiento térmico seleccionado a 450° C durante 1 hora. Se obtuvieron recubrimientos de TiO₂-A-AcAc y TiO₂-A-AcOH homogéneos, transparentes y sin precipitados con espesores entre 83 y 89 nm y 94 y 100 nm respectivamente, en función de la relación molar de H₂O/TISP. De las tres relaciones molares estudiadas se seleccionó la relación molar de H₂O/TISP = 2, porque es la composición con la que se obtienen recubrimientos con espesores mayores.

Por tanto, se seleccionaron como relaciones molares óptimas complejante/TISP = 1, Etanol/TISP = 40 y H₂O/TISP = 2 para los estudios sucesivos de las composiciones de TiO₂.

Una vez fijadas las condiciones de síntesis de los soles TiO₂-A se prepararon soles incorporando PEG como surfactante, y variando la cantidad de PEG/TISP= 0,01, 0,03, 0,05 y 0,1, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1. Todos los soles resultaron homogéneos y transparentes, con viscosidades entre 1,7 y 2 mPa.s en función de la relación molar de PEG/TISP. Se prepararon recubrimientos con todas las relaciones PEG/TISP mediante inmersión-extracción a velocidad de 25 cm/min sobre portaobjetos de vidrio, a HR controlada del 20% y temperatura ambiente. El análisis por microscopía óptica de los recubrimientos sinterizados a 450° C/ 1 hora con cantidades iguales o superiores a 0,05 presentan separación de fases o inhomogeneidades. Por tanto, se fijó la cantidad de 0,03 como la máxima cantidad de surfactante que puede incorporarse al sol para obtener recubrimientos homogéneos.

4.3.2. Caracterización de recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-PEG}$

Para fijar los parámetros de temperatura y tiempo de sinterización más adecuados se utilizaron los soles de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ preparando recubrimientos sobre portaobjetos de vidrio a una velocidad de extracción de 25 cm/min, HR del 20% y temperatura ambiente. Los recubrimientos se sinterizaron a temperaturas de 350, 400, 450 y 500 ° C durante 1, 3 y 10 horas y se midió el espesor de los mismos por perfilometría siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3.

La *Figura 4.9* muestra la variación del espesor en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ (a) y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ (b).

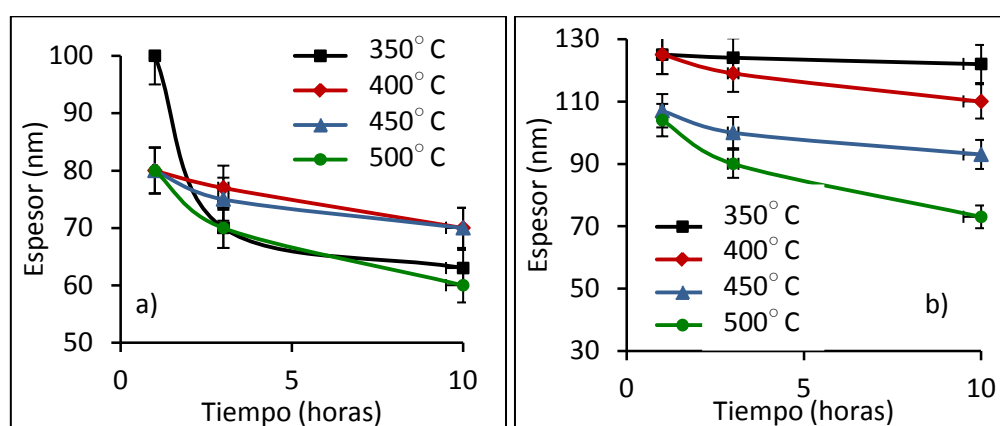


Figura 4.9 Espesor de los recubrimientos a) $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ y b) $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ en función del tiempo y la temperatura de sinterización.

Se observa que los recubrimientos de la composición $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ muestran espesores más altos que los de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$. Por otro lado, el aumento de la temperatura y/o el tiempo de sinterización producen una disminución en el espesor de los recubrimientos para ambas composiciones. Este comportamiento está asociado a la densificación de la estructura por eliminación del agua, alcoholes y PEG, y por el aumento de la condensación de la red Ti-O-Ti por el tratamiento térmico.

Los recubrimientos de TiO_2 se caracterizaron por FTIR y DRX de ángulo rasante (DRX-Rasante) para estudiar su cristalinidad. La *Figura 4.10* muestra los espectros de FTIR de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ (a) y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ (b), tratados a 350 ° C durante 1, 3 y 10 horas.

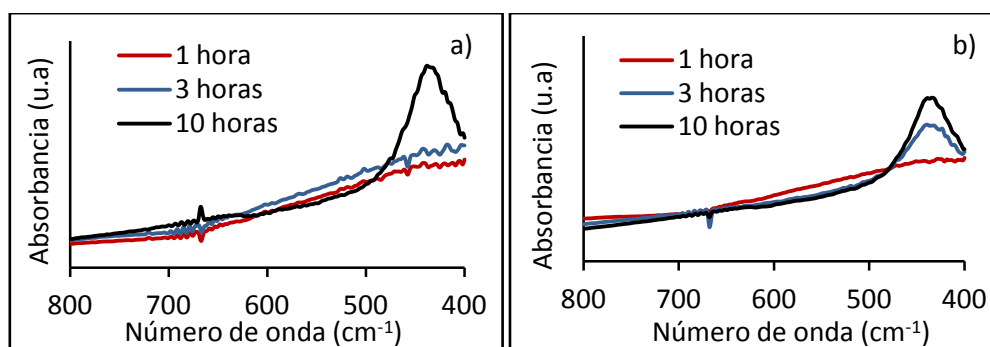


Figura 4.10. FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc (a) y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG (b), tratadas a $350^\circ C$ durante 1, 3 y 10 horas.

Se observa que para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc tratados durante 10 horas aparece una banda a 435 cm^{-1} , asociada a los modos vibracionales del enlace Ti-O-Ti, del TiO_2 cristalizado en fase anatasa^[17]. Para tiempos de tratamiento más cortos no se observa este pico lo que indica que el tiempo de sinterización no es suficiente para cristalizar la fase anatasa. Por otro lado, para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc -0,03PEG (Figura 4.10 b), dicha banda aparece a las 3 horas de tratamiento térmico, indicando que la incorporación de un surfactante, como PEG, reduce el tiempo necesario para la cristalización del TiO_2 en fase anatasa.

Si se mantiene un tiempo de sinterización fijo de 1 h y se varía la temperatura a 400 , 450 y $500^\circ C$, la banda a 435 cm^{-1} descrita anteriormente, aparece en todos los casos. La Figura 4.11 muestra los espectros de FTIR de los recubrimientos de las composiciones TiO_2 -A-AcAc (a) y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG (b) tratados a 400 , 450 y $500^\circ C$ durante 1 hora.

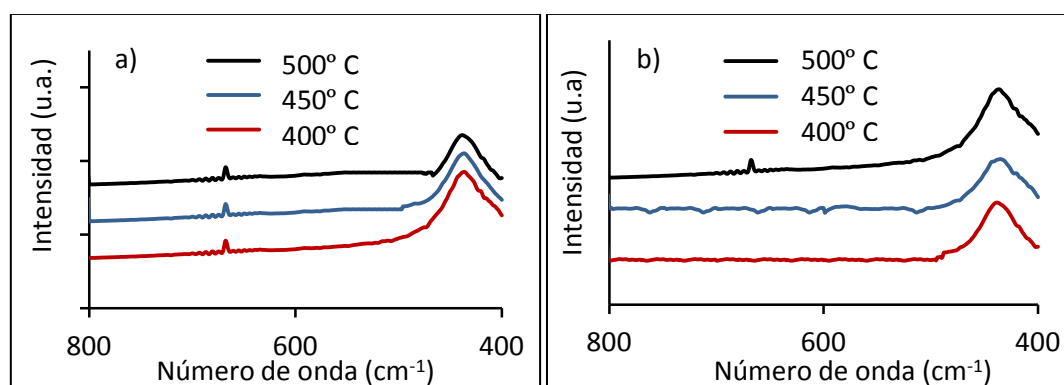


Figura 4.11. FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc (a) y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG (b), sinterizadas a 400 , 450 y $500^\circ C$ durante 1 hora.

Los recubrimientos de TiO_2 también se analizaron por DRX a ángulo rasante (DRX-Rasante) y se determinó la fracción cristalina y el tamaño de cristal en función de la temperatura y tiempo de sinterización. Para ello, se registraron los espectros de DRX en un rango de 2θ entre $20-70^\circ$. La Figura 4.12 muestra los espectros de DRX-Rasante de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ sinterizados a $400, 450$ y 500°C durante 1 hora.

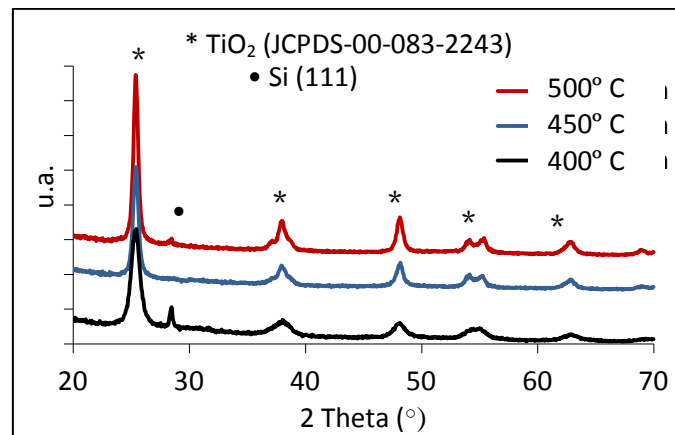


Figura 4.12. Difractograma de RX-Rasante de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$, sinterizados a $400, 450$ y 500°C durante 1 hora.

En algunos difractogramas se observa un pico que corresponde al sustrato de Si (111), ya que el recubrimiento es muy delgado. Por otro lado, la indexación del resto de los picos mostró la presencia de TiO_2 en su forma anatasa asociada a una estructura tetragonal (JCPDS-00-083-2243) como única fase presente.

En el estudio realizado para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ en función de la temperatura de tratamiento, para tiempos de 3 y 10 horas, se obtuvieron resultados análogos. Cabe destacar que para ninguna de las temperaturas ni tiempos de tratamiento térmico estudiados se observó TiO_2 en forma de rutilo.

Para determinar el tamaño de cristal y evaluar la fracción cristalina se registraron los espectros en un rango entre $2\theta = 23-27^\circ$ con un incremento de 2θ de $0,03^\circ/\text{min}$ y con un tiempo fijo de paso de 20 s/paso, rango donde aparece el pico principal y más intenso del $\text{TiO}_2\text{-anatasa}$ ($2\theta = 25,2^\circ$). La Figura 4.13 muestra los espectros de DRX-Rasante de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ sinterizados a 450°C durante 1, 3 y 10 horas y la evolución del área del pico principal con la temperatura y tiempo de sinterización.

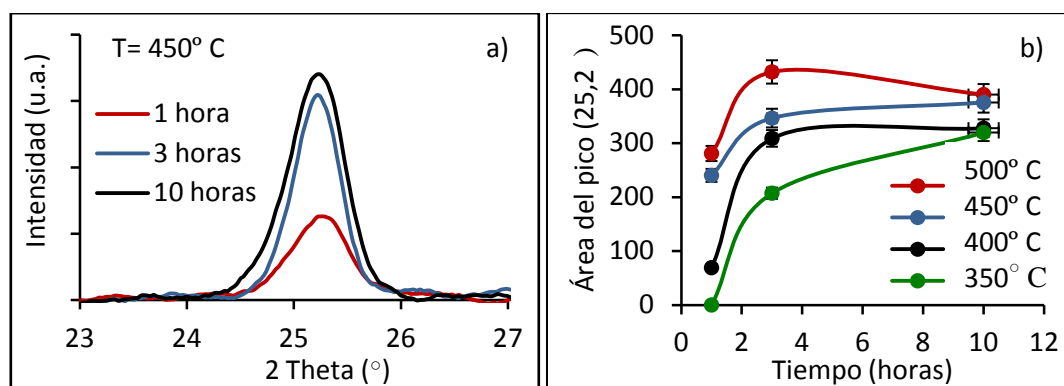


Figura 4.13. a) DRX-Rasante de los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG sinterizados a $450^\circ C$ durante 1, 3 y 10 horas y b) área bajo el pico $2\theta_B = 25,2^\circ$ de los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,03 PEG sinterizados a 350, 400, 450 y $500^\circ C$ durante 1, 3 y 10 h.

En la Figura 4.13 a) se observa que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico aumenta la intensidad del pico a $25,2^\circ$, y se produce un estrechamiento del mismo, indicando una mayor cristalización y tamaño de grano y/o una mayor fracción cristalina en los recubrimientos. Por otro lado, la Figura 4.13 b) muestra la evolución del área contenida bajo el pico $2\theta = 25,2^\circ$, de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,03 PEG sinterizados a 350, 400, 450 y $500^\circ C$ durante 1, 3 y 10 horas. Para tiempos de sinterización de 1 y 3 horas, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se produce un aumento del área contenida dentro del pico, debido a la rápida formación y/o el crecimiento de cristales de anatasa. Sin embargo para los tratamientos a 10 horas la fracción cristalina es independiente de la temperatura.

Por otro lado, para temperaturas superiores a $400^\circ C$ el área del pico permanece constante a partir de 3 horas de tratamiento mientras que a $350^\circ C$, el área del pico aumenta de forma constante hasta las 10 horas de tratamiento, indicando la necesidad de tiempos mayores para conseguir una cristalización total del recubrimiento.

A partir de los espectros de DRX-Rasante se calculó el tamaño de grano de los cristales de anatasa (D) en función de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico, siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental, sección 4.2.3.3, a partir de la anchura del pico a mitad de la altura. La Figura 4.14 muestra la variación del tamaño de cristal de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG tratados a 400, 450 y $500^\circ C$ durante 1, 3 y 10 horas.

Se observa un aumento del tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura de sinterización para todos los tiempos estudiados. Para 400, 450 y 500° C, el tamaño de grano aumenta moderadamente entre 1 y 3 horas de tratamiento debido probablemente a la alta energía de activación ligada a la difusión necesaria para el crecimiento de los cristales ^[18]. A partir de 3 horas de tratamiento, el tamaño de grano permanece prácticamente constante, excepto para 500° C donde se observa un ligero aumento del tamaño de grano.

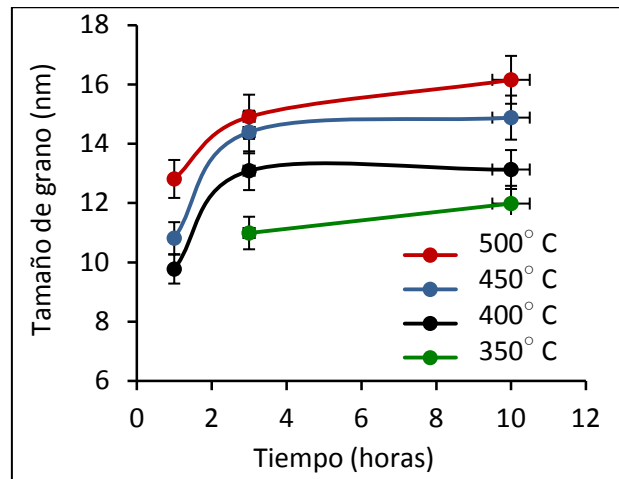


Figura 4.14 Tamaño de grano de los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG, en función de la temperatura y el tiempo de sinterización.

Por último, se evaluó la influencia de la temperatura y tiempo de sinterización en la superficie específica de los recubrimientos usando el método descrito en el apartado experimental sección 4.2.5.1 recubriendo microesferas de vidrio. La Figura 4.15 muestra la variación de la superficie específica (S_s) calculada por el método BET para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG, sinterizados a 350, 400, 450 y 500° C durante 3 horas.

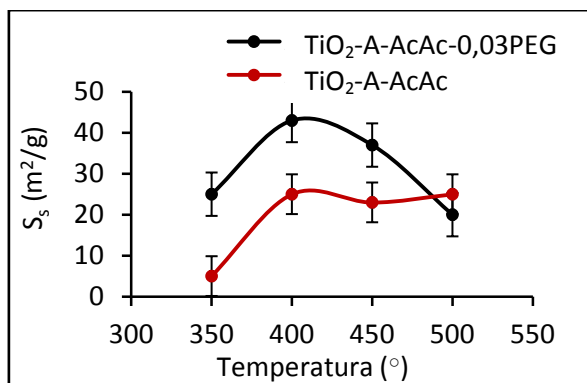


Figura 4.15. Superficie específica (S_s) de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG, sinterizados a 350, 400, 450 y 500° C durante 3 horas.

Los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc tratados a 350° C muestran valores de S_s muy bajos probablemente asociados a la presencia de especies orgánicas retenidas en la estructura. Por encima de 350° C, la S_s aumenta, alcanzando su valor máximo (25 m²/g) cerca de 400° C y manteniéndose hasta los 500° C. Por otro lado, los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG muestran su valor máximo de S_s (43 m²/g) cerca de 400° C; por encima de esta temperatura el valor de la S_s disminuye, indicando que la porosidad de la estructura se cierra gradualmente hasta alcanzar el mismo valor que el recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc tratado a 500° C.

La Figura 4.16 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB-EC), de las microesferas recubiertas con TiO_2 -A-AcAc y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG y sinterizadas a 450° C/ 1 hora.

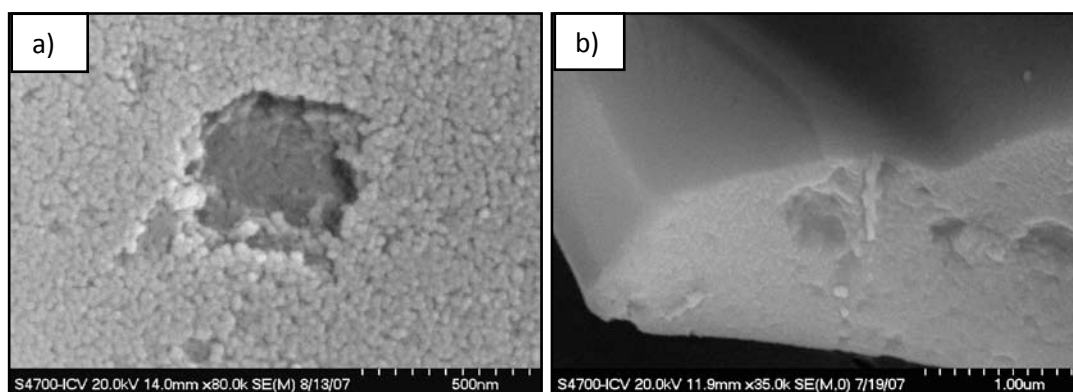


Figura 4.16. Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (MEB-EC) de las microesferas recubiertas con los soles TiO_2 -A-AcAc (a) y TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG (b) y sinterizadas a 450° C/ 1 hora.

La micrografía del recubrimiento $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ (Figura 4.16 a)) muestra un tamaño de grano homogéneo en todo el recubrimiento con un valor cercano a los 30 nm, que no coincide con el valor obtenido por DRX-Rasante (~ 12 nm). Esto se debe a que por FE-SEM son los aglomerados por la unión de dos o más granos. Sin embargo, mediante DRX-Rasante se obtiene información del tamaño del cristal en el interior del recubrimiento.

Por otro lado, en la micrografía del recubrimiento $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,03PEG}$ (Figura 4.16 b)) se observa una estructura con una apariencia más porosa y un aspecto esponjoso. Este efecto se asocia a la presencia del surfactante, que crea huecos en la estructura del recubrimiento.

La evolución de la superficie específica con la temperatura y tiempo de sinterización muestra la necesidad de alcanzar un compromiso entre ambos parámetros para obtener recubrimientos porosos, con superficies específicas altas y perfectamente cristalizados en forma de anatasa, sin restos de residuos orgánicos y sin presencia de rutilo en la estructura. A partir de estos resultados se estableció como tratamiento térmico óptimo el de $450^\circ\text{C}/1\text{h}$, que permite obtener recubrimientos con una alta cristalinidad y una superficie específica máxima, características que influirán en su actividad fotocatalítica.

Una vez fijadas las condiciones de temperatura y tiempo de sinterización se estudiaron distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento de los tratamientos térmicos. Para ello, se seleccionaron los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$ depositados sobre sustratos de vidrio a velocidad de $25\text{cm}/\text{min}$ y sinterizados a $450^\circ\text{C}/1\text{h}$ con velocidades de calentamiento entre $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ o entrada y salida directa del horno a esa temperatura. Los recubrimientos en los que se aplicaron tratamientos térmicos con choque térmico y tiempos de subida y bajada de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, muestran fisuras y se despegan del sustrato, por lo que se descartaron. Se estableció como tiempo óptimo de subida y bajada de la temperatura $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ para todos los tratamientos térmicos, obteniendo recubrimientos perfectamente homogéneos, transparentes y sin fisuras.

Una vez optimizado el tratamiento térmico, se prepararon los recubrimientos sobre sustratos de vidrio con las composiciones: $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}/\text{AcOH}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}/\text{AcOH-0,03PEG}$, utilizando la técnica de inmersión y variando la velocidad de extracción entre 5 y $60\text{cm}/\text{min}$.

Se determinó el espesor crítico (e), definido como el espesor máximo sin grietas, a velocidad de 25 cm/min para las composiciones de TiO_2 -A y a 30 cm/min para la composición de TiO_2 -A-0,03PEG. La *Tabla 4.6* resume los espesores críticos obtenidos para las 4 composiciones, sinterizados a $450^\circ C/1h$.

Tabla 4.6 Espesores críticos de los recubrimientos TiO_2 -A y TiO_2 -A-0,03PEG.

Composición	Espesor crítico (nm) $\pm 0,02$
TiO_2 -A-AcAc	80
TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG	95
TiO_2 -A-AcOH	100
TiO_2 -A-AcOH-0,03PEG	105

Los recubrimientos que contienen PEG tienen espesores ligeramente superiores. La incorporación del surfactante crea poros que permiten relajar las tensiones que se generan durante el secado y sinterización de los recubrimientos, lo que permite aumentar el espesor de los mismos. Por otro lado, se observa que los recubrimientos de TiO_2 -A con AcOH como complejante muestran espesor mayor en comparación con los recubrimientos de TiO_2 -A con AcAc.

A continuación, se depositaron recubrimientos en multicapa de las 4 composiciones TiO_2 -A-AcAc, TiO_2 -A-AcOH, TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG y TiO_2 -A-AcOH-0,03PEG, en las mismas condiciones descritas anteriormente, sobre sustratos de vidrio, a velocidad de extracción de 25 y 30 cm/min, HR del 20%, temperatura ambiente, y se sinterizaron a $450^\circ C/1h$, con un tratamiento de curado entre capa y capa de $350^\circ C$ durante 1 hora. En la *Tabla 4.7* se muestran los espesores en multicapa para las 4 composiciones sinterizados a $450^\circ C/1h$. Se confirma que la incorporación del PEG aumenta el espesor de los recubrimientos que varía con el tipo de complejante, obteniendo espesores más altos en el caso de los recubrimientos con AcOH. Ambos comportamientos son similares a los observados para los recubrimientos con una sola capa *Tabla 4.6*.

Tabla 4.7 Espesores en multicapa de los recubrimientos TiO_2 -A y TiO_2 -A-PEG.

Composición	Espesor multicapa (nm) $\pm 0,02$
TiO_2 -A-AcAc	151
TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG	183
TiO_2 -A-AcOH	196
TiO_2 -A-AcOH-0,03PEG	207

4.3.3. Caracterización fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂-A y TiO₂-A-PEG

Los recubrimientos se caracterizaron fotocatalíticamente estudiando la descomposición de TCE, según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3.4. Para ello se prepararon recubrimientos de las composiciones de TiO₂-A-AcAc, TiO₂-A-AcOH y TiO₂-A-AcAc-0,03PEG por inmersión a una velocidad de 25 cm/min, sobre sustratos de vidrio con una primera de capa depositada de SiO₂ y sinterizados a temperaturas entre 350-500 °C durante 1,3 y 10 horas. En la *Tabla 4.8* se resumen los recubrimientos estudiados y los valores máximos de conversión de TCE obtenidos.

Tabla 4.8. Medidas de conversión de TCE para recubrimientos TiO₂- A y TiO₂- A-PEG, para distintos tiempos y temperaturas de tratamiento.

Composición	Tratamiento térmico	nº capas	e (nm)	Conversión TCE (%)
TiO ₂ -A -AcAc	400 °C/3h	2	154	67
	450 °C/1h	2	151	75
	500 °C/1h	3	212	77
	500 °C/3h	3	200	69
	500 °C/10h	3	189	56
TiO ₂ -A-AcAc-0,03PEG	350 °C/3h	2	207	82
	400 °C/3h	2	173	79
	450 °C/1h	2	183	87
	500 °C/1h	3	219	79
	500 °C/3h	3	207	73
	500 °C/10h	3	202	52
TiO ₂ -A-AcOH	350 °C/3h	1	103	85
	450 °C/1h	2	196	92
	500 °C/1h	3	227	85
	500 °C/3h	3	213	79
	500 °C/10h	3	207	64

Para evaluar la influencia del tiempo y de la temperatura de sinterización en la actividad fotocatalítica se analizaron los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc sinterizados a 500 °C durante 1, 3 y 10 horas (*Figura 4.17 a*) y a 3 horas a temperaturas entre 350 y 500 °C (*Figura 4.17 b*).

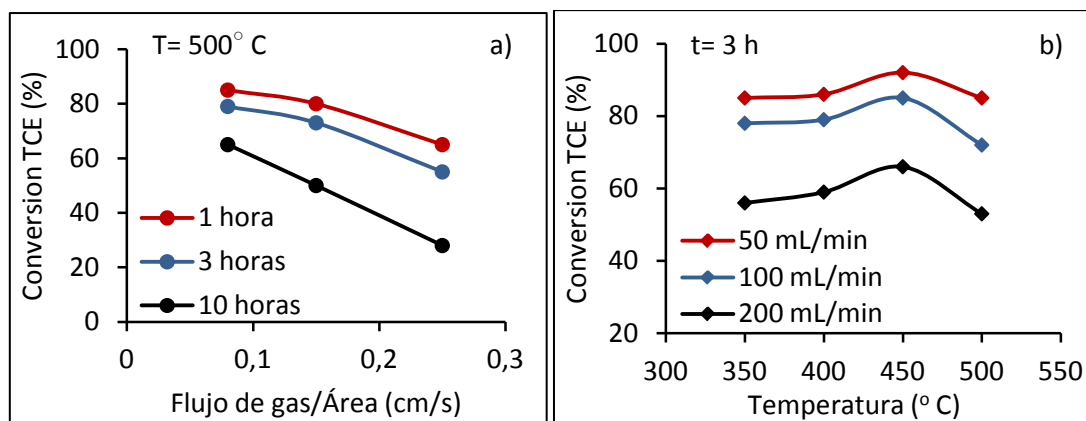


Figura 4.17. Conversión de TCE de los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc en función del tiempo de sinterización a 500°C (a) y de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG en función de la temperatura (b) y el flujo de TCE.

Se observa que la conversión de TCE disminuye al aumentar el tiempo de sinterización (Figura 4.17 a)) y el flujo de gas para todos los tiempos de tratamiento y se obtienen conversiones de TCE máximas en torno al 79%, para tiempos de sinterización de 1 hora. El aumento del tiempo de sinterización de 1 a 10 horas disminuye la S_s de los recubrimientos y aumenta el tamaño de grano. Esto se relaciona con el descenso de la conversión de TCE, el aumento del tiempo de sinterización disminuye la porosidad aumentando la densificación de la estructura y disminuyendo la cantidad de sitios activos del semiconductor y por tanto, disminuye la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

Este mismo comportamiento se observa para las composiciones de TiO_2 -A-AcAc y TiO_2 -A-AcOH (Tabla 4.8), el aumento del tiempo de sinterización disminuye la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Se obtiene conversiones de TCE máximas del 92% para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH y TiO_2 -A-AcAc, del 85 y 77% respectivamente, sinterizados durante 1 hora.

La Figura 4.17 b) muestra la influencia de la temperatura de sinterización en la actividad fotocatalítica para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG sinterizados a 350, 400, 450 y 500°C durante 3 horas. Se evaluó la degradación de TCE para tres flujos de gas entre 50 y 200 ml.min⁻¹. Se observa que la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos aumenta con la temperatura, hasta alcanzar valores máximos de conversión (~90%) para

450° C. Por encima de esta temperatura la eficiencia fotocatalítica disminuye hasta valores de conversión del 73%.

Para los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc y TiO₂-A-AcOH (*Tabla 4.8*) se observa la misma tendencia, el aumento de la temperatura de sinterización aumenta la degradación de TCE obteniendo eficiencias máximas, en torno a 75 y 92%, respectivamente; a partir de este valor, la actividad fotocatalítica de los recubrimientos disminuye.

Estos resultados están estrechamente relacionados con la S_s; el aumento de la temperatura provoca un aumento en la S_s, que alcanza su valor máximo cerca de 400-450° C, coincidiendo con la máxima conversión de TCE. Por encima de esta temperatura el valor de la S_s disminuye provocando un descenso en la actividad fotocatalítica.

Zhu y col. ^[19] estudian el efecto de la temperatura de sinterización entre 300 y 600° C en la degradación de fenol. Estos autores afirman que el aumento de la temperatura produce la eliminación de las especies orgánicas retenidas en la red y la cristalización de anatasa, y obtienen eficiencias fotocatalíticas máximas para la temperatura de 400° C. Deng ^[20] y Yu ^[21] obtienen resultados análogos mediante degradación de hexano y naranja de metilo respectivamente, demostrando que la temperatura de sinterización modifica las propiedades cristalinas y porosas y por tanto, la actividad fotocatalítica de los recubrimientos y obtienen eficiencias máximas a 450° C.

A partir de estos estudios, se observa que es necesario un compromiso entre la temperatura y el tiempo de sinterización para obtener TiO₂- anatasa con una buena cristalización manteniendo la alta porosidad de los recubrimientos. Las condiciones de tratamiento fijadas a 450° C durante 1 hora son las óptimas para obtener máximas eficiencias fotocatalíticas.

Por otro lado, se ha evaluado la influencia del complejante en la actividad fotocatalítica a partir de los recubrimientos TiO₂-A-AcAc y TiO₂-A-AcOH sinterizados a 450° C durante 1 hora (*Figura 4.19 a*). Además, se ha realizado el seguimiento de los productos de reacción midiendo la concentración de CO₂ y COCl₂ a la salida del reactor en función del flujo de gas (*Figura 4.19 b y c*)

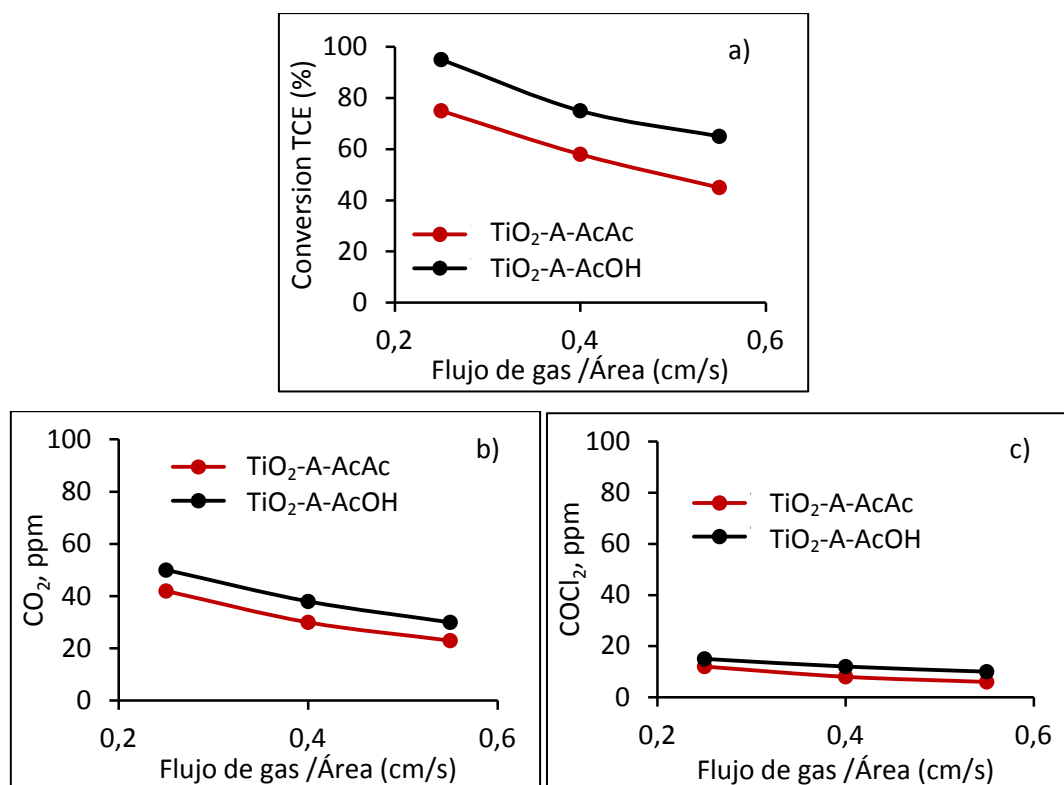


Figura 4.19. Conversión de TCE (a) y concentración de CO_2 y $CoCl_2$ (a) de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH y TiO_2 -A-AcAc en función del tipo de complejante.

Los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH muestran conversiones de TCE superiores en un 25% comparado con los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc. Una posible explicación es que el complejante AcAc no se elimine totalmente del recubrimiento, inhibiendo la actividad fotocatalítica ^[22]. Por otro lado, los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH muestran espesores superiores a los de TiO_2 -A-AcAc, 195 frente a 160 nm, respectivamente, otro de los factores que afecta a la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

Se ha realizado el seguimiento de los principales productos de reacción de la degradación de TCE a la salida del reactor. Los principales productos de degradación son CO_2 (1) y $COCl_2$ (2) y como productos secundarios tricloroacetaldehido (DCAC, *dichloroacetyl chloride*) (3) y CO (4) en cantidades minoritarias, de acuerdo a las siguientes reacciones:

- (1)
- (2)
- (3)
- (4)

Los subproductos de DCAC, CO y HCl no se han podido medir a la salida del reactor ya que sus concentraciones son muy bajas, por lo que se ha realizado el seguimiento de la concentración de CO₂ y COCl₂ detectados a la salida del reactor en función del flujo de TCE (Figura 4.19 b y c). Se observa que la concentración de ambos productos decrece con el incremento del flujo de gas. Se obtienen concentraciones mayores de CO₂ y de COCl₂ para los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH, asociados con altas conversiones de TCE.

Por último, se compara la degradación de TCE y la concentración de CO₂ y de COCl₂ para los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc (denso) y TiO₂-A-AcAc-0,03PEG (Figura 4.20).

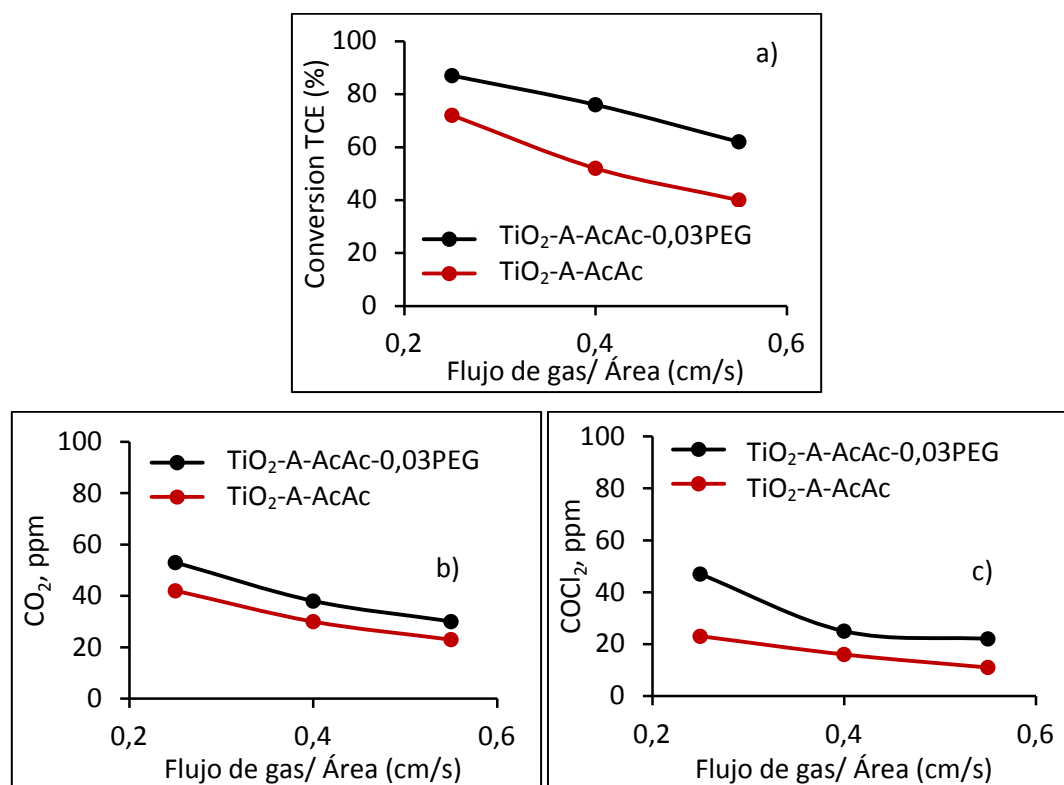


Figura 4.20. Conversión TCE (a) y concentración de CO₂ y CoCl₂ (a) de los recubrimientos TiO₂-A-AcA y TiO₂-A-AcAc-PEG.

En la *Figura 4.20 a)* se observa que para las dos composiciones, la conversión de TCE disminuye al aumentar el flujo, y que la actividad fotocatalítica aumenta con la incorporación del PEG. La adición de un surfactante como el PEG, genera recubrimientos con estructuras porosas y elevadas superficies específicas, favoreciendo la capacidad de adsorción y por tanto, la degradación de TCE. La transferencia interna de masa del contaminante en los sitios activos del semiconductor aumenta, de modo que la fotocatalisis se ve favorecida ^[23]. El recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG muestra para flujos altos, una degradación de TCE en torno a un 27% más alta que el recubrimiento TiO_2 -A-AcAc, asociado a su estructura porosa ^[24-25]. En cuanto a los productos de reacción a la salida del reactor (*Figura 4.20 b) y c)*), la cantidad de CO_2 y $COCl_2$ disminuye al aumentar el flujo, obteniéndose concentraciones mayores para el recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc-0,03PEG frente al TiO_2 -A-AcAc, asociado a su elevada eficiencia fotocatalítica.

El estudio fotocatalítico de degradación de TCE, muestra que la actividad fotocatalítica de los recubrimientos se ve afectada por la temperatura y tiempo de sinterización y la porosidad de los recubrimientos, y por tanto está relacionada con la cristalinidad y la superficie específica del recubrimiento. Otro factor importante a tener en cuenta es el tipo de complejante: todos los resultados apuntan a un mejor comportamiento de los recubrimientos preparados con AcOH frente al AcAc, probablemente relacionado con el espesor de los recubrimientos y con la contaminación del semiconductor por residuos no eliminados de AcAc.

A partir de estos resultados, el objetivo del trabajo se centra en la incorporación de distintos tipos de surfactantes a los soles de TiO_2 con el fin de obtener y controlar la porosidad de los recubrimientos.

4.3.4. Caracterización de soles y recubrimientos: TiO_2 -A-Surfactante

4.3.4.1. Soles de TiO_2 -A-Surfactante

Se han preparado soles de la composición TiO_2 -A-surfactante utilizando como precursores el TISP, como complejantes AcAc y AcOH en relación molar complejante/TISP= 1, EtOH/TISP= 40 y H_2O /TISP=2 y 10, e incorporando distintos tipos de surfactantes (*Tabla 4.2*).

Se prepararon soles de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ con $\text{H}_2\text{O/TISP}=2$ incorporando distintas relaciones molares de $\text{F127/TISP}= 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} y $5 \cdot 10^{-3}$. Los soles resultaron homogéneos y transparentes para todas las relaciones molares excepto para la relación $5 \cdot 10^{-3}$, descartando ésta para ensayos sucesivos. Para incorporar cantidades más altas de surfactante se modificó la cantidad de agua. De esta forma, se prepararon soles con una relación de $\text{F127/TISP}=0,014$ y $\text{H}_2\text{O/TISP}=10$, homogéneos y transparentes.

Para la composición de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-SDS}$, se prepararon soles a distintas relaciones molares $\text{SDS/TISP}=0,025$, $0,05$, $0,1$, $0,2$ y $0,3$, obteniéndose soles estables para todas las relaciones molares iguales o superiores a $0,1$.

Se añadió a la composición de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ el surfactante CTAB, en relaciones molares $\text{CTAB/TISP}= 0,05$, $0,1$, $0,2$ y $0,3$. Para ninguna de las relaciones molares se obtuvieron soles estables, de modo que se descartó la utilización de este surfactante.

Por último, se prepararon soles de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ con Brij56 y Brij58 como surfactantes con relaciones molares surfactante/TISP comprendidas entre $0,06$ y $0,15$ y entre $0,03$ y $0,07$, respectivamente. Los soles con ambos surfactantes resultaron homogéneos, transparentes y con alta estabilidad para todas las relaciones molares.

Una vez seleccionados los soles $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-surfactante}$ estables y homogéneos se cambió el complejante por AcOH (*Tabla 4.2*). Todos los soles de esta composición resultaron homogéneos y transparentes. Para poder incorporar relaciones molares altas, como en el caso de los soles de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$, se prepararon soles de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$ con relación molar $\text{H}_2\text{O/TISP}=10$, y $\text{F127/TISP}= 0,014$ o $\text{Brij58/TISP}= 0,1$, respectivamente. Se obtuvieron soles homogéneos y transparentes en todos los casos.

Viscosidad de los soles

Se han realizado estudios de estabilidad de los soles de la composición $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,07Brij58}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}10^{-3}\text{F127}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,014F127}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,07Brij58}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,014F127}$. La *Tabla 4.9* muestra los resultados de viscosidad en función del tiempo para dichos soles, confirmando la elevada estabilidad reológica en todos los casos, excepto para los soles con relación molar de $\text{F127/TISP}=0,014$ y $\text{H}_2\text{O/TISP}= 10$.

Tabla 4.9 Viscosidad de los soles TiO₂-A y TiO₂-A-surfactante en función del tiempo de envejecimiento.

Composición	Viscosidad (mPa.s) ±0,1							
	Días				Semanas			
	1	2	3	4	1	2	3	4
TiO ₂ -A-AcAc	1,61	1,61	1,62	1,62	1,62	1,64	1,68	1,7
TiO ₂ -A-AcAc-10 ⁻³ F127	1,88	1,89	1,89	1,9	1,91	1,93	1,95	1,98
TiO ₂ -A-AcAc-0,014F127	2,86	4,01	5,85	8,83	-----			
TiO ₂ -A-AcAc-0,07Brij58	1,82	1,83	1,82	1,83	1,83	1,85	1,88	1,91
TiO ₂ -A-AcOH	1,59	1,60	1,60	1,61	1,63	1,65	1,67	1,7
TiO ₂ -A-AcOH-0,07Brij58	1,90	1,92	1,93	1,93	1,95	1,97	2,0	2,2
TiO ₂ -A-AcOH-0,014F127	2,45	3,48	4,81	8,38	-----			

La adición de un surfactante incrementa levemente la viscosidad entre 1,61 y 1,88 mPa.s para los soles TiO₂-A-AcAc y TiO₂-A-AcAc-10⁻³F127, respectivamente. Por otro lado, al aumentar la cantidad de surfactante se reduce la estabilidad de los soles.

En el caso de los soles TiO₂-A-AcOH-0,014F127 y TiO₂-A-AcAc-0,014F127 la viscosidad aumenta considerablemente durante los 3 primeros días tras su preparación, debido al progreso de las reacciones de condensación durante este tiempo, los soles se vuelven inestables y se descomponen, tomando un aspecto blanquecino y turbio.

4.3.4.2. Recubrimientos de TiO₂-A-Surfactante

Se prepararon recubrimientos con los soles de TiO₂-A-AcAc-F127 con relaciones molares F127/TISP= 10⁻⁴; 5*10⁻⁴, 10⁻³ y 0,014, mediante inmersión combinado con el método EISA, a velocidades entre 5 y 60 cm/min sobre sustratos de vidrio y obleas de silicio, y se sinterizaron a 450° C durante 1h. También se depositaron recubrimientos con los soles de TiO₂-A-AcAc-Brij56 y TiO₂-A-AcAc-Brij58 para todas las relaciones molares (Tabla 4.3), y de TiO₂-A-AcAc-SDS con relaciones molares de 0,025 y 0,05, en las mismas condiciones descritas.

Los soles con AcOH como complejante, TiO₂-A-AcOH-0,15Brij56, TiO₂-A-AcOH-0,07Brij58 y TiO₂-A-AcOH-0,05SDS se depositaron recubrimientos en las mismas condiciones descritas.

Los recubrimientos se depositaron a humedad relativa fija del 20% para todas las relaciones molares, excepto para la relación molar 0,014 de F127 y 0,1 de Brij58, que se

depositaron recubrimientos a humedades relativas del 60 y del 20-70% (Tabla 4.3). Se obtuvieron recubrimientos perfectamente homogéneos y transparentes en todos los casos.

4.3.4.3. Caracterización de los recubrimientos TiO_2 -A-Surfactante

Se estudió la eliminación del surfactante y el carácter cristalino de los recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante por FTIR y DRX-Rasante. Se prepararon recubrimientos con los soles estables de TiO_2 -A-surfactante con F127, Brij56 y Brij58 a distintas relaciones molares mediante la técnica de inmersión, a velocidad de extracción de 35 cm/min sobre sustratos de silicio, y se sinterizaron a 450° C durante 1 hora. Los recubrimientos se depositaron a HR del 20%, excepto para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,014F127, TiO_2 -A-AcOH-0,014F127 y TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 que se depositaron a HR del 60 y 20-70%.

La Figura 4.21 a) comparan los espectros de FTIR de los recubrimientos sobre sustratos de silicio del recubrimiento TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 antes del tratamiento térmico así como también los espectros de TISP, Brij58 y EtOH. En la Figura 4.21 b) se muestran los espectros de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58, TiO_2 -A-AcAc-10⁻³F127, TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,15Brij56 despues del tratamiento térmico.

En el espectro FTIR del recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 (Figura 4.21 a)) se asignan los enlaces de los precursores presentes en el recubrimiento antes del tratamiento térmico. En la región en torno a 4000 a 2700 cm^{-1} (señalada en el espectro en color rojo) del recubrimiento antes de la sinterización, se observa una banda a ancha asociada a los grupos hidroxilo y dos bandas a 2930 y 2870 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones simétrica y asimétrica de los enlaces CH_2 del etanol. En el intervalo entre 1700 y 800 cm^{-1} (color azul) se observan dos bandas menos intensa a 1100 y 1040 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de los enlaces C-H del Brij58, y dos bandas a 1450 y 1550 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones simétrica y asimétrica de los enlaces COO del complejo del TISP con el ligando acetato. Por otro lado, las bandas entre 600 y 400 cm^{-1} (color verde) corresponden a los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti del TiO_2 [26].

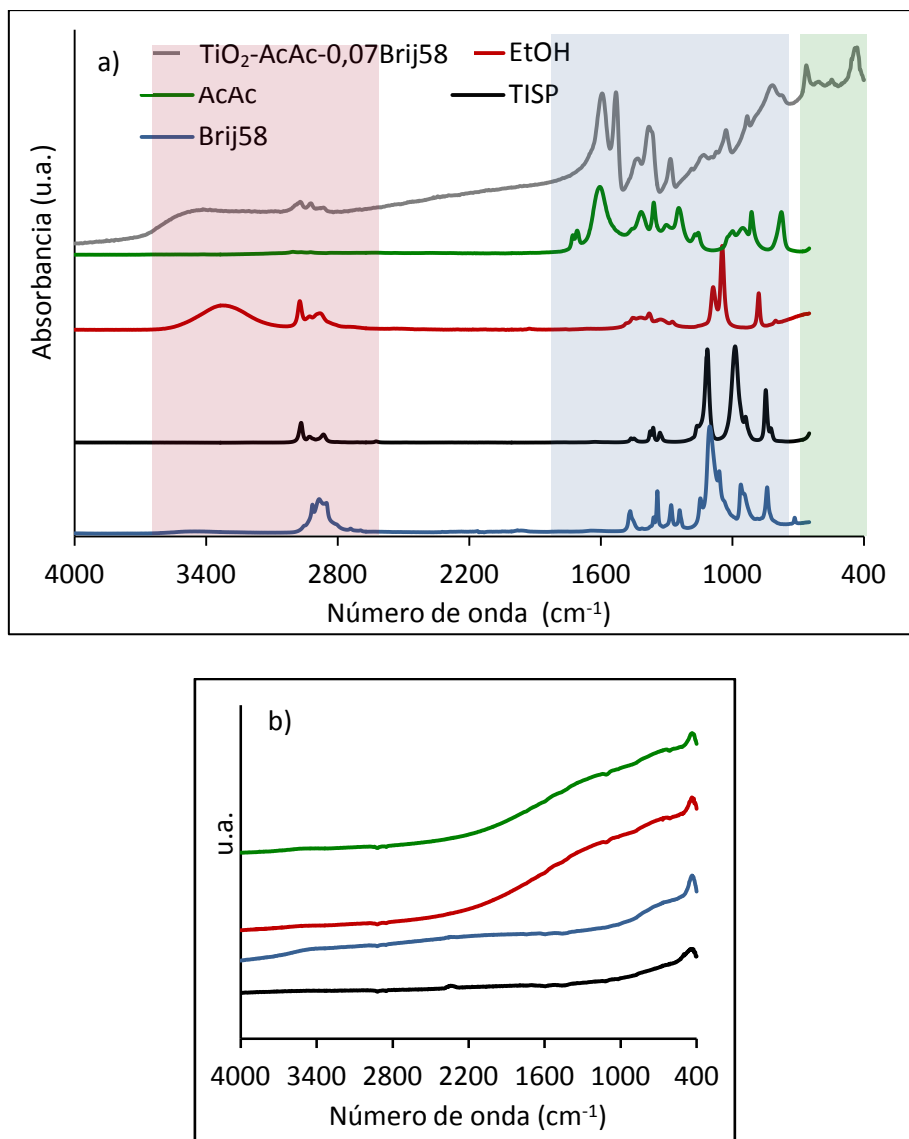


Figura 4.21. FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 antes del tratamiento térmico, así como también los espectros de TISP, Brij58 y EtOH (a) y de los recubrimientos TiO_2 -A-surfactante después del tratamiento (b).

Después del tratamiento térmico los espectros de FTIR de los recubrimientos (Figura 4.21 b)) muestran una única banda a 435 cm^{-1} asignada a la cristalización del TiO_2 en su forma anatasa ^[26]. De esta forma, se confirma la completa eliminación de los compuestos orgánicos tras el tratamiento térmico a 450°C durante 1h, y que esta temperatura es adecuada para obtener el TiO_2 cristalizado en forma de anatasa.

La cristalización del TiO_2 de los recubrimientos TiO_2 -A-surfactante se estudió por DRX-Rasante. La *Figura 4.22* muestra los difractogramas de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58, TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127, TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,15Brij56 tratados a $450^\circ\text{C}/1\text{h}$.

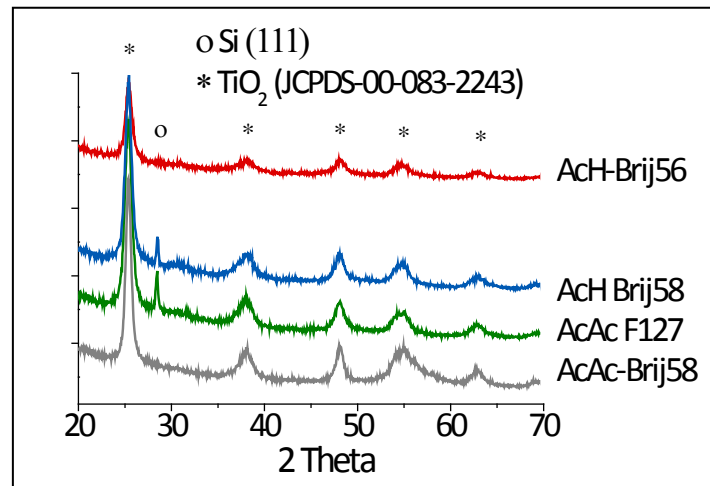


Figura 4.22. DRX a ángulo rasante de los TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58, TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127, TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,15Brij56 tratados a $450^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Para todas las composiciones, se identificó la fase tetragonal de la anatasa (JCPDS-00-083-2243), como única fase de TiO_2 presente en los recubrimientos, no apareciendo ningún pico asociado a la presencia de rutilo.

A partir de los espectros de DRX-Rasante se calculó el tamaño de grano anatasa (D) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.3.3 *Ecuación 4.3*, se seleccionó el pico más intenso a $2\theta_B = 25,2^\circ$ correspondiente al plano (101), y usando el programa Peakfit de ajuste de datos, se determinó la anchura del pico a mitad de la altura. La *Tabla 4.10* muestra la variación del tamaño de cristal de los recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante en función del complejante, surfactantes y HR de deposición.

La incorporación de surfactantes disminuye el tamaño de cristal, obteniendo tamaños de cristal mayores para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc y TiO_2 -A-AcOH frente a los recubrimientos TiO_2 -A-surfactante.

Tabla 4.10 Tamaño de grano de los recubrimientos TiO_2 -A-surfactante.

Composición	HR (%)	D (nm)±(2nm)
TiO_2 -A-AcAc	20%	12
TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127		10
TiO_2 -A-AcAc-0,014F127	60	8
	20-70	
TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58	20%	10
TiO_2 -A-AcOH		12
TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58		11
TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58	60	9
	20-70	
TiO_2 -A-AcOH-0,014F127	60	11
	20-70	

Comparando los recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante, no se observan diferencias significativas en el tamaño de grano en función del tipo de complejante y de surfactante utilizado. Se han obtenido tamaños de cristal de 8 nm para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 frente a los 9 nm obtenidos para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58. Tampoco se observan diferencias en el tamaño de grano dependiendo de la HR de deposición. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Černigoj y col. ^[29] en sus estudios sobre recubrimientos de TiO_2 - anatasa, a partir de TISP y AcOH, incorporando Brij56, Tritón y F127 como surfactantes. En todos los casos, obtienen tamaños de grano comprendidos entre 10 y 15 nm similares a los obtenidos en los recubrimientos TiO_2 -A-surfactante.

Los recubrimientos se caracterizaron por microscopías de barrido de emisión de campo (MEB-EC) y de fuerzas atómicas (MFA). La *Figura 4.23* muestra la micrografía obtenida por microscopía de barrido (a) y de fuerzas atómicas (b) del recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc - 10^{-3} F127 sinterizado a 450° C durante 1 hora.

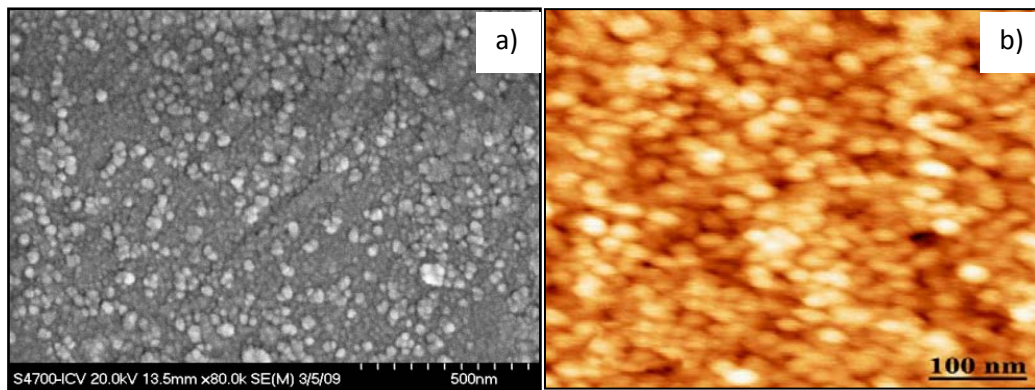


Figura 4.23. Microscopías de barrido (a) de fuerzas atómicas (b), de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-AcAc-}10^{-3}\text{F127}$ sinterizados a $450^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Se observa que los recubrimientos tienen una distribución de tamaño de grano homogénea con valores en torno a 25 nm, que no coincide con los valores obtenidos por DRX-Rasante. Esto se debe a que los que observamos por FE-SEM son aglomerados, unión de 2 o más granos. Sin embargo, mediante DRX-Rasante se obtiene información del tamaño de cristal en el interior del recubrimiento bien cristalizado.

La caracterización textural se evaluó sobre los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-surfactante}$ indicados en la *Tabla 4.3*, preparados por inmersión combinado con el método EISA a velocidad entre 5 y 60 cm/min, sobre portaobjetos de vidrio y sustratos de silicio (111) y se trataron a $450^\circ\text{C}/1\text{h}$. Los recubrimientos se depositaron a humedad relativa del 20%, excepto para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}0,014\text{F127}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-}0,014\text{F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-}0,1\text{Brij58}$, que se depositaron a HR del 60 y 20-70%. Los recubrimientos obtenidos resultaron homogéneos y transparentes, y se ha determinado el espesor y el índice de refracción de los mismos por Elipsometría Espectral.

La *Tabla 4.11* resume los espesores y los índices de refracción de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-surfactante}$ para distintas relaciones molares de surfactante, depositados sobre portaobjetos de vidrio y sustratos de silicio (111), mediante inmersión combinado con el método EISA a distintas HR y sinterizados a $450^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Para ninguna de las composiciones se alcanzó el espesor crítico por lo que los valores indicados en la *Tabla 4.11* corresponden al espesor máximo obtenido a velocidad de extracción de 60cm/min.

Tabla 4.11 Espesor e índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante a velocidad de 60 cm/min.

		SILICIO			VIDRIO			
Surfactante	HR (%)	e _{máximo} (nm) ±0,02	n±0,05	α _{contacto} (°)	e _{máximo} (nm) ±0,02	n±0,02	α _{contacto} (°)	
TiO ₂ -A-AcAc	10 ⁻⁴ F127	20	160	1,86		200	1,75	
	5*10 ⁻⁴ F127		175	1,8		203	1,77	
	10 ⁻³ F127		200	1,78	63	283	1,68	21
	0,014F127	60	266	1,79	72	393	1,69	41
		20-70	275	1,77	68	402	1,67	43
	0.025 SDS	20	64	1,99		70	1,97	
	0.05 SDS		98	1,98		105	1,95	
	0.06 Brij56		133	1,96		152	1,86	
	0.1 Brij56		177	1,90		186	1,77	
	0.15 Brij56		196	1,78		210	1,73	
	0.03 Brij58		183	1,98		244	1,78	
	0.05 Brij58		198	1,91		223	1,72	
0.07 Brij58	205		1,86	68	240	1,70	19	
0.05 SDS	60		1,99		70	1,97		
0.15Brij56	222		1,75		252	1,7		
0.07Brij58	250	1,73	72	280	1,68	23		
TiO ₂ -A-AcOH	0,1Brij58	60	280	1,66		393	1,59	34
		20-70	265	1,68		366	1,59	33
	0,014F127	60	281	1,75		413	1,65	37
		20-70	288	1,75		426	1,65	36

En todos los casos se observa un aumento del espesor y una disminución del índice de refracción con el aumento de la cantidad de surfactante incorporado independientemente del sustrato utilizado, lo cual se asocia con un aumento de la porosidad de los recubrimientos. Los poros permiten relajar las tensiones que se crean durante el secado y la sinterización, aumentando así el espesor de los mismos y evitando la aparición de grietas. Los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-SDS muestran en cambio valores de espesor bajo e índice de refracción alto, cercanos a los obtenidos para los recubrimientos TiO₂-A-AcAc demostrando la ausencia de porosidad y el colapso de la estructura.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-surfactante, utilizando SDS, Brij58 y F127, muestran un comportamiento análogo a los de TiO₂-A-AcAc-surfactante, aunque cabe destacar que los espesores obtenidos para AcOH son más altos y los índices de refracción más bajos, indicando una porosidad mayor.

Todos los recubrimientos de TiO₂-A-surfactante presentan claras diferencias de espesor e índice de refracción dependiendo del sustrato utilizado, vidrio sodocálcico o sustrato de silicio. Se obtienen espesores mayores e índices de refracción menores para los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio, indicando la mayor porosidad de estos recubrimientos. Para explicar el efecto del sustrato se realizaron medidas de ángulo de contacto de algunos de los recubrimientos (*Tabla 4.11*). Los recubrimientos depositados sobre portaobjetos de vidrio muestran valores de ángulo de contacto más bajos (20-40°) que los mismos recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio (60-70°). Uchida y col.^[30] afirman que las diferencias de energía superficial y en consecuencia, la diferente hidrofiliidad e hidrofobicidad de los sustratos afectan a la mojabilidad de los soles y condicionan las propiedades texturales de los recubrimientos.

A partir de los resultados se seleccionaron las composiciones señaladas en negrita en la *Tabla 4.11*, por ser los recubrimientos con espesores más altos e índices de refracción más bajos, asociados con mayor porosidad y una posible mayor superficie específica. Los recubrimientos se depositarán sobre sustratos de vidrio, ya que se obtienen espesores mayores y menores índices de refracción, a velocidad de 35 cm/min seleccionada como valor medio entre 5 y 60 cm/min, en ausencia del espesor crítico.

Se depositaron recubrimientos en multicapa con las composiciones TiO₂-A-surfactante seleccionadas, sobre sustratos de vidrio a velocidad de extracción de 35 cm/min y HR del 20, 60 y 20-70%, y se sinterizaron a 450° C/1h, con un tratamiento de curado entre capa y capa de 350° C durante 1 hora. En la *Tabla 4.12* se muestran los espesores y los índices de refracción de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante depositados con 1, 2 y 3 capas.

Se observa que al aumentar la cantidad de surfactante aumenta el espesor y disminuye el índice de refracción, asociado con el aumento de la porosidad. Además se obtienen espesores más altos para los recubrimientos con AcOH como complejante. Ambos comportamientos son similares a los observados en los recubrimientos con una sola capa *Tabla 4.11*.

Tabla 4.12 Espesor e índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante en multicapas.

Composición	HR _{deposición}	n ^o capas	e(nm)±0,02	n±0,05
TiO ₂ -A-AcAc-10 ⁻³ F127	20	2	300	1,75
TiO ₂ -A-AcAc-0,014F127	20-70		325	1,71
	60		337	1,71
TiO ₂ -A-AcAc-0,07Brij58	20		250	1,78
TiO ₂ -A-AcOH-0,07Brij58	20	2	390	1,77
		3	480	1,79
TiO ₂ -A-AcOH-0,1Brij58	20-70	2	343	1,61
	60		363	1,59
TiO ₂ -A-AcOH-0,014F127	20-70		250	1,79
	60		247	1,74

El posible ordenamiento de la porosidad de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante seleccionados en la *Tabla 4.11* se estudió en función de la cantidad de H₂O y de surfactante y la HR de deposición de los recubrimientos.

Inicialmente se estudiaron los recubrimientos preparados con relación molar de H₂O/ TISP= 2 y menor cantidad de surfactante (*Tabla 4.3*), depositados a velocidad de 35 cm/min y HR del 20% y se caracterizaron por Difracción de Rayos X a ángulo bajo (DRX-ángulo bajo), con un equipo D8 Advance Bruker y siguiendo el proceso explicado en el Capítulo 3 sección 3.4.

No se obtuvo ordenamiento de los poros para ninguno de los recubrimientos preparados con H₂O/ TISP= 2 y menor cantidad de surfactante.

Es necesario el control de los parámetros como cantidad de H₂O y de surfactante y la HR de deposición para obtener recubrimientos mesoestructurados. Por tanto, se prepararon soles variando la relación molar H₂O/ TISP= 10 y aumentando la cantidad de surfactante hasta 0,014 de F127 y 0,1 de Brij58. Además se han preparado recubrimientos variando la HR de deposición, a HR del 60 y 20-70%. y se caracterizaron por DRX- ángulo bajo. La *Figura 4.24* muestra los difractogramas de DRX-ángulo bajo para los recubrimientos

TiO₂-A-AcOH-0,014 F127 depositados a HR del 60% (a) y del 20-70% (b).

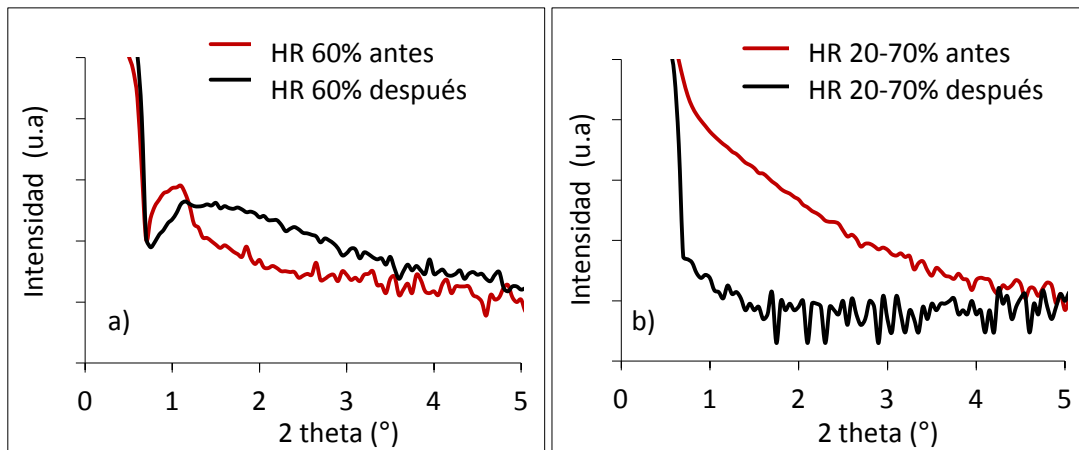


Figura 4.24. Difracción de Rayos X a bajo ángulo de los recubrimientos de de TiO₂-A-AcOH-0,014 F127 depositados a HR del 60% (a) y del 20-70% (b), antes y después del tratamiento térmico.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-0,014 F127 depositados a HR de 60% muestran un pico a bajo ángulo ($2\theta \sim 1,5^\circ$) antes del tratamiento térmico, que indican el ordenamiento de los poros. Tras el tratamiento térmico, los recubrimientos presentan un pico ancho y poco definido. El ensanchamiento del pico se produce por efecto del tratamiento térmico que provoca la deformación de los poros y la pérdida parcial de la mesoestructuración presente en los recubrimientos antes del tratamiento térmico.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-0,014 F127 a HR del 20-70% no muestran ningún pico de difracción antes ni después del tratamiento térmico, por lo que a esta humedad no se alcanzan las condiciones necesarias para el ordenamiento.

Estudios análogos se realizaron para el resto de los recubrimientos de TiO₂-A-surfactante. La Figura 4.25 muestra los difractogramas de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-001Brij58 (a) y TiO₂-A-AcOH-0,014F127 (b), depositados a HR del 60% y del 20-70%, sinterizados a 450° C durante 1 hora.

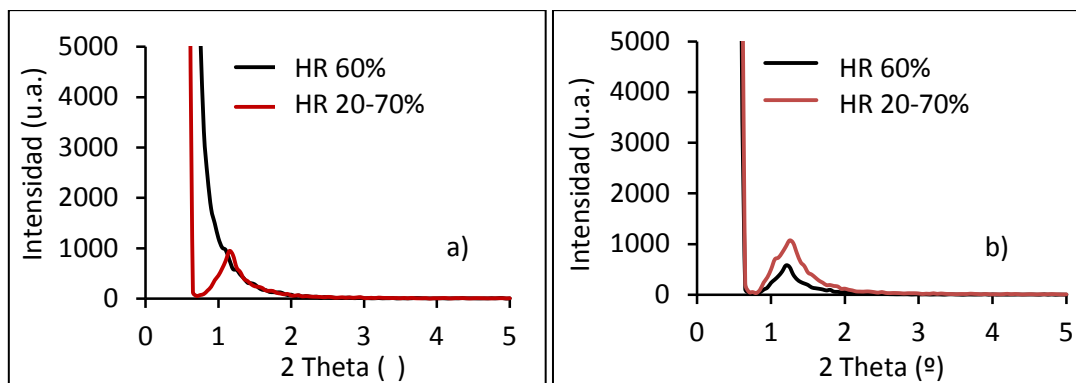


Figura 4.25. DRX-bajo ángulo MET de los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-001Brij58 (a) y TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 (b) depositados a HR del 60% y del 20-70%.

Todos los recubrimientos muestran un pico a bajo ángulo ($2\theta \sim 1,5^\circ$) que indican el ordenamiento de los poros, excepto los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 depositados a HR 60% que no presentan ningún pico y por tanto no están mesoestructurados.

Los resultados de los estudios de DRX-ángulo bajo se confirmaron mediante microscopías Electrónica de Transmisión (MET, Hitachi H-7100, Japón) y Electrónica de Transmisión de alta resolución (MET-AR, JEOL JEM 2100). La Figura 4.26 muestra micrografías electrónicas de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,1 Brij58 (a y b) y TiO_2 -A-AcOH-0,014 F127 (c) a HR 20-70%. Se observa que los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,1 Brij58 muestran una elevada porosidad (Figura 4.26 a)), con un tamaño de poro de 6 nm (Figura 4.26 b)), aunque los poros no se encuentran ordenados.

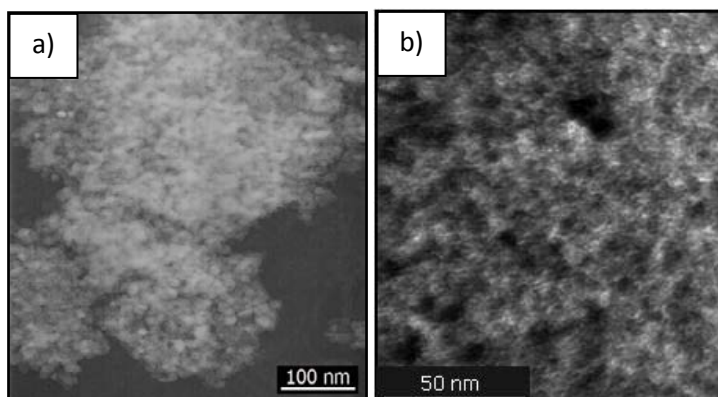


Figura 4.26. Micrografías de MET (a) y MET-AR (b) del recubrimiento de TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 a HR 20-70% y TiO_2 -A-AcOH-0,014 F127 (c) a HR 20-70%

Los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,0014F127 depositados a HR 20-70% muestran estructuras perfectamente ordenadas con una distribución uniforme de los poros

en forma de canales coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX- a ángulo bajo. La *Tabla 4.13* resume el ordenamiento de los poros para los recubrimientos TiO₂-A-surfactante.

Tabla 4.13 Ordenamiento de los poros de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante.

Composición	HR _{deposición}	Ordenamiento
AcAc-10 ⁻³ F127	20	Mesoporoso
AcAc-0,014F127	20-70	Mesoestructurado
	60	
AcAc-Brij58	20	Mesoporoso
AcOH-0,07Brij58		
AcOH-0,1Brij58	20-70	Mesoestructurado
	60	Mesoporoso
AcOH-0,014F127	20-70	
	60	Mesoestructurado

Porosidad de los recubrimientos TiO₂-A-surfactante

Se ha caracterizado la porosidad de los recubrimientos mediante Elipsometría Espectral Porosimétrica (EEP) para determinar el volumen (V_{poro}), distribución de tamaño de poro (Φ_{poro}), superficie específica (S_s) y superficie expuesta (S_{exp}), en función del complejante (AcAc o AcOH), del surfactante (F127 o Brij58) y del número de capas (1, 2 o 3 capas). Se han utilizado los recubrimientos seleccionados en el apartado anterior (*Tabla 4.11*) depositados mediante inmersión a una velocidad de 35 cm/min sobre portaobjetos de vidrio y sinterizados a 450° C/1h.

La *Figura 4.27* describe el comportamiento del espesor y del índice de refracción de recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 a distintas concentraciones 10⁻³ y 0,014 y la HR de deposición de los recubrimientos 20, 60 y 20-70%.

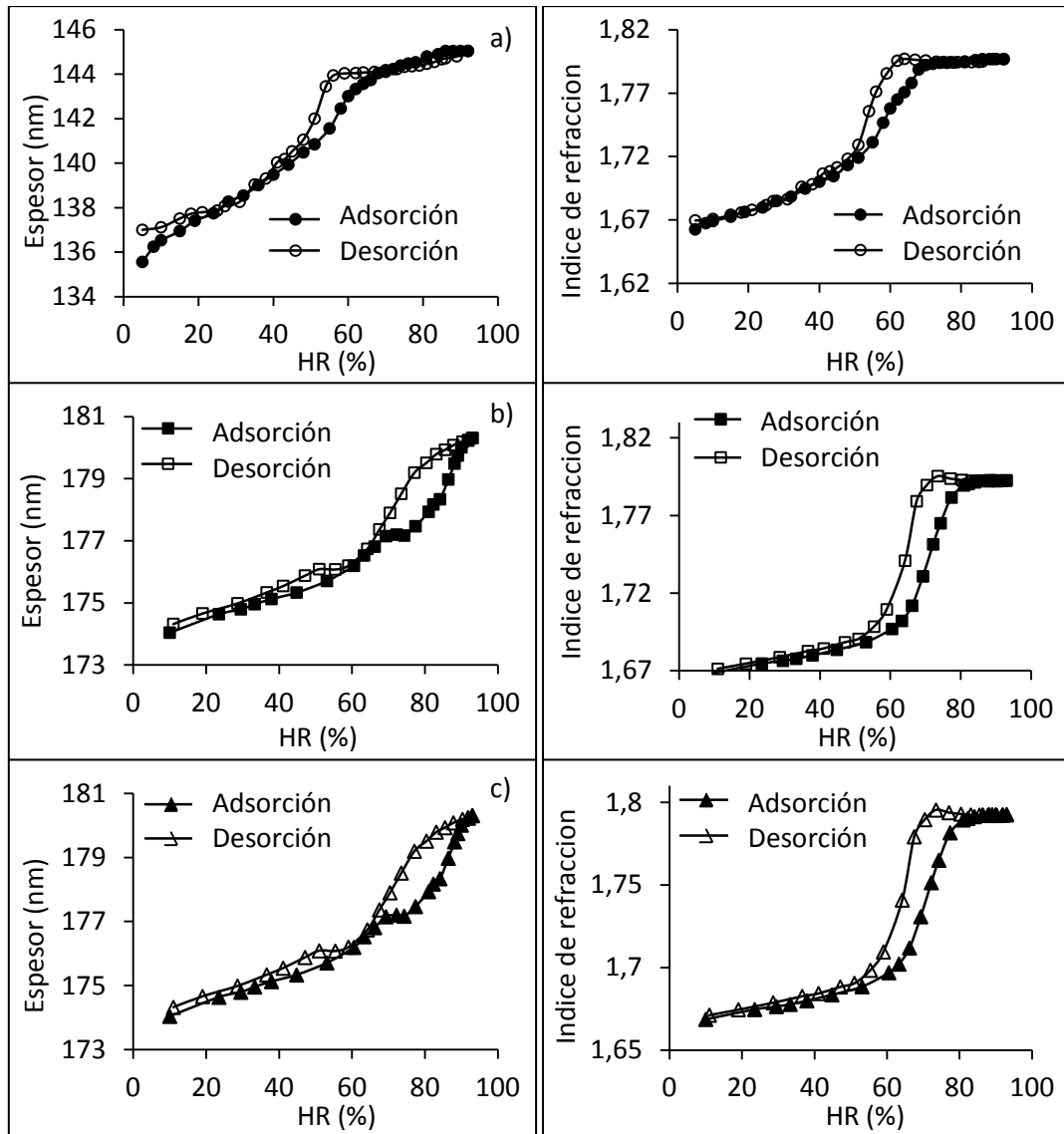


Figura 4.27 Variación del espesor y del índice de refracción en función de la HR de los recubrimientos; a) TiO_2 -A-AcAc- $10^{-3}F127$ a HR 20% y (b) TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 a HR 60 y(c) 20-70%.

En la Figura 4.27 a) se observa que en el recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc- $10^{-3}F127$ a baja HR, el índice de refracción aumenta ligeramente con la HR hasta el 50% donde aumenta bruscamente indicando la condensación capilar del agua dentro de los poros y la contracción de las paredes de los mismos. A partir del 80% los poros se llenan completamente. En las Figuras 4.26 b y c) los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 depositados a HR 60 (b) y 20-70% (c) el comportamiento es análogo pero el cambio brusco del índice de refracción se produce a humedades relativas mayores, en torno al 65%,

indicando que se necesita más cantidad de agua para llenar los poros, y por tanto, asociado con un tamaño de poro mayor. En todos los casos a HR alta, a partir de 70-80% el índice de refracción se mantiene constante indicando que los poros se han llenado completamente de agua. Durante la desorción se observa un proceso reversible ya que se alcanza el valor del espesor e índice de refracción inicial.

El espesor aumenta linealmente con HR hasta el 50-65%, donde se produce un aumento brusco del mismo, un comportamiento contrario al observado por otros autores en estudios de EEP de recubrimientos mesoporos de TiO_2 . C. Boissiere y col. ^[31] observa para recubrimientos mesoporos y ordenados que a bajas HR, el espesor se mantiene prácticamente constante y al aumentar la HR, en torno al 60%, se produce una disminución del espesor. Este comportamiento diferente del espesor puede deberse a diferencias en el tamaño y la geometría de los poros y a la tensión superficial en el interior de los mismos.

A partir de los datos de índice de refracción y espesor en función de la HR se obtienen las isothermas de adsorción-desorción $V_{\text{agua}}/V_{\text{capa}}$, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de los recubrimientos. La *Figura 4.28* muestra las isothermas de adsorción-desorción (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de los recubrimientos de TiO_2 -A-F127 en función de la concentración de surfactante.

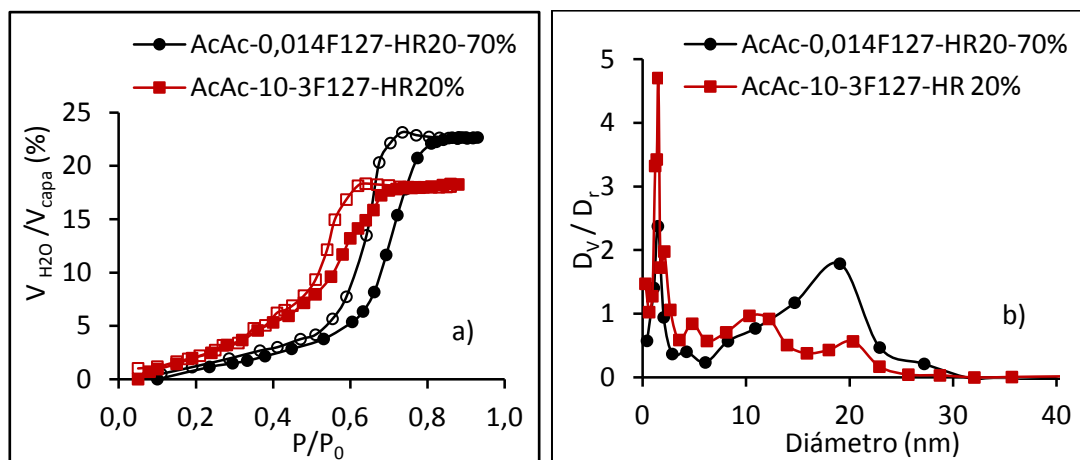


Figura 4.28 a) Isothermas de adsorción-desorción en función de P/P_0 y b) distribución de tamaño de poro de los recubrimientos TiO_2 -A-F127 en función de la cantidad de surfactante.

A partir de estos datos se obtienen las isothermas de adsorción-desorción que muestran un comportamiento típico de recubrimientos con mesoporos. A bajas presiones parciales, se observa un aumento lineal y suave del volumen de agua adsorbido por

volumen total de recubrimiento (V_{H_2O}/V_{capa}), hasta alcanzar un valor de P/P_0 a partir del cual el V_{H_2O}/V_{capa} aumenta bruscamente asociado con el comienzo del llenado de los poros, hasta un valor máximo de P/P_0 , a partir del cual el volumen se estabiliza y permanece constante, indicando el llenado total de los poros con vapor de agua. En el proceso de desorción, se observa una pequeña histéresis, típica de los recubrimientos con distribuciones de poro en el rango de los mesoporos. Comparando las isothermas de los recubrimientos preparados con distintas concentraciones de F127 se observa que el volumen de poro aumenta con la cantidad de surfactante, pasando de 17 a 23% para cantidades de F127 de 10^{-3} y 0,014, respectivamente. Por otro lado, al aumentar la cantidad de surfactante el cambio de pendiente de P/P_0 tiene lugar a valores más altos indicando que el tamaño de poro también aumenta. En la *Figura 4.28 b)* se observa que el recubrimiento con menor cantidad de surfactante, 10^{-3} de F127, muestra una distribución de tamaño de poro con tres tamaños de poro en torno a 1,5, 10 y 21 nm. El aumento en la cantidad de surfactante a 0,014 de F127 produce un aumento del tamaño de poro hasta 20 nm.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la HR de deposición de los recubrimientos. La *Figura 4.29* muestra la variación del espesor y del índice de refracción de los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-0,014F127 a HR 60% y HR 20-70%.

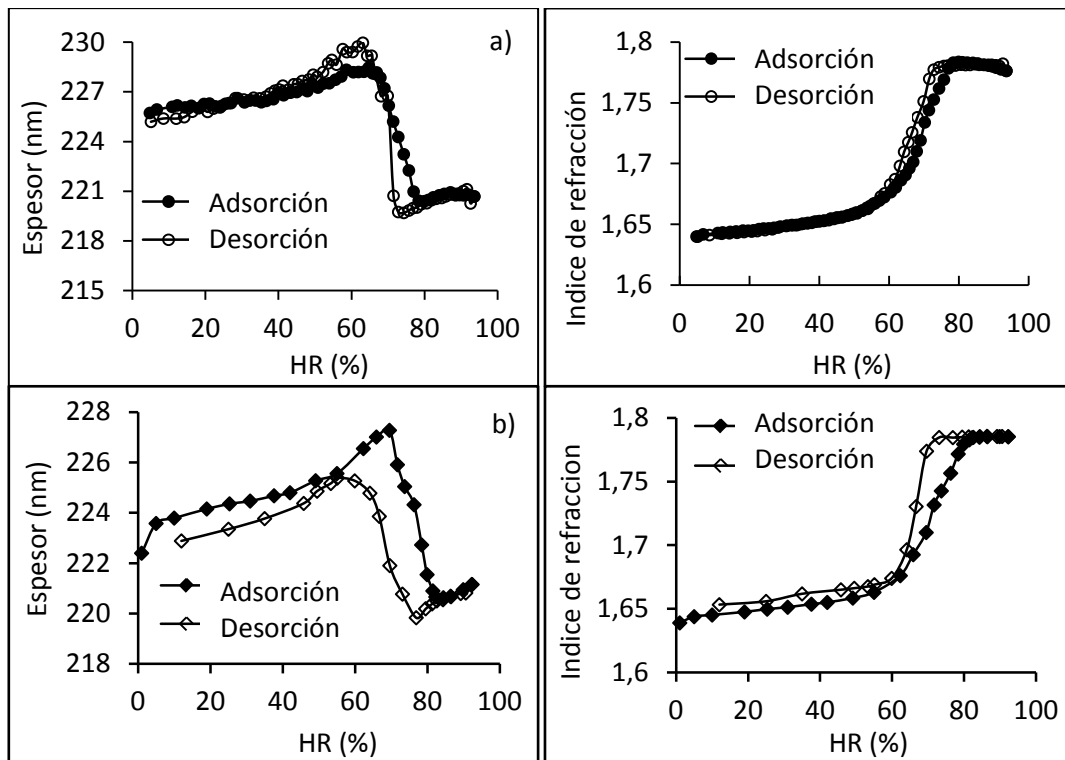


Figura 4.29 Variación del espesor y del índice de refracción en función de la HR para los recubrimientos: $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,014F127}$ a HR 60 (a) y 20-70% (b).

Estos recubrimientos presentan un comportamiento típico del espesor y del índice de refracción. A bajas HR, tanto el espesor como el índice de refracción se mantienen prácticamente constantes con el aumento de la HR, indicando el llenado progresivo de los poros con el vapor de agua. En torno al 70% de HR, se produce un aumento brusco del índice de refracción y una disminución del espesor, producida por la condensación capilar del agua dentro de los poros y la contracción de las paredes de los mismos. A partir del 80%, el índice de refracción no varía significativamente indicando que los poros se han llenado completamente de agua y el espesor aumenta ligeramente.

La influencia de la HR de deposición en la porosidad de los recubrimientos se observa en la histéresis que se forma en el proceso de adsorción-desorción, siendo mucho más marcado en el caso de los recubrimientos depositados a HR 20-70%. La presencia de histéresis y su forma están estrechamente relacionadas con la geometría y el tamaño de los poros.

La Figura 4.30 muestra las isotermas de adsorción-desorción (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,014F127 a HR 60 y 20-70%.

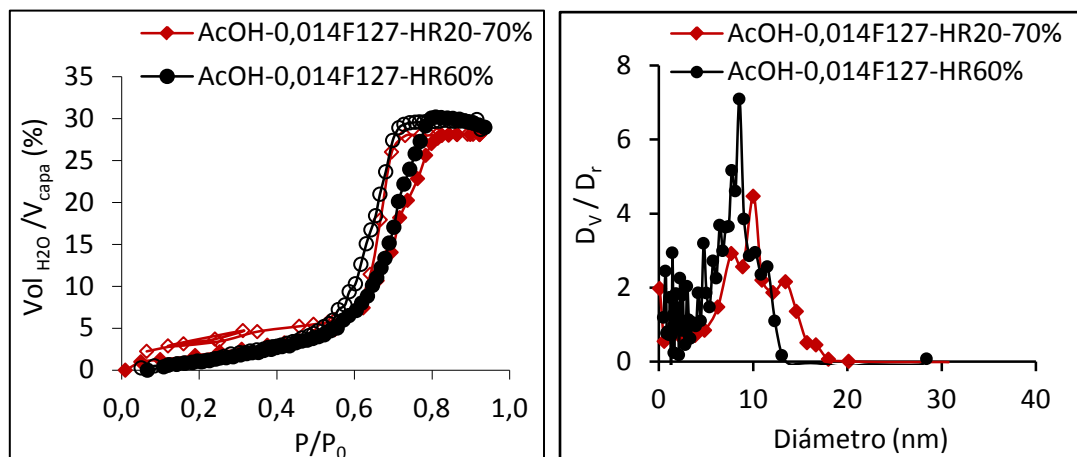


Figura 4.30 a) Isotermas de adsorción-desorción en función de P/P_0 y b) distribución de tamaño de poro de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,014F127 a HR 60 y 20-70%.

En la Figura 4.30 a) se observan isotermas típicas de recubrimientos con mesoporos, observándose volúmenes de poro similares para ambas HR de deposición. El cambio de pendiente tiene lugar a valores cercanos de P/P_0 , por lo que la HR tampoco afecta al tamaño de poro. Se observan diferencias en la forma de la histéresis asociado con diferencias en la geometría y la uniformidad de los poros. En la Figura 4.30 b) se confirma que el tamaño de poro no varía con la HR, obteniendo valores en torno a 10 nm.

Por otro lado, es posible analizar el efecto del complejante en las propiedades texturales de los recubrimientos, comparando los resultados de espesor e índice de refracción para los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 (Figura 4.27 c)) y TiO_2 -A-AcOH-0,014F127, a HR 20-70%(Figura 4.29 b)). Se observan diferencias en el comportamiento del espesor frente a la HR y en la curva de histéresis que se forma en el proceso de adsorción-desorción. El espesor de los recubrimientos con AcOH muestra un comportamiento típico coincidiendo con el observado por otros autores mientras que la variación del espesor del recubrimiento con AcAc aumenta linealmente con HR.

La histéresis que se forma en el proceso de adsorción-desorción muestra una forma triangular para los recubrimientos con AcOH, mientras que para los recubrimientos con AcAc la adsorción y la desorción son perfectamente paralelas. Las diferencias que se

observan están asociadas con el diferente tamaño y geometría de los poros en función del tipo de complejante.

Las isothermas de adsorción-desorción de estos recubrimientos (Figura 4.31) muestran comportamientos típicos de recubrimientos mesoporosos, observando que los recubrimientos con AcOH muestran volúmenes de poro más altos, en torno a 29%, frente a los recubrimientos con AcAc, en torno a 23%.

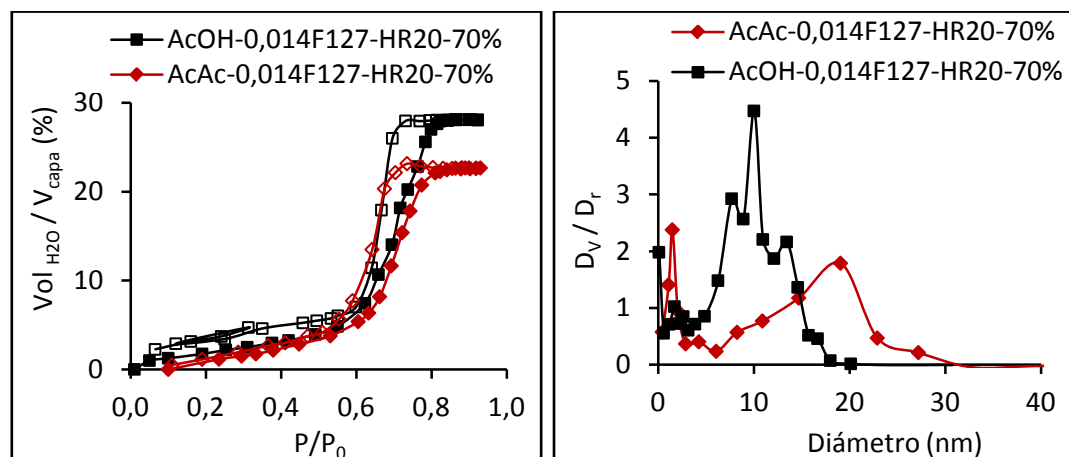


Figura 4.31 a) Isothermas de adsorción-desorción en función de P/P_0 y b) distribución de tamaño de poro de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,014F127 y TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 a HR 20-70%.

En la Figura 4.31 b)) se observa que el tamaño de poro varía con el complejante obteniendo tamaños de poro mayores en torno a 20 nm para los recubrimientos con AcAc frente a los 10 nm para los recubrimientos con AcOH.

Por otro lado, se estudió el efecto de la masa y para ello se prepararon recubrimientos con 1 y 2 capas de TiO_2 -A-Brij58. Para el ajuste de estos recubrimientos de TiO_2 en multicapa se ha seguido el trabajo de M. C. Fuertes y col. [32] donde estudian la accesibilidad del agua mediante estudios de EEP simulando diferentes estructuras en multicapas de recubrimientos de SiO_2/TiO_2 . La Figura 4.32 muestra la variación del espesor y del índice de refracción en TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 depositados a HR 20-70%, en función del número de capas depositadas (masa depositada).

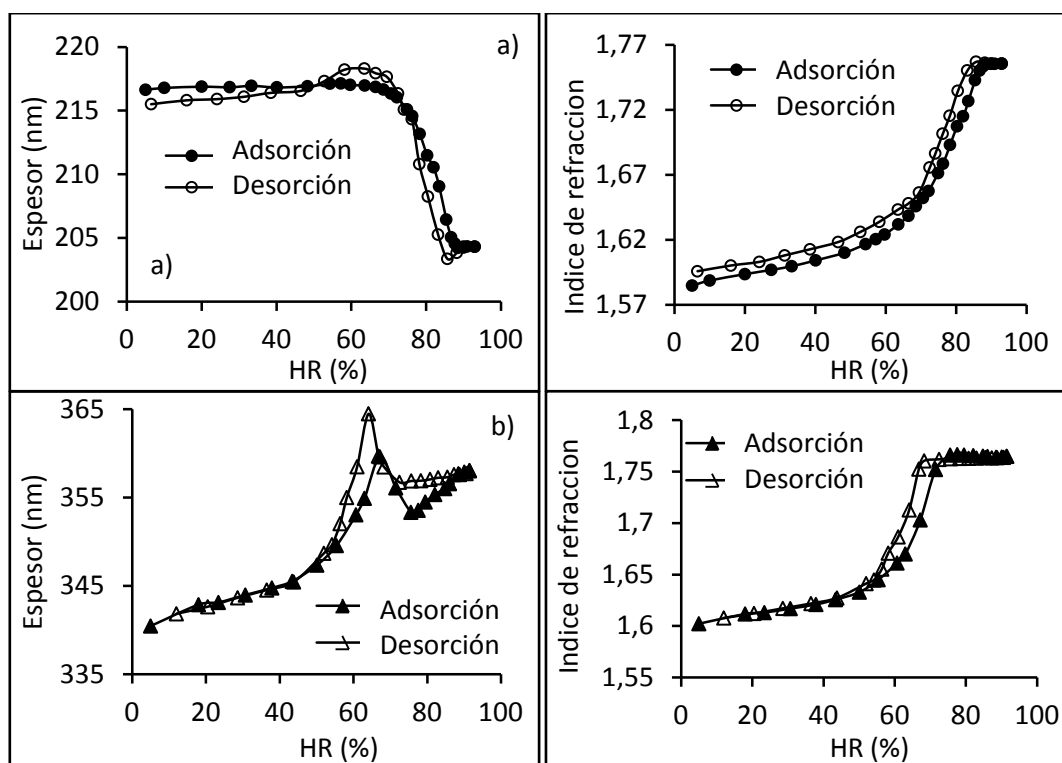


Figura 4.32 Variación del espesor y del índice de refracción de los recubrimientos; TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 a 20-70% con 1 (a) y 2 (b) capas depositadas.

Los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 presentan un comportamiento típico del índice de refracción. La única diferencia a destacar es que la HR a la que ocurre el aumento brusco del índice es 65% o 55% para los recubrimientos con 1 y 2 capas, respectivamente. Este comportamiento indica que la condensación capilar tiene lugar a HR más bajas, con el apilamiento de capas asociado con un tamaño de poro más pequeño.

Por otro lado, se observan diferencias en el comportamiento del espesor en función de la HR. Los recubrimientos con 1 capa muestra un comportamiento típico coincidiendo con el observado por otros autores mientras que la variación del espesor del recubrimiento con 2 capas aumenta linealmente con HR.

La Figura 4.33 muestra las isoterma de adsorción-desorción (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de los recubrimientos con 1 y 2 capas, observando en ambos casos un comportamiento típico de recubrimientos mesoporosos con un volumen de poro que

disminuye al aumentar el número de capas, de 39 y 33%, asociado con la acumulación de tratamientos térmicos que produce la disminución de la porosidad de los recubrimientos.

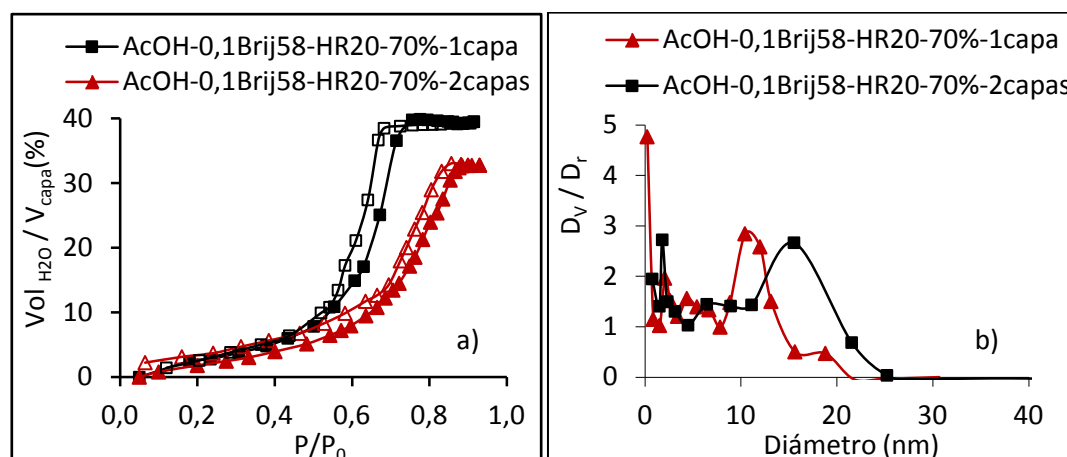


Figura 4.33 a) Isotermas de adsorción-desorción en función de P/P_0 y b) distribución de tamaño de poro de los recubrimientos de $TiO_2-A-AcOH-0,1Brij58$ a 20-70% con 1 (a) y 2 (b) capas depositadas.

En la Figura 4.33 b) se observa que el tamaño de poro se ve afectado por el apilamiento de las capas, obteniendo tamaños de 15 y 9,7 nm, para 1 y 2 capas, respectivamente. Esta disminución está asociada a la acumulación de tratamientos térmicos que provoca el colapso parcial de la porosidad.

Este comportamiento se observa en todas las composiciones de TiO_2-A -surfactante, excepto para los recubrimientos de $TiO_2-A-AcAc-0,07Brij58$, donde el tamaño de poro aumenta en función del número de capas. Se considera que en determinadas ocasiones durante el tratamiento térmico se produce la ruptura de la pared entre poros, uniéndose dos poros contiguos y por tanto, aumentando el tamaño de poro.

Por último, se analiza el efecto del surfactante en las propiedades texturales de los recubrimientos, comparando la variación del espesor e índice de refracción para los recubrimientos $TiO_2-A-AcOH-0,014F127$ (Figura 4.29 b)) y $TiO_2-A-AcOH-0,1Brij58$, a HR 20-70%(Figura 4.32 a)). Ambos recubrimientos presentan un comportamiento típico del espesor y del índice de refracción. La influencia del surfactante en la porosidad de los recubrimientos se observa en las isotermas de adsorción-desorción de los recubrimientos (Figura 4.34).

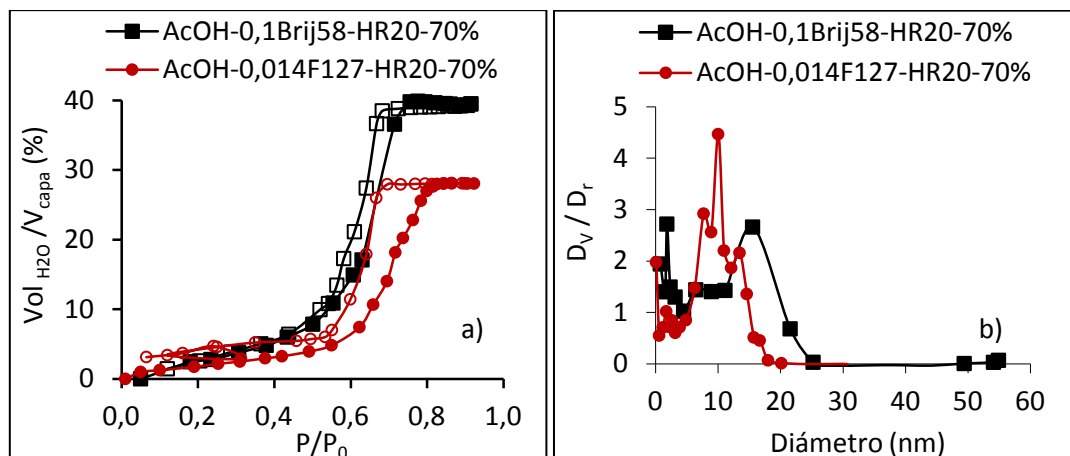


Figura 4.34 a) Isothermas de adsorción-desorción en función de P/P_0 y b) distribución de tamaño de poro de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,014F127 a 20-70%.

Los recubrimientos con Brij58 presentan un volumen de poro de 39% y un tamaño de poro de 15 nm, superiores al del recubrimiento con F127 que tiene un volumen de poro de 29% y un tamaño de poro de 10 nm.

Por último, siguiendo el procedimiento descrito en Capítulo 3, sección 3.8.2.3, se calculó la superficie específica y expuesta para todos los recubrimientos. La Tabla 4.14 resume las propiedades texturales para los recubrimientos determinadas mediante los estudios de elipsometría; espesor (e), índice de refracción (n), volumen de poro (V_{poro}), tamaño de poro (d_{poro}), superficie específica (S_s) y superficie expuesta (S_{exp}).

Tabla 4.14 Número de capas, espesor (e), índice de refracción (n), densidad (ρ) volumen de poro (V_{poro}), tamaño de poro (Φ_{poro}), superficie específica (S_s) y expuesta (S_{exp}) de recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante.

Composición	HR _{deposición}	nºcapas	e(nm)±0,02	n±0,05	$\alpha_{contacto}$	$\rho(g/cm^3)$	V_{poro}	Φ_{poro}	$S_s(m^2/cm^3)$	$S_s(m^2/g)$	$S_{exp}(cm^2)$
AcAc-10 ⁻³ F127	20	1	140	1,68	11	2,56	21	1,5/10/21	99	28	13
		2	300	1,75	43	2,58	20	3/12	55	21	20
AcAc-0,014F127	20-70	1	175	1,67	33	2,58	23	20	26	10	6
		2	325	1,71	33	2,67	28	6,2	119	45	48
	60	1	166	1,69	41	2,63	23	18	23	9	5
		2	337	1,71	39	2,69	28	6,2	123	46	52
AcAc-0,07Brij58	20	1	130	1,7	39	2,56	19	3,5	118	68	23
2		250	1,78	18	2,87	18	6,5	64	22	20	
AcOH-0,07Brij58		1	160	1,73	33	2,73	34	3,1	134	60	25
		2	390	1,77	27	2,86	32	3	204	68	97
AcOH-0,1Brij58	20-70	1	216	1,59	24	2,32	39	15	53	23	15
		2	343	1,61	27	2,38	33	9,7	94	40	40
	60	1	180	1,59	43	2,31	32	10	72	31	16
		2	363	1,59	38	2,32	39	10	90	38	41
AcOH-0,014F127	20-70	1	226	1,65	46	2,48	29	10	86	35	20
		2	250	1,79	27	2,9	28	6,8	95	33	31
	60	1	225	1,65	47	2,49	28	10	71	28	20
		2	247	1,74	23	2,76	28	10	57	21	18

En la *Tabla 4.14* se observa que los recubrimientos muestran Φ_{poro} entre 2,5 y 20 nm, S_s entre 23 y 204 m^2/cm^3 y S_{exp} entre 6 y 110 cm^2 en función del tipo y la cantidad de surfactante, el tipo de complejante, la HR de deposición y el número de capas depositadas. Además, se observa que el comportamiento de la S_s está estrechamente relacionado con el tamaño de poro de los recubrimientos, en todos los casos.

Comparando los resultados obtenidos en la *Tabla 4.14* con los resultados obtenidos por otros autores, se obtienen valores de Φ_{poro} y S_s comparables. Bosc^[33] y Gan^[34-35] en sus estudios sobre recubrimientos de TiO_2 a partir de TISP y F127 con espesores entre 100 y 300 nm obtienen S_s entre 30 y 180 m^2/cm^3 asociadas con tamaños de poro entre 4 y 10 nm, en función de la cantidad de F127 y la temperatura de sinterización. Rouessac^[36] y Kim^[37] realizan estudios análogos de estos recubrimientos obteniendo tamaños de poro de 4 y 7 nm. En la *Tabla 4.14* se observa que los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127 con espesor de 300 nm, muestra una distribución de tamaño de poro bimodal con tamaños de 3 y 12 nm asociada con una S_s de 55 m^2g^{-1} . Los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 depositados a HR de 60 y 20-70%, y espesores den torno a 330 nm, muestran Φ_{poro} de 6,2 nm y una S_s de 120 m^2cm^3 . El aumento en la cantidad de surfactante aumenta el volumen y el tamaño de poro de los recubrimientos, y por tanto disminuye la S_s y S_{exp} . Los valores de S_s y S_{exp} más altos se obtienen para los recubrimientos con menor cantidad de surfactante, de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 y de TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127. Además, la S_s y S_{exp} también varía en función del tipo de complejante para los recubrimientos de TiO_2 -A-F127 y de TiO_2 -A-Brij58. Los recubrimientos con AcOH muestran volúmenes de poro más altos y tamaños de poro menores que los recubrimientos con AcAc y por tanto se obtienen S_s y S_{exp} mayores (*Tabla 4.14*).

En cuanto a la influencia de la masa depositada, se observa que el apilamiento de los capas disminuye el volumen y aumenta el tamaño de poro, aumentando por tanto la S_s y S_{exp} de los recubrimientos. Este comportamiento está asociado a la acumulación de tratamientos térmicos y se observa en todas las composiciones estudiadas en la *Tabla 4.14*, excepto para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58, donde la S_s disminuye al depositar una segunda capa, debido a que el tamaño de poro aumenta.

Por último, se observa que la HR de deposición no afecta ni a la S_s y ni a la S_{exp} de los recubrimientos, ya que la HR de deposición no varía el espesor, ni el volumen, ni el tamaño de poro de los recubrimientos (*Tabla 4.14*).

Como conclusión, podemos afirmar que las propiedades texturales de los recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante como espesor, índice de refracción, volumen y tamaño de poro y S_s y S_{exp} , depende del tipo y la concentración de surfactante, del complejante, y de la cantidad de masa depositada. Sin embargo, la HR de deposición no afecta a las propiedades texturales de los recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante. En la *Tabla 4.14* se observan S_s y S_{exp} máximas para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58, asociado con tamaños de poro pequeños más pequeños, espesores y volúmenes de poro más elevados e índices de refracción más bajos frente al resto de composiciones estudiadas.

Actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 -A-surfactante ha sido evaluada en medio acuoso y gaseoso:

- Medio Acuoso, través de la degradación de Naranja de Metilo (NM).
- Fase gaseosa, mediante descomposición de Tricloroetileno (TCE) y Ácido sulfhídrico (H_2S).

La caracterización fotocatalítica se realizó sobre los recubrimientos detallados en la *Tabla 4.14*. Los parámetros estudiados fueron; tipo de complejante y surfactante, concentración de surfactante, superficie específica y la cantidad de masa depositada.

Descomposición de Naranja de Metilo (NM)

La actividad fotocatalítica en medio acuoso se ha evaluado a partir de la degradación del naranja de metilo (NM) por radiación UV en función del tiempo de irradiación. En los ensayos de NM se ha evaluado la eficiencia fotocatalítica en función del tipo de complejante, de surfactante, número de capas, concentración de surfactante y HR de deposición de los recubrimientos (*Tabla 4.14*).

Las condiciones para los estudios mediante degradación de NM se establecieron a partir de la curva de calibración del NM, obteniendo el valor de la absorbancia en el

máximo de la banda a 508 nm para un rango de concentraciones, entre 1 y 10 mg/L de NM en solución acuosa.

La *Figura 4.35* muestra la curva de calibración de NM que relaciona linealmente la concentración de NM con la absorbancia, según la Ley de Lambert-Beer obteniendo el coeficiente de extinción del NM.

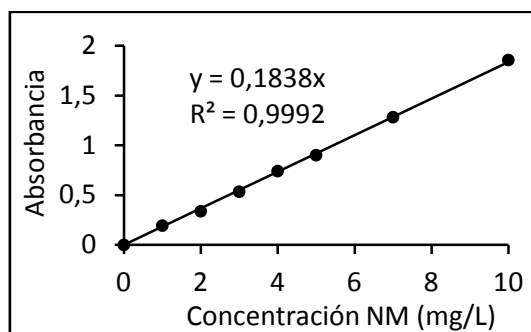


Figura 4.35 Curva de calibración de NM.

Para los primeros ensayos de degradación se seleccionó la concentración inicial de NM de 7 mg/L, asociados a valores de absorbancia en torno a 1,2 y tiempos de irradiación de 20 horas.

Se realizaron ensayos preliminares para comprobar si la degradación del NM se debía al fotocatalizador o a fenómenos de adsorción o fotólisis.

- **Adsorción**, medida de la degradación de NM en función del tiempo, con muestras y sin radiación UV, con el fin de descartar fenómenos de adsorción, asociados a la utilización de materiales con una alta porosidad.
- **Fotólisis**, medida de la degradación de la solución de NM con el tiempo bajo radiación UV y sin muestras, con el fin de comprobar que la irradiación UV por si sola no degrada el NM.

La *Figura 4.36* muestra los ensayos de adsorción y fotólisis realizados para la concentración de 7 mg/L de NM a pH= 2 utilizando los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-0,07Brij58 depositados a HR 20%, con una superficie de TiO₂ de 25 cm². Se observa que no hay degradación de NM en ninguno de los casos, descartándose los fenómenos de adsorción o fotólisis durante el estudio fotocatalítico.

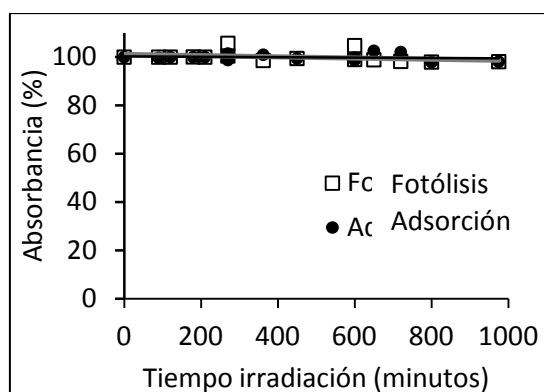


Figura 4.36. Degradación de NM por fenómenos de adsorción y fotólisis.

El primer parámetro evaluado en la degradación de NM fue el tipo de surfactante. La Figura 4.37 muestra la degradación de NM para los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}10^{-3}\text{F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}0,07\text{Brij58}$, depositados a HR del 20%, con espesores de 130 nm y 140 nm, respectivamente.

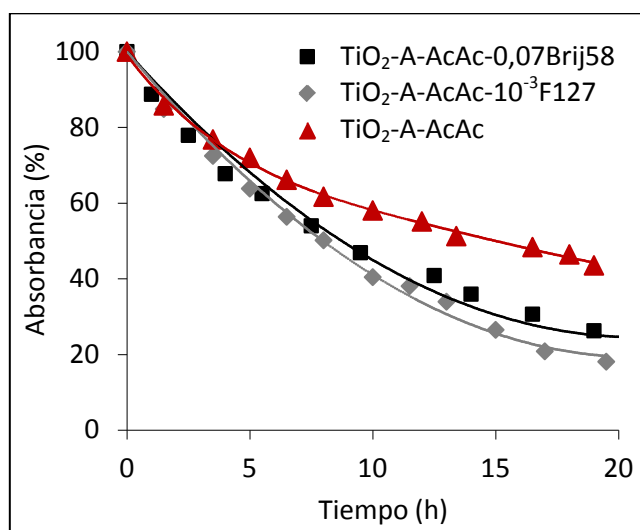


Figura 4.37. Degradación de NM para los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}10^{-3}\text{F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}0,07\text{Brij58}$.

La absorbancia disminuye con el tiempo de irradiación, aunque esta disminución está claramente influida por el tipo de surfactante.

La adición de agentes generadores de porosidad y su eliminación durante el tratamiento térmico aumentan la actividad fotocatalítica ya que conducen a recubrimientos con una estructura porosa y elevada superficie específica, aumentando la transferencia

interna de masa del contaminante en los sitios activos del semiconductor ^[23] y favoreciendo así la fotocatalisis. Se observan velocidades de degradación de NM mayores para el recubrimiento TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 ($S_s = 118 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, $\rho_{\text{poro}} = 3,5 \text{ nm}$) frente al recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127 ($S_s = 99 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, $\rho_{\text{poro}} = 1,5$ y 15 nm). La máxima degradación de NM del recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 se asocia con una mayor S_s y un tamaño de poro más uniforme y homogéneo ^[23] (Figura 4.37). X. Lu y col. ^[38] afirman que controlando la porosidad de los recubrimientos, altos volúmenes de poro y tamaño de poro pequeño y homogéneo, se obtienen S_s altas, y por tanto, eficiencias del proceso fotocatalítico mayores.

Por otro lado, se estudió la influencia del tipo de complejante utilizando los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 ($S_s = 118 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y $\rho_{\text{poro}} = 3,5 \text{ nm}$) y TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 ($S_s = 134 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y $\rho_{\text{poro}} = 3 \text{ nm}$), con espesores en torno a 150 nm (Figura 4.38).

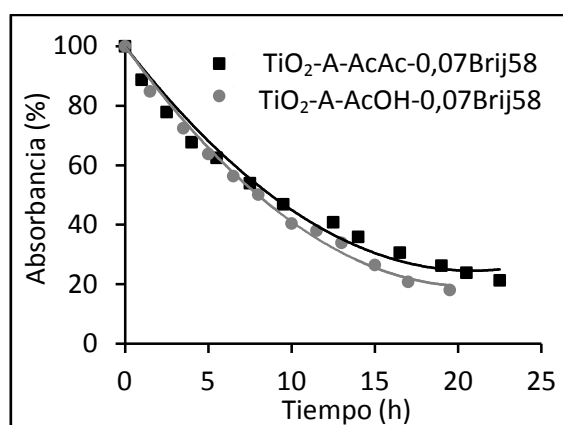


Figura 4.38. Degradación de NM de los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58.

En ambas muestras se observan velocidades rápidas de degradación de NM aunque la eficiencia fotocatalítica es ligeramente mayor para los recubrimientos con AcOH como complejante. Los recubrimientos con AcOH muestran ρ_{poro} ligeramente más pequeños (3 nm) asociados a S_s mayores ($134 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) que los recubrimientos con AcAc ($3,5 \text{ nm}$ y $118 \text{ m}^2/\text{cm}^3$). Chen ^[39-40] y Choi ^[41-42], estudian la influencia de la S_s en la degradación de azul de metileno de recubrimientos porosos de TiO_2 , afirmando que el aumento de la S_s asociado con espesores elevados y tamaños de poro pequeños aumenta la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos.

Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,07Brij58}$ se seleccionaron para estudiar la influencia de la cantidad de masa con espesores de 160, 390 y 480 nm (Figura 4.39).

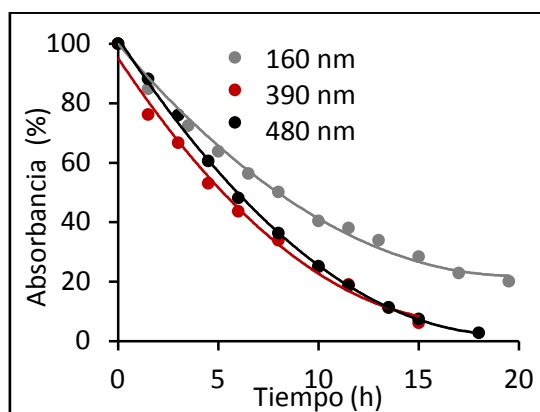


Figura 4.39. Degradación de NM de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,07Brij58}$ con 160, 390 y 480 nm.

En este caso, se observa un aumento brusco de la velocidad de degradación al aumentar el espesor de los recubrimientos de 160 a 390 nm (de 1 a 2 capas). Sin embargo, el comportamiento fotocatalítico no mejora cuando se aumenta el espesor de 390 a 470 nm (de 2 a 3 capas). Este comportamiento se debe al efecto de los tratamientos térmicos sucesivos. La S_s aumenta con el espesor hasta 390 nm, y a partir de este valor disminuye. Se confirma así que el espesor óptimo para obtener eficiencias fotocatalíticas máximas es de 390 nm (2 capas).

Estos resultados coinciden con diversos estudios de Mu y col. ^[43] sobre la degradación de ciclohexano de recubrimientos de TiO_2 a partir de polvos. Estos autores muestran que la actividad fotocatalítica aumenta con la cantidad de masa depositada hasta alcanzar un máximo de conversión a partir del cual el aumento de la masa no mejora la actividad de los recubrimientos. Por otro lado, Kalousek y col. ^[44] estudian la influencia del espesor en la actividad fotocatalítica, a partir de recubrimientos mesoporosos de TiO_2 en multicapas preparados por inmersión, a partir de TBOT y P123. Estos autores obtienen eficiencias fotocatalíticas máximas, mediante oxidación de NO para los recubrimientos depositados con 2 capas y un espesor aproximado de 400 nm; a partir de este valor, el aumento del espesor no varía la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos. J. Mu y col. ^[21] realizan estudios análogos y argumentando que el aumento del espesor de recubrimientos en multicapa de TiO_2 aumenta la degradación de NM, obteniendo

eficiencias máximas para espesores entorno a 400 nm (5 capas). Por encima de este espesor, la acumulación de tratamientos térmicos disminuye la S_s de los recubrimientos y por tanto su actividad fotocatalítica. Todos estos estudios están en concordancia los resultados obtenidos (Figura 4.39).

Los estudios de fotocátalisis realizados a concentración de NM de 7 mg/L necesitan tiempos de irradiación de 20 horas para descomponer al menos el 50% de la concentración inicial de NM. Para reducir el tiempo de ensayo y ajustarlo a 3 horas, se bajó la concentración de NM a 3 mg/L (Figura 4.40 a) y se aumentó la superficie de TiO_2 , de 25 a 50 cm^2 (Figura 4.40 b)).

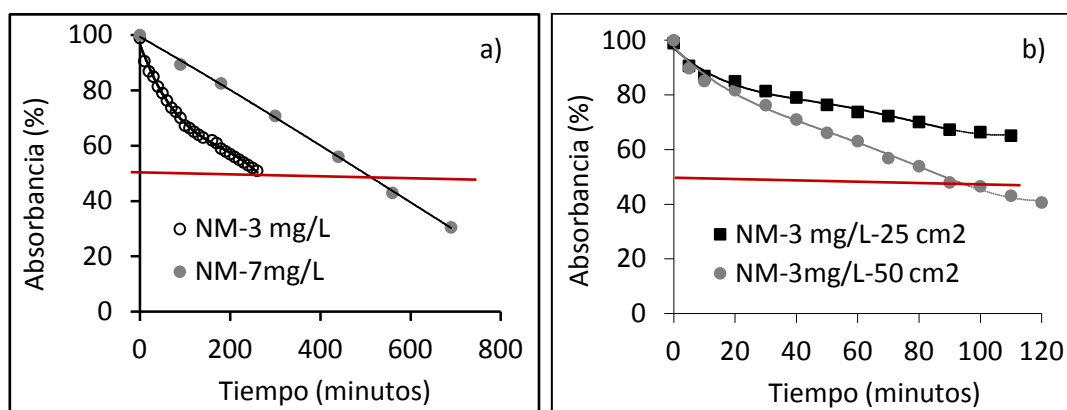


Figura 4.40. a) Degradación de NM a distintas concentraciones y (b) degradación de NM para distintas superficies de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58.

En la degradación de NM de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 con una superficie de 25 cm^2 se observa que al disminuir la concentración desde 7 mg/L a 3 mg/L disminuye el tiempo de irradiación necesario para degradar la concentración de NM al 50% (Figura 4.40 a)), aunque este tiempo continúa siendo superior a 3 horas. Cuando se aumenta la superficie de TiO_2 (Figura 4.40 b)) de 25 cm^2 a 50 cm^2 aumenta la velocidad de degradación de NM y disminuye el tiempo de irradiación necesario para degradar el 50%, en torno a 2 horas.

Por tanto, se seleccionaron la concentración de 3 mg/L de NM y la superficie de TiO_2 de 50 cm^2 como condiciones óptimas para los sucesivos estudios de degradación de NM sobre la influencia de la HR de deposición de los recubrimientos. La Figura 4.41 muestra la degradación de NM de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,014F127, TiO_2 -A-AcAc-0,014F127 y TiO_2 -A-AcOH-0,1Brij58, depositados a 60 y 20-70% de HR.

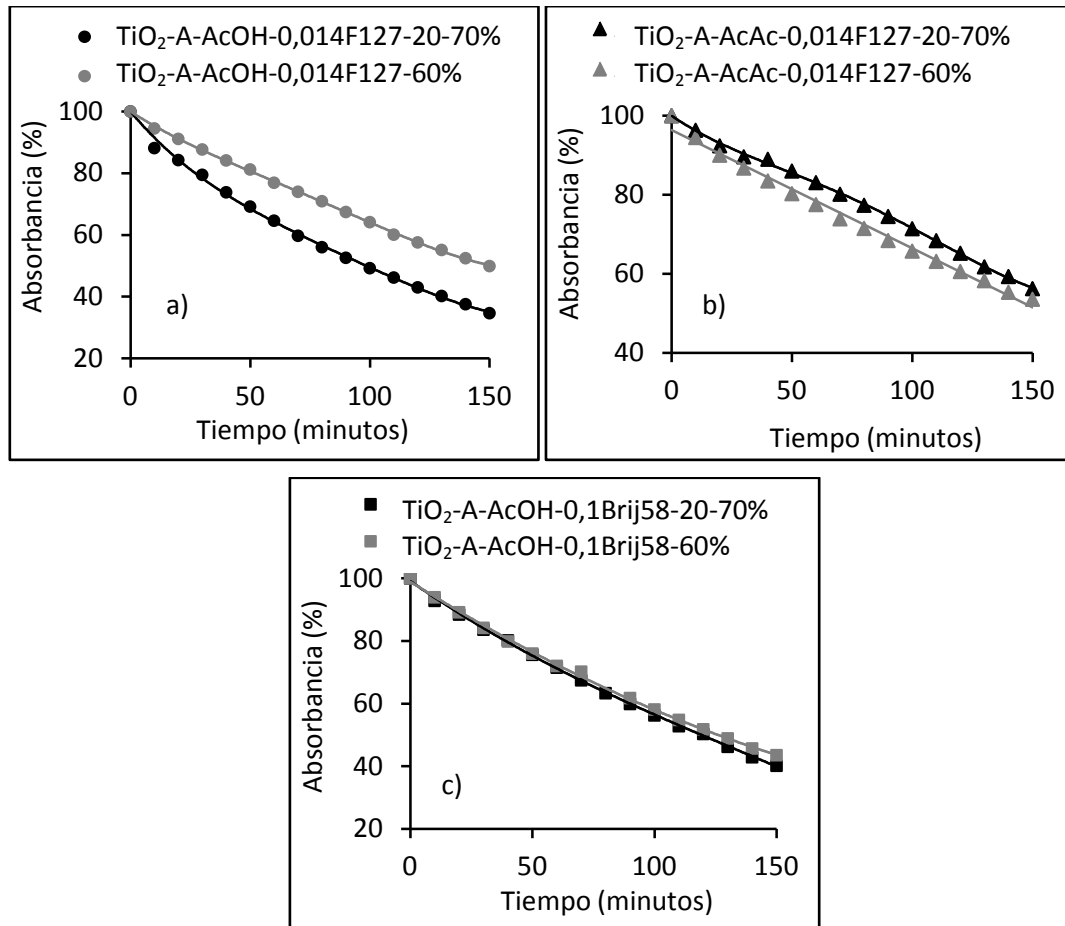


Figura 4.41. Degradación de NM de los recubrimientos $TiO_2-A-AcOH-0,014 F127$ (a), $TiO_2-A-AcAc-0,014 F127$ (b) y $TiO_2-A-AcOH-0,014 Brij58$ (c), depositados a las HR de 60 y 20-70%.

Los recubrimientos de $TiO_2-A-AcOH-0,014 F127$ depositados a HR 20-70% (Figura 4.41 a)) muestran una velocidad de degradación más alta frente a los recubrimientos depositados al 60%. Analizando los valores de S_s y ρ_{poro} (Tabla 4.14) se observa que los recubrimientos depositados a 20-70% de HR tienen una S_s más alta ($95 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) y un tamaño de poro más pequeño (6,8 nm) relacionado con una eficiencia fotocatalítica más alta [24-25]. Los recubrimientos a HR 60% con ρ_{poro} de 10 nm, su S_s es más baja, en torno a $57 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Para los recubrimientos de $TiO_2-A-AcAc-0,014 F127$ (Figura 4.41 b)) y $TiO_2-A-AcOH-0,1Brij58$ (Figura 4.41 c)) a Hr del 60 y 20-70%, la velocidad de degradación de NM no varía con la HR de deposición, ya que los recubrimientos presentan una S_s y un ρ_{poro} similar, y por tanto la actividad fotocatalítica es independiente de la HR de deposición.

La HR de deposición de los recubrimientos es un parámetro clave para el ordenamiento de los poros, sin embargo hasta ahora se ha observado que la eficiencia fotocatalítica depende del ρ_{poro} y de la S_s de los recubrimientos pero no está condicionada por la mesoestructuración, en contradicción con algunos autores que afirman que el ordenamiento de los poros mejora la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Matsushita y col. ^[45-46] demuestran que la mesoestructuración de recubrimientos de TiO₂ depositados por pulverización, favorece la actividad fotocatalítica en medio acuoso. Estos autores afirman que los recubrimientos con poros ordenados muestran paredes más finas entre poros que favorecen la adherencia del contaminante. La falta de eficiencia en nuestro recubrimientos puede explicarse a partir de que la orientación y la direccionalidad de los poros no sea la óptima para facilitar el acceso de la solución y de la radiación solar disminuyendo así la actividad fotocatalítica ^[47-48].

Los estudios de degradación de NM muestran que la actividad fotocatalítica está condicionada por el tipo de complejante y de surfactante, y la masa de los recubrimientos, y por tanto relacionado con el ρ_{poro} y S_s de los mismos. La HR de deposición varía el ordenamiento de los poros, pero no se ha demostrado como un parámetro clave en la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos, en particular porque no varía la S_s y el ρ_{poro} excepto en el caso de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-0,014 F127.

Degradación de Tricloroetileno (TCE)

Se han realizado estudios de degradación de TCE, análogos a los realizados para la degradación de NM para comprobar si los recubrimientos muestran la misma tendencia. Para estudiar el efecto del tipo de surfactante se utilizaron los recubrimientos de F127 y Brij58. La *Figura 4.42* muestra la conversión de TCE en función del flujo total de gas por área de muestra iluminada (Flujo/Área iluminada (cm/s)) para los recubrimientos TiO₂-A-AcAc (150 nm), TiO₂-A-AcAc-10⁻³F127 (140 nm) y TiO₂-A-AcAc-0,07Brij58 (130 nm) depositados a HR 20% y sinterizados a 450° C/ 1hora.

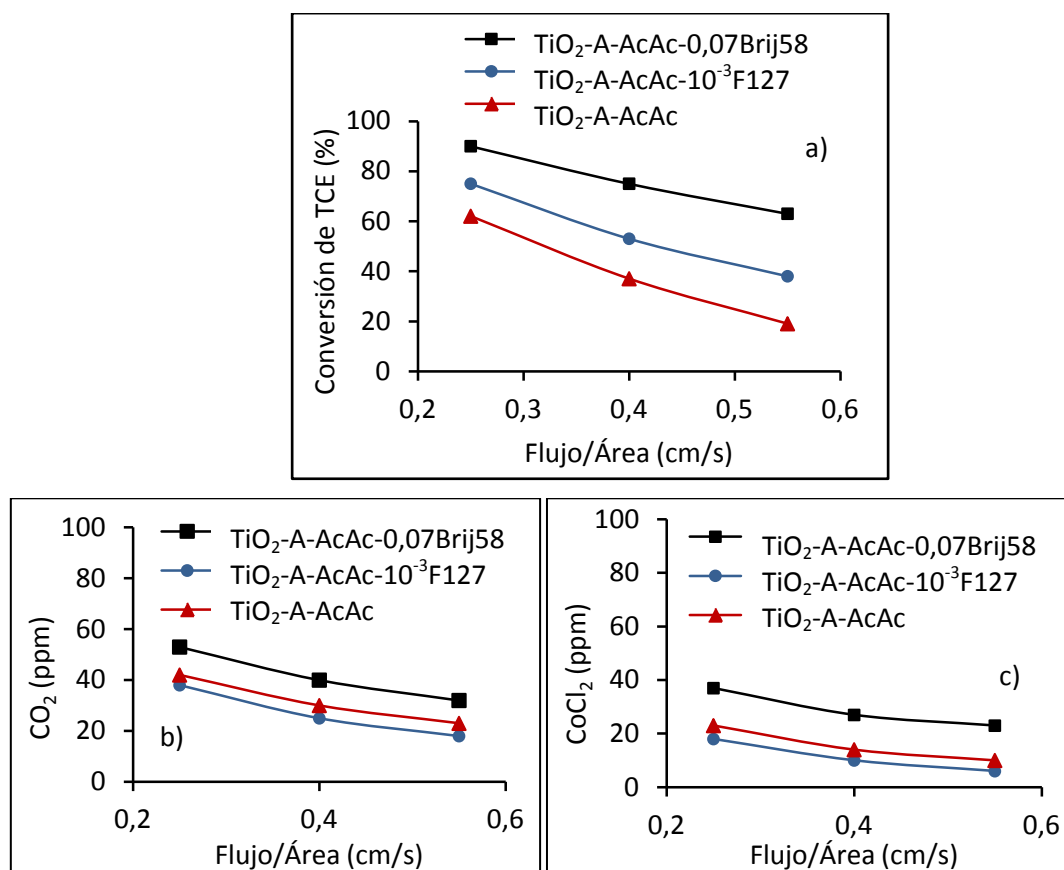


Figura 4.42. Degradación de TCE (a) y concentración de CO_2 (b) y CoCl_2 (c) para los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-10}^{-3}\text{F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,07Brij58}$.

La conversión de TCE disminuye al aumentar el flujo de gas y la actividad fotocatalítica está claramente influenciada por el tipo de surfactante. La adición de agentes generadores de porosidad aumentan la actividad fotocatalítica ya que conducen a recubrimientos con una estructura porosa, y una superficie específica alta. Esto permite aumentar la transferencia interna de masa del contaminante en los sitios activos del semiconductor ^[23] favoreciendo así la fotocatalisis de los recubrimientos porosos frente a los recubrimientos sin surfactante (Figura 4.42). Štangar y col. ^[49] en sus estudios sobre la actividad fotocatalítica de recubrimientos porosos de TiO_2 a partir de TISP con AcAc y F127, demuestran que la incorporación de surfactantes generando recubrimientos con una alta porosidad aumenta la eficiencia fotocatalítica frente a los recubrimientos sin surfactante.

Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-0,07Brij58}$ con S_s de $118 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y Φ_{poro} de 3,5 nm, muestran conversiones de TCE en torno a un 30% más altas que la de los

recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127, con S_s de $99\text{ m}^2/\text{cm}^3$ y tamaño de poro 1,5 y 15 nm. Estos resultados de degradación de TCE son análogos a las eficiencias fotocatalíticas obtenidas en fase acuosa mediante degradación de NM.

En el seguimiento de los productos de reacción (Figura 4.42 b y c) muestra que la concentración de CO_2 y $CoCl_2$ decrece con el incremento del flujo de gas. Se obtienen concentraciones de CO_2 y $CoCl_2$ más altas para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 lo que indica que es más activo fotocatalíticamente, que los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127 que muestran bajas concentraciones de CO_2 y $CoCl_2$.

El segundo parámetro estudiado es el efecto del tipo de complejante en la actividad fotocatalítica. La Figura 4.43 muestra la conversión de TCE en función del flujo total por área de muestra iluminada (Flujo/Área iluminada (cm/s)) para los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 con espesores en torno a 150 nm, depositados a HR 20% y sinterizados a 450°C / 1 hora.

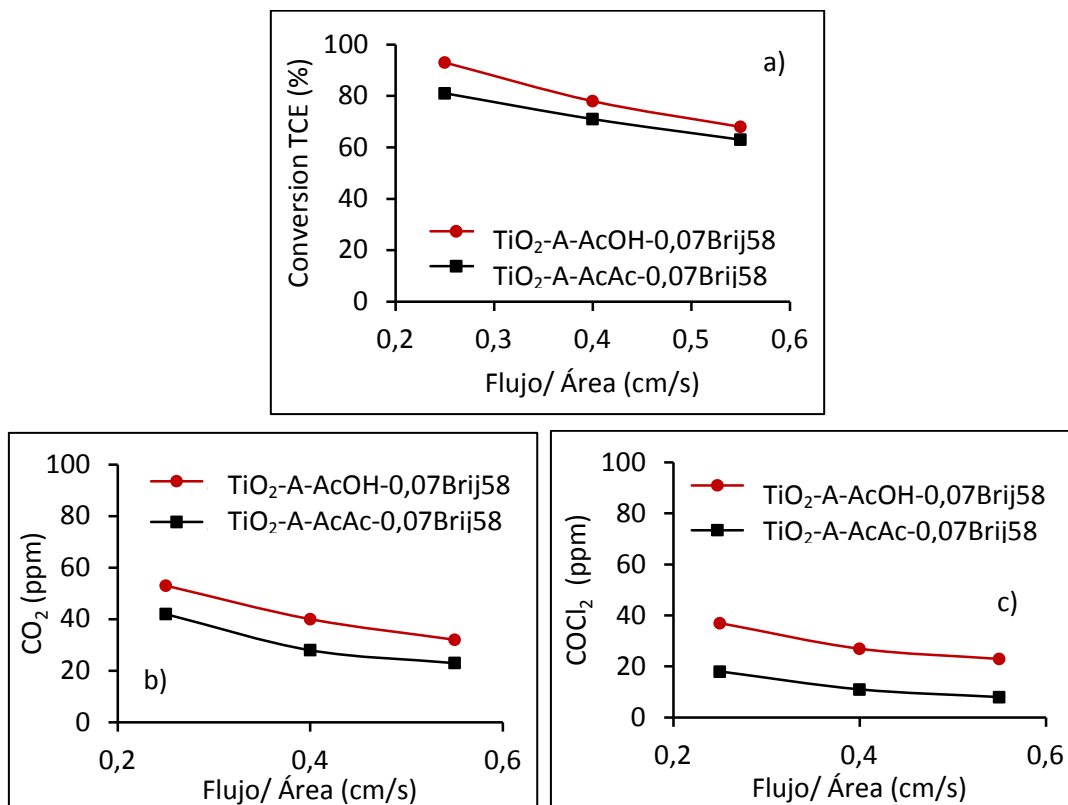


Figura 4.43 Degradación de TCE (a) y concentración de CO_2 (b) y $CoCl_2$ (c) para los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58.

La figura muestra que los recubrimientos preparados con AcOH tienen conversiones de TCE en torno a un 15% más altas, frente a los recubrimientos con AcAc. Este comportamiento está relacionado con la S_s y el Φ_{poro} de los recubrimientos ya que se obtienen mayores conversiones de TCE para los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-0,07Brij58 con S_s de 134 m²/cm³ y tamaño de poro 3 nm, frente a los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-0,07Brij58 con S_s de 118 m²/cm³ y tamaño de poro 3,5 nm. El comportamiento de la actividad fotocatalítica en función del tipo de complejante obtenido en los estudios de TCE coincide con el obtenido en los estudios de degradación de NM.

El seguimiento de los subproductos (*Figura 4.43 b y c*) muestra resultados esperados; la concentración de CO₂ y COCl₂ decrece con el aumento de flujo de gas y se obtienen concentraciones más altas para los recubrimientos con AcOH como complejante, ya que presenta velocidades de conversión de TCE más altas.

Por último, se ha estudiado el efecto de la cantidad de masa depositada en la conversión de TCE. Para ello se prepararon recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-0,07Brij58 en multicapa, con 1, 2 y 3 capas (160, 390 y 480nm, respectivamente) (*Figura 4.44*). Los tratamientos térmicos de sinterización de los recubrimientos fueron de 350° C/1h para el curado entre capas y 450° C/1h como tratamiento de sinterización final.

En la *Figura 4.44 a*) se observa un notable aumento de la actividad fotocatalítica cuando el espesor del recubrimiento aumenta desde 160 nm (1 capa) a 390 nm (2 capas) pero cuando se agrega una tercera capa no se observan cambios significativos en la actividad fotocatalítica.

Este efecto puede asociarse con el número de tratamientos térmicos, ya que cada vez que se deposita una capa se realiza un tratamiento intermedio a 350° C, provocando un colapso parcial de la estructura de poros ^[50-51] (*Tabla 4.14*) inhibiendo la difusión de las moléculas gaseosas de TCE hasta los sitios activos en el interior del recubrimiento.

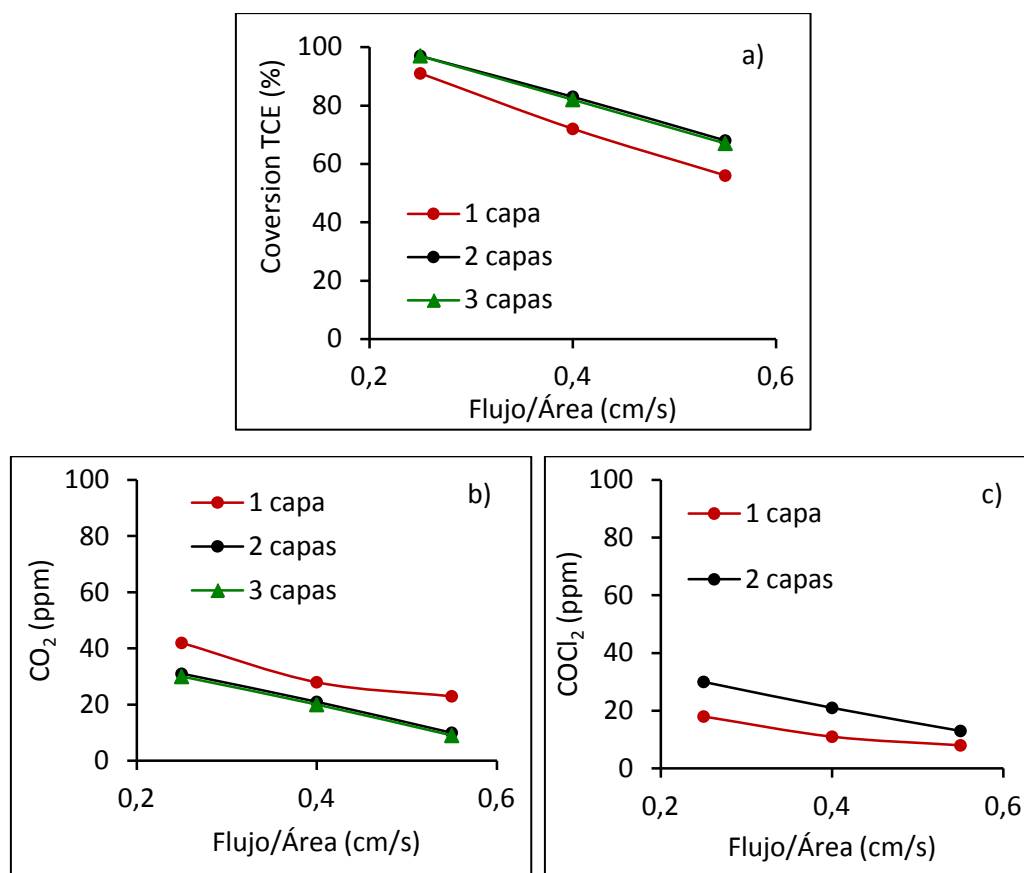


Figura 4.44 Degradación de TCE (a) y concentración de CO_2 (b) y $CoCl_2$ (c) para los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 en multicapa con 1 capa, 2 capas y 3 capas.

De esta forma, el recubrimiento con espesor 160 nm tiene un V_{poro} del 34% una S_s de $134 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y un tamaño de poro de 3,1 nm. Cuando se aumenta el espesor hasta 390 nm el V_{poro} y el r_{poro} no varían apreciablemente, sin embargo la S_s aumenta hasta $204 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, generando el aumento de la actividad fotocatalítica. Al aumentar el espesor a 480 nm tanto el V_{poro} (20%) como el r_{poro} (2,5 nm) disminuyen ligeramente, pero la S_s ($200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) no varía, por eso la actividad fotocatalítica no cambia.

En la Figura 4.44 b y c) se muestran los principales productos de reacción CO_2 y $COCl_2$ (ver página 29) detectados a la salida del reactor para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 en multicapa. El aumento del espesor desde 160 nm a 390 nm induce un aumento de la concentración de los productos de reacción. Sin embargo, para el recubrimiento de 480 nm de espesor la concentración de CO_2 y $COCl_2$ disminuye, coherente con la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos. El aumento de la degradación de TCE

produce un aumento de la concentración de CO_2 y COCl_2 detectada a la salida del reactor. Por otro lado, la concentración de productos de reacción disminuye con el incremento de flujo total por área de muestra iluminada.

Por último, se estudió la influencia de la HR en la conversión de TCE en condiciones estacionarias para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-Brij58}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$ (Figura 4.45).

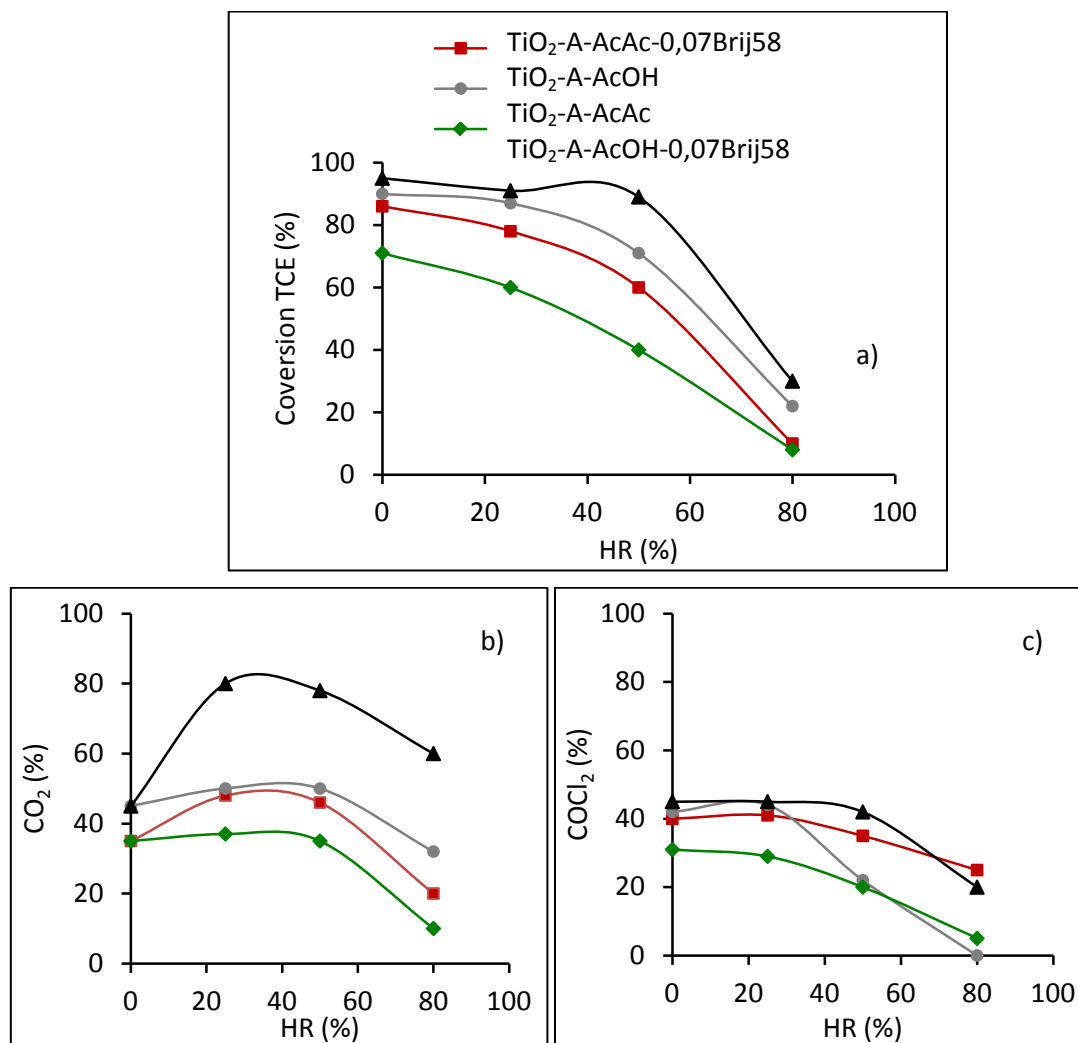


Figura 4.45 Degradación de TCE (a) y concentración de CO_2 (b) y CoCl_2 (c) en función de la HR para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-Brij58}$, $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc}$.

A baja HR se observan altas eficiencias fotocatalíticas para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$, seguido de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$, confirmando que los recubrimientos con AcOH como complejante muestran mejores eficiencias fotocatalíticas.

Se obtienen eficiencias fotocatalíticas máximas, en torno al 90%, para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 que se mantienen hasta HR $\sim 50\%$. A partir de esta HR la actividad fotocatalítica disminuye y por tanto, disminuye también la concentración de CO_2 y $COCl_2$. En el caso de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH, TiO_2 -A-AcAc-Brij58 y TiO_2 -A-AcAc al aumentar la HR disminuye la actividad fotocatalítica, incluso por debajo del 50%. Este comportamiento se debe a que al aumentar la HR las moléculas de agua compiten con las moléculas de TCE por los sitios activos del semiconductor.

La *Figura 4.46* compara la isoterma de adsorción-desorción de agua con la conversión de TCE en función de la HR para el recubrimiento de TiO_2 -A-AcOH-Brij58.

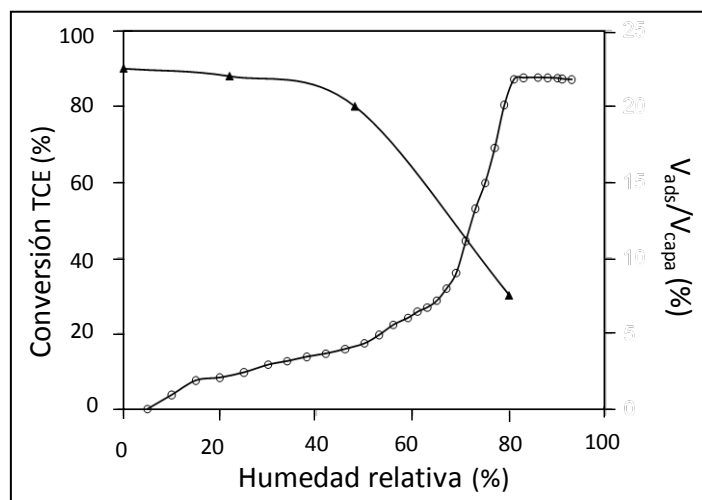


Figura 4.46 Comparación del V_{ads}/V_{capa} y conversión de TCE (%) en función de la HR para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58.

A baja HR, el volumen de agua adsorbido por volumen total de recubrimiento (V_{ads}/V_{capa}) aumenta suave y linealmente mientras que la conversión de TCE se mantiene casi constante, hasta alcanza el 50% de HR donde se produce un aumento brusco del V_{ads}/V_{capa} asociado con el llenado de agua de los poros. Como consecuencia disminuye la S_s de los recubrimientos y por tanto, disminuye también la conversión de TCE. A alta HR, los poros están prácticamente llenos de agua, disminuyendo bruscamente la S_s e impidiendo la absorción de TCE.

Se observa que la concentración de $COCl_2$ y la conversión de TCE son constantes en el rango de 0 a 50% de HR (*Figura 4.45*) por lo que la descomposición de TCE genera directamente CO_2 y $COCl_2$, de acuerdo a las reacciones (1 y 2):

— (1)

— (2)

En el estudio de degradación fotocatalítica de TCE de los recubrimientos de TiO₂-A y TiO₂-A-surfactante se determina que la S_s o S_{exp} de los recubrimientos es un factor clave en la actividad fotocatalítica. Las mejores eficiencias fotocatalíticas se han obtenido para los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 con un espesor de 390 nm, una S_s de 194 m²/cm³ y tamaños de poro de 3 nm.

Degradación de Sulfhídrico (H₂S)

Analizando los resultados obtenidos a partir de los estudios de degradación de TCE y NM, se seleccionaron los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-0,07Brij58 y TiO₂-A-AcAc-10⁻³F127 porque presentan eficiencias fotocatalíticas máximas en ambos medios. Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de estos recubrimientos mediante estudios de degradación con ácido sulfhídrico (H₂S).

Las condiciones de operación óptimas para los ensayos de degradación de H₂S fueron estudiadas por R. Portela en su trabajo de Tesis Doctoral ^[52], y se resumen a continuación;

- Temperatura ambiente. Las reacciones fotocatalíticas no son sensibles a las variaciones térmicas, únicamente se activan fotónicamente. El efecto de la temperatura afecta a los fenómenos de adsorción y desorción de los reactivos y al equilibrio de adsorción en el que el H₂S y H₂O compiten por los sitios activos del catalizador.

- La velocidad de reacción responde a un modelo cinético de primer orden a concentraciones pequeñas hasta la saturación del catalizador, a partir de entonces la conversión disminuye con la concentración.

- La HR en el aire es beneficioso, porque incrementa la hidroxilación superficial hasta que la adsorción del contaminante comienza a ser limitante por la competencia entre el H₂S y H₂O por los sitios activos del catalizador. Cantidades de vapor de agua cercanas al 1% optimizan la eficiencia del proceso fotocatalítico. En presencia de corrientes húmedas, se

mantienen conversiones de H_2S del 100% hasta tiempos de operación de 12 horas, mientras que en corrientes secas en este tiempo la eficiencia se reduce al 20%.

Bajo estas condiciones se fijaron como parámetros de medida: temperatura ambiente y HR del 30%.

La Figura 4.47 muestra la degradación de H_2S de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58, TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127 y TiO_2 -A-AcOH en función del tiempo de irradiación.

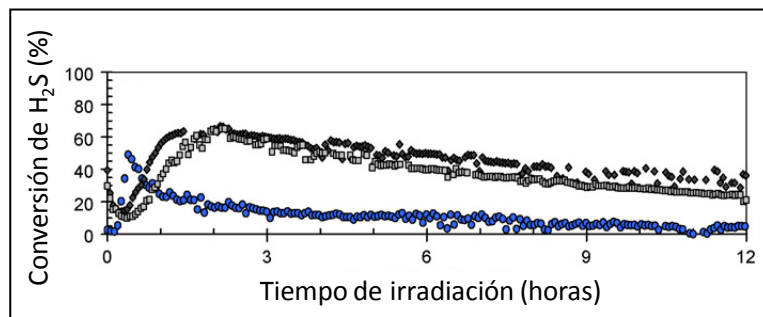


Figura 4.47. Conversión de H_2S de los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-Brij58 (◆), TiO_2 -A-AcAc-F127 (■), y TiO_2 -A-AcOH (●).

Se observan valores máximos de conversión de H_2S , en torno al 67% para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-0,07Brij58 y TiO_2 -A-AcAc- 10^{-3} F127, que se mantienen hasta 12 h de operación, donde comienza el periodo de desactivación en el que la actividad disminuye hasta el 30-40%. El recubrimiento de TiO_2 -A-AcOH, tomado como referencia, muestra una eficiencia muy baja, indicando que la actividad fotocatalítica está claramente afectada por la porosidad de los recubrimientos.

Para proponer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación fotocatalítica del H_2S seguimos la hipótesis de R. Portela ^[53]. El mecanismo podría iniciarse con la adsorción molecular del H_2S y la formación del radical HS. Estos radicales se oxidan a sulfuros mediante fotosensibilización, ya que el potencial redox de los sulfuros (+1,8 V) es menor que el del electrodo normal de hidrógeno y el de la formación de pares electrón-hueco del TiO_2 (+3 V) ^[54]. De esta forma, el H_2S adsorbido puede reaccionar con los huecos (h^+) (1) o con los radicales hidroxilos adsorbidos (OH^*) (2).

(1)

(2)

Los radicales HS reaccionan con el oxígeno formando SO_2 (3 y 4), o reaccionar con O_2 y formar SO_3 (5). El SO_3 se hidrata rápidamente formando H_2SO_4 , previene la liberación de SO_3 a la atmosfera (6).

(3)

(4)

(5)

(6)

Durante los ensayos fotocatalíticos se registró la concentración de SO_2 formado como subproducto a la salida del reactor (Figura 4.48), confirmando el mecanismo de reacción (2). Para los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,07Brij58}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$ se observan selectividades de SO_2 cercanas al 100%, lo que supone que casi la totalidad de H_2S es oxidada a SO_2 . Por otro lado, los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}10^{-3}\text{F127}$ muestran selectividades de SO_2 menores, en torno al 70%.

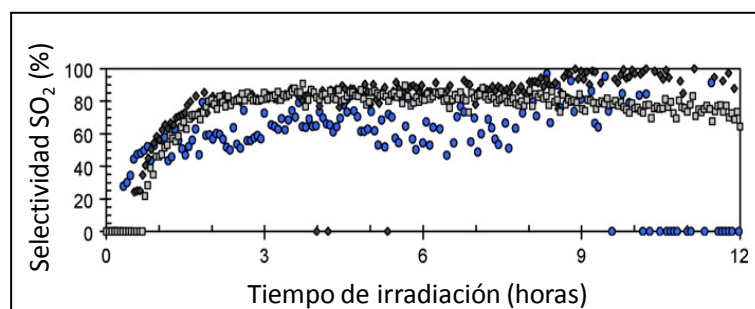


Figura 4.48. Formación de SO_2 a la salida del reactor durante los ensayos fotocatalíticos de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$ (◆), $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ (■), y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH}$ (●).

Estos resultados muestran la elevada eficiencia fotocatalítica de degradación de H_2S de los recubrimientos estudiados. Teniendo en cuenta la naturaleza de los subproductos, el SO_2 es un subproducto de reacción de toxicidad elevada, por lo cual es necesaria la degradación posterior del mismo, por ejemplo por procesos de adsorción.

Se seleccionan los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-}10^{-3}\text{F127}$ por su alta eficiencia fotocatalítica y menor selectividad de SO_2 , para su estudio en condiciones reales en la planta de Viveros del Canal de Isabel II. Se estudió además la utilización de sistema

combinado de recubrimientos y adsorbentes, como alternativa para evitar la liberación de SO₂ a la atmósfera en condiciones reales.

4.4. APLICACIONES: PROTOTIPO EN PLANTA DE VIVEROS, CANAL DE ISABEL II

Este trabajo de tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto DETOX-H₂S financiado por la Comunidad de Madrid (DETOX-H₂S, “Desarrollo de un nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y corrosivos en aire generados en plantas depuradoras de aguas residuales”). El objetivo del proyecto consistió en el desarrollo de un nuevo sistema para la eliminación del H₂S del aire en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Para realizar las medidas fotocatalíticas el grupo de Dr. Benigno Sánchez (CIEMAT) diseñó y patentó ^[55] un reactor fotocatalítico híbrido (*Figura 4.49 a*), que puede operar con radiación solar y/o artificial con el fin de trabajar en continuo 24 horas al día.

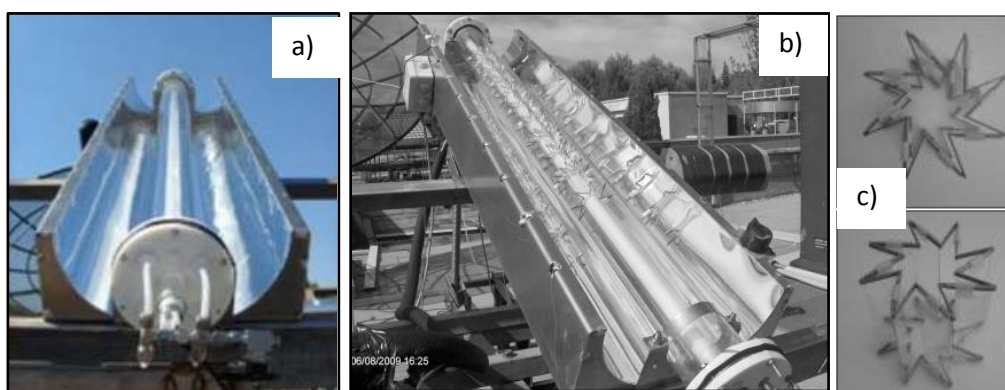


Figura 4.49 a) Detalles del reactor fotocatalítico híbrido para el tratamiento en continuo; b) Imagen del adaptador en forma de polígono estrellado; c) Imágenes aumentadas del adaptador.

El reactor consta de un captador parabólico compuesto (CPC) sin concentrador y de una lámpara UVA interna que se activa automáticamente en ausencia de radiación solar (*Figura 4.49 a*). Para adecuar el reactor a fotocatalizadores de forma plana se diseñó una estructura con forma de polígono estrellado que permite distribuir los recubrimientos, soportados sobre portaobjetos de vidrio, en el reactor tubular para optimizar el aprovechamiento de la luz solar o artificial (*Figura 4.49 b*). La estructura del reactor está compuesta por ocho polígonos estrellados de diez puntas (*Figura 4.49 c*) para colocar 80 recubrimientos distribuidos de 10 en 10 en 8 estrellas.

La colaboración del ICV se ha basado en la preparación de recubrimientos TiO₂ en fase anatasa con buena cristalinidad, altas superficies específicas y buenas propiedades

fotocatalíticas de degradación de H₂S. A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de actividad fotocatalítica mediante degradación de H₂S en el laboratorio, se seleccionaron los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-10⁻³F127 depositados a HR del 20%, por la alta eficiencia fotocatalítica y menor selectividad de SO₂.

Las primeras medidas en condiciones reales se realizaron en la planta de Viveros del Canal de Isabel II, en Diciembre de 2009. Se utilizó un sistema acoplado de lámparas UV que se activan en ausencia de luz solar. La *Figura 4.50* muestra la conversión H₂S obtenida con este sistema durante el ensayo realizado en varios días consecutivos.

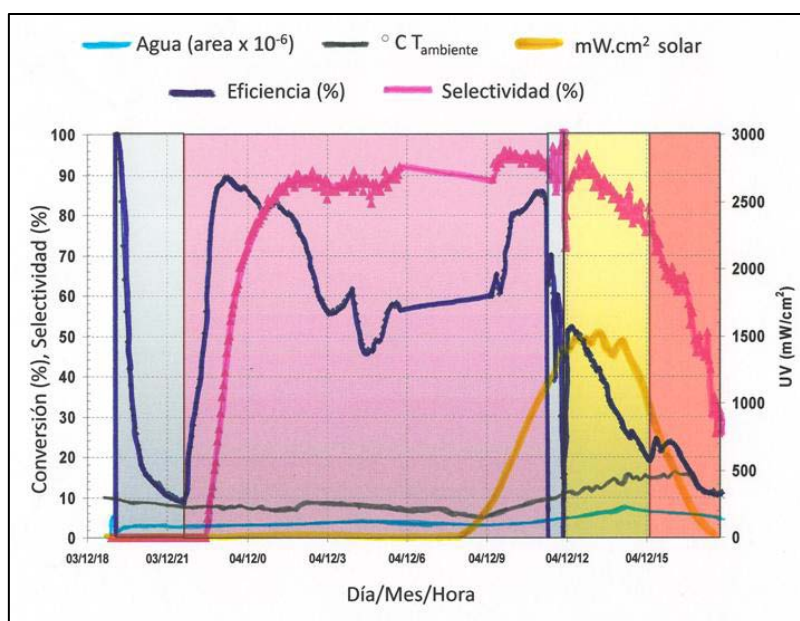


Figura 4.50. Conversión de H₂S obtenida en ensayos reales con luz solar y los recubrimientos A-AcAc-F127, en la planta de Viveros del Canal de Isabel II.

En color **azul oscuro** se indica la eficiencia del sistema, que alcanza un 90% a la hora y media de operación utilizando lámparas y filtro UV. Transcurrido este tiempo comienza a disminuir levemente la actividad fotocatalítica, y comienza a detectarse la salida de SO₂. La selectividad de SO₂ aumenta rápidamente, alcanzándose el 100% a las 36 horas de operación, como se observa en la curva **rosa**. En ese punto la actividad fotocatalítica desciende rápidamente. La temperatura representada en color **gris**, se mantiene constante, registrando valores de temperatura ambiente en el interior del reactor durante todo el ensayo fotocatalítico. Por último, se representa en **amarillo** la intensidad de radiación solar. Los ensayos se iniciaron por la noche, en ausencia de luz solar y utilizando lámparas UV,

hasta las 12 horas de operación que se comienza a recibir la radiación solar. El cambio de fuente de radiación, de lámparas a luz solar, produce un decaimiento de la conversión de H_2S , que recupera la eficiencia del 90% en un periodo de 20 minutos.

Para mejorar el proceso se plantea un sistema combinado recubrimientos más adsorbentes. Como adsorbente se empleó sepiolita tratada a $500^\circ C$, un material poroso con una alta capacidad de adsorción, desarrollado por el grupo del Dr. P. Dávila en el ICP del CSIC. Este sistema captura el SO_2 a la salida del reactor evitando su liberación a la atmósfera. La *Figura 4.51* muestra la eficiencia del sistema, utilizando aire real tomado del pozo de fangos primarios, con concentraciones de H_2S de 15 ppm.

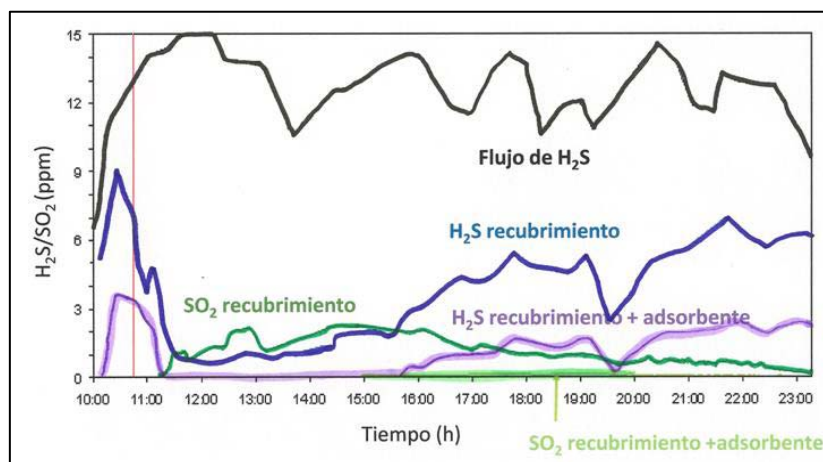


Figura 4.51. Ensayos del sistema híbrido fotocatalizador + sistema de adsorción, en condiciones reales en la planta de Viveros del Canal de Isabel II.

En la figura se comparan los ensayos fotocatalíticos realizados únicamente con los recubrimientos de TiO_2 y con el sistema híbrido de recubrimientos + adsorbente. En la figura se observa en **color negro** la concentración inicial de H_2S presente en el aire a la entrada del reactor. Los resultados de conversión de H_2S de los recubrimientos de TiO_2 muestran que durante el ensayo fotocatalítico, la concentración de H_2S (**color azul**) se reduce por debajo del 40% aumentando así la concentración de SO_2 (**color verde oscuro**). Los ensayos fotocatalíticos del sistema híbrido recubrimiento + adsorbente muestran conversiones de H_2S del 93% (**color morado**) y concentraciones de SO_2 (**color verde claro**) cercanas a cero.

Los resultados de conversión de H_2S muestran que combinar la alta eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 con la elevada capacidad de adsorción de la

sepiolita, hacen del sistema híbrido recubrimiento más adsorbente un sistema de eliminación de compuestos tóxicos de excelente eficiencia fotocatalítica, libre de contaminación atmosférica y de bajo coste económico.

4.5. CONCLUSIONES PARCIALES

- Se ha comprobado que es necesario alcanzar un compromiso entre la temperatura y el tiempo de sinterización para obtener TiO_2 - anatasa con buena cristalinidad y que mantengan la alta porosidad de los recubrimientos. Las condiciones de tratamiento fijadas a 450°C durante 1 hora son las óptimas para obtener máximas eficiencias fotocatalíticas.
- Se ha determinado la influencia del sustrato en el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos, obteniéndose espesores mayores e índices de refracción y menores ángulos de contacto para los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio.
- Se obtuvieron recubrimientos con AcOH con espesores mayores máximos e índices de refracción mínimos, asociados con una estructura más porosa. Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,07Brij58}$ con espesores de 390 nm (2 capas) muestran S_s máximas y tamaños de poro menores que el resto de recubrimientos de TiO_2 .
- La meso-estructuración de los recubrimientos depende del tipo de complejante, del tipo de surfactante y relación molar de surfactante/Ti y de la HR de deposición.
- La eficiencia fotocatalítica de NM y TCE depende del tipo de surfactante y complejante, el número de capas y la HR de deposición. Los mejores eficiencias fotocatalíticas mediante descomposición de NM y TCE, se han obtenido para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-0,07Brij58}$ con AcOH como complejante y espesores de 390 nm (2 capas), asociado con la elevada S_s y tamaños de poro pequeños.
- Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-10}^{-3}\text{F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-0,07Brij58}$ muestran elevadas eficiencias fotocatalíticas mediante de degradación de H_2S . Se ha obtenido una elevada eficiencia fotocatalíticas y baja selectividad de SO_2 para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-10}^{-3}\text{F127}$ en los estudios de degradación de H_2S en condiciones reales en la planta de Viveros del Canal de Isabel II. El sistema híbrido recubrimiento más adsorbente (sepiolita) muestra una excelente eficiencia fotocatalítica, libre de contaminación atmosférica y de bajo coste económico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics Chemistry Solids* 2008;69(7):1657.
2. A., Durán. Sol-gel: Un Nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química). *Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio* 1986;25(6):395.
3. M.C. Wang, H.J. Lin, T.S. Yang. Characteristic and optical properties of iron (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;473(1-2):394.
4. W. Lee, H.S. Shen, K. Dwight, A. Wold. Effect of Silver on the Photocatalytic Activity of TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* 1998;106(2):288.
5. D.R. Sahu, L.Y. Hong, Sheng-Chang Wang, Jow-Lay Huang. Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009;117:640.
6. J. Tschirch, D. Bahnemanna, M. Wark, J. Rathousk. A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008;194:181.
7. P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pinc, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, G.D. Stucky. Hierarchically Ordered Oxides. *Science* 1998;282:2244.
8. G.B. Deacon, R.J. Phillips. Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews* 1980;33(3):227.
9. J.P., Zug. Físicoquímica especial. Isotherma de adsorción de tres etapas y modelos de absorción restringida. *Monografía N°6. Ed. Facultad de Ingeniería* 2002;Universidad de Buenos Aires, Argentina:61.
10. S. Bruniauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society* 1938;60:309.
11. A. Durán, M. I. Nieto. Morphology of coatings produced by sol-gel. *XV Intern. Congress on Glass Leningrad* 1989;Volumen 2a:53.
12. M. Guglielmi G. Brusatin, N. Tombolan. Ion migration in thin sol-gel glass coatings. *Riv. Staz. Sper. Vetro Sup.* 1993;23:495.
13. H.-J. Nam, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh. Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na⁺ and Primary Particle Size. *Journal of Physical Chemistry B* 2004;108:8254.
14. M. Nocurí, D. Burcon, S. Siwulski. Sodium diffusion barrier coatings prepared by sol-gel method. *Optica Applicata* 2008;XXXVIII (1):172.
15. P. Novotna, J. Krysa, J. Maixner, P. Kluson, P. Novak. Photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO₂ layer. *Surface & Coatings Technology* 2010;204:2570.
16. P. Papet, N. Le Bars, J. F. Baumard, A. Lecomte, A. Dauge. Transparent monolithic zirconia gels: effects of acetylacetone content on gelation. *Journal of Materials Science* 1989;24:3850.
17. Y. Djaoued, S. Badilescu, P. V. Ashrit. D. Bersani, P. P. Lottici. Low Temperature Sol-Gel Preparation of Nanocrystalline TiO₂ Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2002;24(3):247.
18. Y Li, T.J White, S.H Lim. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nanoparticles. *Journal of Solid State Chemical* 2004;177(4-5):1372.
19. J. Zhua, J. Yanga, Z.-F. Bianb, J. Renb, Y.-M. Liua, Y. Caoa, H.-X. Lib, H.-Y. Hea, K.-N. Fan. Nanocrystalline anatase TiO₂ photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl₄ and benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;76(1-2):82.

20. X. Deng, Y. Yue, Z. Gao. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002;39(2):135.
21. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 2001;69(1):25.
22. C.D.E. Lakerman, D.A. Paine. Processing Effects in the Sol-Gel Preparation of PZT Dried Gels, Powders, and Ferroelectric Thin Layers. *Journal American Ceramics Society* 1992;75(11):3091.
23. S. Suárez, M. Yates, P. Ávila, J. Blancos. Suárez, M. Yates, P. Ávila, J. Blanco New TiO₂ monolithic supports based on the improvement of the porosity. *Catalysis Today* 2005;105(3-4):499.
24. Choi, H. Novel preparation of nanostructured titanium dioxide photocatalytic particles, films, membranes and devices for environmental applications. *Tesis Doctoral* 2007;Universidad de Cincinnati.
25. S. Hata, Y. Kai, I. Yamanaka, H. Oosaki, K. Hiroto, S. Yamagishi. Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst. *JSAE Review* 2000;21(1):97.
26. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface. *Journal of Molecular Structure* 2004;700(1-3):175.
27. M.S. Lee, S.S. Park, G.-D. Lee, C.-S. Ju, S.-S. Hong. Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today* 2005;101(3-4):283.
28. P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, J.A.A. Soler-Illia. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative synthesis of complex macro and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function. *Advanced Material* 2006;18:2397.
29. U. Černigoj, U. Lavrencic, P. Trebse, U.O. Krašovec, S. Gross. Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. *Thin Solid Films* 2006;495:327.
30. H. Uchida, M. N. Patel, R. A. May, G. Gupta, K. jJ. Stevenson, K.P. Johnston. Highly ordered mesoporous titania thin films prepared via surfactant assembly on conductive indium-tin-oxide/glass substrate and its optical properties. *Thin Solid Films* 2010;518(12):3169.
31. C.Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *21* 2005;26(12362).
32. M.C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A.R. González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G.J. De A. A. Soler-Illia, H. Míguez. Sorption Properties of Mesoporous Multilayer Thin Films. *Journal of Physical Chemistry C* 2008;112(9):3157.
33. F. Bosc, A. Ayrál, P.-A. Albouy, L. Datas, C. Guizard. Mesostructured of anatase thin films prepared by mesophase templating. *Chemistry of Materials* 2004;16:2208.
34. W.Y. Gan, M.W. Lee, R. Amal, H. Zhao, K. Chiang. Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films prepared using the sol-gel with triblock copolymer as structure directing agents. *Journal of Applied Electrochemistry* 2008;38:703.
35. W.Y. Gan, H. Zhao, R. Amal. Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin film electrodes. *Applied Catalysis A: General* 2009;354:8.
36. V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayrál. Characterization of mesostructured TiO₂ thin layer by ellipsometric porosimetry. *Thin Solid Films* 2006;495:232.
37. Y. J. Kim, Y. H. Lee, M. H. Lee, H. J. Kim, J. H. Pan, G. I. Lim, Y. S. Choi, K. Kim, N.-G.Park, C. Lee, W. I. Lee. Formation of efficient dye-sensitized solar cells by introducing an interfacial layer of long-range ordered mesoporous TiO₂ thin film. *Langmuir* 2008(24).
38. X. Lu, G. Li, J.C. Yu. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir* 2010;26(5):3031.
39. Y. Chen, D.D. Dionysiou. Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;80:147.

40. Y. Chen, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. Microsture characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films with ultrafine nanocrystallites. *Surface & Coatings Technology* 2008;202:1944.
41. H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;63:60.
42. H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou. Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO₂ thin films and particles using sol-gel method with noionic surfactants. *Thin Solid Films* 2006;510:107.
43. W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat. Room Temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂. *Catalysis Letters* 1989;3:73.
44. V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathouský. Mesoporous layers of TiO₂ as highly efficient photocatalysts for the purification of air. *Superlattices and Microstructures* 2008;44:506.
45. S. Matsushita, T. Miwa, D.A. Tryk, A. Fujishima. New mesostructured porous TiO₂ surface prepared using two-dimensional array-based template of silica particles. *Langmuir* 1998;14(6441).
46. S. Matsushita, T. Miwa, A. Fujishima. Preparation of a new nanostructured TiO₂ surface using a two-dimensional array-based template. *Chemical Letters* 1996:925.
47. P. Yang, D.Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chemistry of Materials* 1999;11:2813.
48. S. W. Boettcher, M.H. Bartl, J.G. Hu, G.D. Stucky. Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites. *Journal of the American Chemical Society* 2005;127(27):9721.
49. U.L. Stangar, U. Cernigoj, P. Trebse, K. Maver, S. Gross. Photocatalytic TiO₂ coatings: Effect of substrate and template. *Monatshefte fur Chemie* 2006;137:647.
50. D.W. Bahneman, S.N. Khluiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002;36:161.
51. N. Quici, M.L. Vera, H. Choi, G.L. Puma, D.D. Dionysiou, M.I. Litter, H. Destailats. Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254 + 185 nm UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;95(2):321.
52. Portela, R. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. *Tesis Doctoral* 2008;Universidad de Santiago de Compostela.
53. R., Portela. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. *Tesis Doctoral* 2008;Universidad de Santiago de Compostela.
54. A. V. Vorontsov, I. V. Stoyanova, D. V. Kozlov, V. I. Simagina, E. N. Savinov. Kinetics of the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Acetone over Platinized Titanium Dioxide. *Journal of Catalysis* 2000;189(2):360.
55. B. Sánchez, R. Portela, S. Suárez, J.M. Coronado Fotorreactor tubular para fotocatalizadores soportados. *Patente P200931134, CIEMAT* 2010.

CAPÍTULO 5. RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 A PARTIR DE CLORUROS

5.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo anterior se ha estudiado la preparación y caracterización de recubrimientos de TiO_2 por el método sol-gel utilizando el tetraisopropóxido de titanio (TISP) como precursor. En este capítulo se ha seleccionado como precursor, el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y se plantea la preparación de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO_2 . Se estudiarán las propiedades cristalinas y texturales, el ordenamiento de los recubrimientos y las propiedades fotocatalíticas en fase acuosa mediante degradación de Naranja de Metilo, y en fase gaseosa mediante degradación de Metil Etil Cetonas. Por último, se relacionarán los resultados de la actividad fotocatalítica con el control de las propiedades de los recubrimientos.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Síntesis de soles y deposición de recubrimientos de TiO_2 -B

Se han preparado soles de TiO_2 utilizando como precursor el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$, Aldrich, 99,995%, 189,68 g/mol) en medio ácido, que denominaremos soles TiO_2 -B. El diagrama de flujo de síntesis de los soles TiO_2 -B, se esquematiza en la *Figura 5.1*.

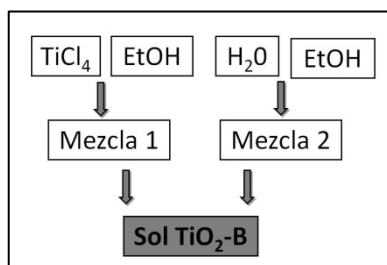


Figura 5.1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO_2 -B.

Los soles se prepararon en dos etapas; por un lado se mezcló el $TiCl_4$ con etanol absoluto en relación molar 1 $TiCl_4$: 5 EtOH con el fin de controlar el carácter fuertemente exotérmico del $TiCl_4$ y formar el cloroalcoxido. A continuación, se añade una segunda mezcla que contiene la cantidad restante de etanol absoluto y el agua destilada necesaria para conseguir una relación molar: 1 $TiCl_4$: 62,5 EtOH: 10 H_2O y una concentración final de TiO_2 en los soles TiO_2 -B de 27 g/L.

Fue necesario añadir una pequeña cantidad de Pluronic F127 (F127) ($C_3H_6O(C_2H_4O)_x$, Aldrich, 12600g/mol), para lograr una buena mojabilidad de los soles.

Se prepararon recubrimientos con el sol de TiO_2 -B, mediante la técnica de inmersión-extracción combinada con el método EISA, a una humedad relativa controlada del 20% y temperatura ambiente, variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min. Para ello se utilizó el equipo descrito en el Capítulo 4 apartado 2.1.1. Los recubrimientos se depositaron sobre portaobjetos de vidrio y obleas de silicio (111). Todos los sustratos se limpiaron con agua y detergente, y posteriormente se mantuvieron durante 30 minutos en ultrasonidos en alcohol etílico, antes de utilizarlos para depositar los recubrimientos.

Los recubrimientos se trataron a $130^\circ C$ durante 24 horas, y posteriormente a $350^\circ C$ durante 3h y $500^\circ C$ durante 10 minutos.

Se prepararon recubrimientos en multicapa a velocidad de extracción de 25 cm/min y HR 20%, y se trataron térmicamente de forma similar, utilizando como tratamiento intermedio entre capa y capa: $130^\circ C$ /24 horas y $350^\circ C$ durante 90 minutos.

5.2.2 Síntesis de soles y deposición de recubrimientos TiO_2 -B-surfactante

Se han preparado soles de TiO_2 utilizando como precursor el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$, Aldrich, 99,995%, 189,68 g/mol) e incorporando distintos surfactantes aniónicos y no iónicos: Pluronic F127 (F127) ($C_3H_6O(C_2H_4O)_x$, Aldrich, 12600g/mol), Polietilenglicol hexadecil éter P5884 (Brij58) ($HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$, Aldrich, 1124g/mol) y Polietilenglicol tert-octilfenil éter (Tritón X100) ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, Aldrich, 625 g/mol), en distintas relaciones molares surfactante/ $TiCl_4$ entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ y 0,4. Estos soles se denominan soles TiO_2 -B-surfactante. La *Tabla 5.1* resume las relaciones molares surfactante/ $TiCl_4$ utilizadas en estos soles.

Tabla 5.1 Tipo de surfactante y relación molar surfactante/ $TiCl_4$.

Surfactante	Surfactante/ $TiCl_4$
F127	0,0025, 0,005 y 0,01
Brij58	0,05, 0,1 y 0,2
Tritón	0,2, 0,3 y 0,4

El diagrama de flujo del proceso de síntesis se esquematiza en la *Figura 5.2*.

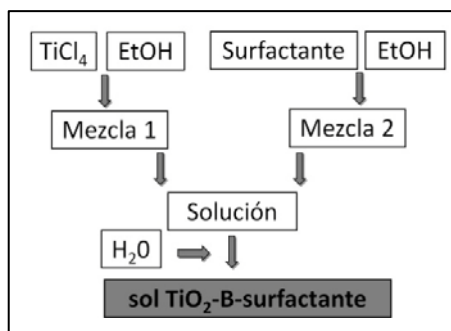


Figura 5.2. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO_2 -B-surfactante.

Los soles se preparan en dos etapas; por un lado se mezcla el $TiCl_4$ con etanol absoluto en una relación molar 1 $TiCl_4$: 5 EtOH para formar el cloroalcóxido. A continuación, se añade una segunda mezcla que contiene el surfactante previamente disuelto en la cantidad restante de etanol absoluto. Seguidamente y bajo agitación se añade el agua destilada gota a gota, para evitar la precipitación. El sol se mantiene 5 minutos en agitación, con el fin de homogeneizar la mezcla antes de utilizarla para preparar recubrimientos. La concentración final de TiO_2 en los soles fue 27 g/L con una la relación molar 1 $TiCl_4$: 62,5 EtOH: $(2,5 \cdot 10^{-3}-0,4)$ Surfactante: 10 H_2O .

Se prepararon recubrimientos con todos los soles de TiO_2 -B-F127 y con los soles TiO_2 -B-Brij58 y TiO_2 -B-Tritón para todas las relaciones molares excepto para las relaciones molares más altas de 0,2 y 0,4, respectivamente. Se utilizó el equipo descrito en la Figura 4.4 Capítulo 4 apartado 2.1.1, sobre portaobjetos de vidrio y obleas de silicio (111), mediante inmersión-extracción combinado con el método EISA, a distintas humedades relativas de deposición, a temperatura ambiente, y variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min. La Tabla 5.2 resume las humedades relativas de deposición utilizadas para las distintas relaciones molares surfactante/ $TiCl_4$ de los soles TiO_2 -B-surfactante.

Tabla 5.2 Condiciones de deposición de los recubrimientos TiO_2 -B.

Surfactante	(Surf. / $TiCl_4$)	HR (%)
Referencia	-----	20
F127	0,0025	20 y 20-70
	0,005	20, 50 y 20-70
	0,01	20 y 20-70
Brij58	0,05	20, 50 y 20-70
	0,1	20, 50 y 20-70
Tritón	0,2	20, 50 y 20-70
	0,3	20, 50 y 20-70

Tras la deposición los recubrimientos se sinterizaron a 130° C durante 24 horas y posteriormente a 350° C durante 3h y 500° C durante 10 minutos.

Se prepararon recubrimientos en multicapa siguiendo el mismo procedimiento, a velocidad de 35 cm/min y humedad relativa de deposición controlada. Los recubrimientos se sinterizaron utilizando un tratamiento térmico intermedio entre capa y capa de 130° C durante 24 horas y 350° C durante 90 minutos y el mismo tratamiento térmico final.

La estabilidad de los soles se evaluó a partir de las medidas de viscosidad a 25° C en función del tiempo de envejecimiento, usando un viscosímetro de Ostwald (Pobel, modelo 0c, rango de viscosidad de 0,6 a 3 mPa. s).

5.2.3 Caracterización de los recubrimientos TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

5.2.3.1 Caracterización textural

El espesor y el índice de refracción de los recubrimientos depositados sobre portaobjetos de vidrio y obleas de Si (111) se midió con un Elipsómetro Espectral de ángulo variable (WVASE32, J.A. Woollam) a tres ángulos: 65, 70 y 75°.

Los recubrimientos depositados sobre portaobjetos de vidrio se rayaron por la cara posterior utilizando una pulidora DREMEL 125W 10000-33000 RPM (México) con punta de amolar de carburo de silicio 4,8mm (Capítulo 4, sección 2.3.2).

Mediante Porosimetría Elipsométrica (EEP) se ha determinado la variación del espesor y del índice de refracción en función de la humedad relativa (desde 0 hasta 100%). Se ha determinado el volumen de poro y las isothermas de adsorción-desorción de los recubrimientos y por último, se ha calculado la distribución de tamaño de poro y la superficie específica y superficie expuesta a la radiación por cm².

Para los estudios de EEP se han utilizado los recubrimientos con espesores más altos e índices de refracción más bajos, depositados a 35 cm/min sobre sustratos de vidrio y sinterizados a 350° C/ 3h + 500° C/ 10 minutos utilizando un tratamiento intermedio entre capas de 350° C/ 90 minutos (*Tabla 5.3*).

Tabla 5.3 HR de deposición de los recubrimientos TiO₂-B-surfactante.

Surfactante	(Surf. / TiCl ₄)	HR (%)	nº de capas
F127	0,005	20-70	1
			2
Brij58	0,1	20	1
			2
		50	1
			2
Tritón	0,3	50	1
			2

5.2.3.2 Caracterización estructural

Se han caracterizado estructuralmente los recubrimientos detallados en la *Tabla 5.3* mediante Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X a ángulo rasante (DRX-rasante), Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC), Microscopía electrónica de transmisión (MET) y Difracción de Rayos X a ángulo bajo (DRX- ángulo bajo).

Mediante la caracterización estructural se ha determinado la homogeneidad, la adherencia y la ausencia de defectos de los recubrimientos. Se ha confirmado la eliminación del surfactante y la aparición de la fase cristalina de TiO₂ en forma de anatasa tras el tratamiento térmico y se ha calculado el tamaño de cristal y el posible ordenamiento de los poros o mesoestructuración.

5.2.3.3 Caracterización fotocatalítica

Los estudios de actividad fotocatalítica se realizaron utilizando los recubrimientos de TiO₂ de la *Tabla 5.3*, depositados mediante inmersión-extracción a velocidad de 35 cm/min y HR controlada, sobre sustratos de vidrio con una primera capa cuasi-densa de SiO₂. Las medidas de la actividad fotocatalítica se realizaron en medio acuoso y medio gaseoso, mediante:

Degradación de Naranja de Metilo (NM): Las medidas se realizaron en medio acuoso siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 3, apartado 3.9.1. Las muestras se limpian al inicio de cada ensayo siguiendo el proceso descrito en el capítulo 4 apartado 4.2.3.4.

Descomposición de Metil Etil Cetonas (MEC): Las medidas se realizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo 3, apartado 3.9.2.2. Las muestras se limpian al inicio de cada ensayo siguiendo el proceso descrito en el capítulo 4 apartado 4.2.3.4.

5.3 RESULTADOS Y DISCURSIÓN

5.3.1 Caracterización soles TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

Se han obtenido soles homogéneos y estables para las composiciones de TiO₂-B y TiO₂-B-F127 para todas las relaciones molares F127/TiCl₄= 0,05, 0,1 y 0,2. Por otro lado, en los soles de la composición de TiO₂-B-Brij58 con relaciones molares Brij58/TiCl₄= 0,05, 0,1 y 0,2, se obtienen soles homogéneos y estables para las relaciones molares ≤ 0,1; por encima de esta relación molar los soles se desestabilizan. Análogamente, se han obtenido soles estables de la composición de TiO₂-B-Tritón para las relaciones molares Tritón/TiCl₄= 0,1 y 0,2. Los soles preparados con relación molar ≥ 0,3 no son estables.

El estudio reológico de los soles TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante demostró que son muy estables con viscosidades entre 2,0 y 4,0 mPa.s. La *Tabla 5.4* presenta la evolución de la viscosidad de los soles TiO₂-B, TiO₂-B-0,005F127, TiO₂-B-0,1Brij58 y TiO₂-B-0,3Tritón, en función del tiempo de envejecimiento.

Tabla 5.4 Viscosidad de los soles TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante.

Composición	Viscosidad (mPa.s) ±0,1			
	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
TiO ₂ -B	2,15	2,20	2,23	2,30
TiO ₂ -B-0,005F127	2,36	2,41	2,43	2,51
TiO ₂ -B-0,1Brij58	2,27	2,29	2,35	2,41
TiO ₂ -B-0,3Tritón	3,15	3,88	-----	-----

En todos los casos la viscosidad se mantiene constante hasta al menos 4 semanas excepto para el sol de TiO₂-B-0,3Tritón cuya viscosidad aumenta rápidamente con el tiempo perdiendo su estabilidad tras 15 días, cuando se almacena a baja temperatura.

5.3.2 Caracterización de los recubrimientos TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

Los recubrimientos sobre sustratos de Si (111) preparados con el sol de TiO₂-B son homogéneos y transparentes, con un espesor crítico (espesor máximo sin grietas) a

velocidad de 25 cm/min, en torno a 82 nm y con un índice de refracción de 2,03 cercano al teórico del TiO₂ (2,1-2,2).

Por otro lado, se han obtenido recubrimientos con los soles de TiO₂-B-surfactante detallados en la *Tabla 5.2*. Todos los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de Si (111) a humedad relativa del 20, 50 y 20-70. En todos los casos, se obtuvieron recubrimientos homogéneos, transparentes y sin separación de fases, aunque para ninguna de las composiciones se alcanzó el espesor crítico, espesor máximo sin grietas, por lo que se selecciona la velocidad de 35 cm/min para continuar.

La *Tabla 5.5* resume el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-B-surfactante.

Tabla 5.5 Espesor e índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante.

Composición	(Surf./TiCl₄)	HR (%)	e (nm) ± 0,02	n ± 0,05
TiO ₂ -B	-----	20	82	2,03
TiO ₂ -B-F127	0,0025	20	94	1,93
		20-70	98	1,96
		20	106	1,80
	0,005	50	115	1,79
		20-70	111	1,79
		20	142	1,64
0,01	20-70	145	1,62	
	0,05	20	94	1,88
50		81	1,88	
20-70		97	1,82	
TiO ₂ -B-Brij58	0,1	20	125	1,72
		50	112	1,69
		20-70	139	1,68
TiO ₂ -B-Tritón	0,2	20	96	1,81
		50	68	1,88
		20-70	100	1,87
	0,3	20	150	1,83
		50	120	1,81
		20-70	130	1,85

Los recubrimientos presentan espesores entre 80 y 150 nm, coincidiendo con los obtenidos por Angelomé y col. ^[1] para recubrimientos de TiO₂-anatasa mesoporosos utilizando TiCl₄ con F127 y Brij58, y sinterizados a temperaturas en torno a 500° C. Los índices de refracción muestran valores por debajo del recubrimiento de TiO₂-B de referencia, lo que se asocia a la presencia de poros. Estos poros relajan las tensiones que se

crean durante el secado y el tratamiento térmico y permiten aumentar el espesor del recubrimiento.

En la *Tabla 5.5* se observa que al aumentar la cantidad de surfactante aumenta el espesor y disminuye el índice de refracción de los recubrimientos. Por otro lado, para un mismo surfactante, se observa que la HR de deposición no afecta ni al espesor ni al índice de refracción. A partir de este estudio se seleccionaron las condiciones de deposición y las cantidades de surfactante más adecuadas para obtener recubrimientos perfectamente homogéneos con espesores altos e índices de refracción bajos que aparecen indicadas en la *Tabla 5.5* en negrita y fueron las utilizadas para preparar los recubrimientos sobre portaobjetos de vidrio.

Con las composiciones seleccionadas se prepararon recubrimientos sobre portaobjetos de vidrio a una velocidad de 25 cm/min y HR del 20% para los soles de TiO₂-B y a 35 cm/min y HR de 20, 50, 70 y 20-70% para los soles de TiO₂-B-surfactante. La *Tabla 5.6* resume el espesor, el índice de refracción y el ángulo de contacto de los recubrimientos en función del sustrato.

La HR de deposición afecta al secado de los recubrimientos, HR altas significan tiempos de secado más largos. Para los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 y TiO₂-B-Tritón a HR 70%, los problemas de secado se acentúan y es difícil obtener recubrimientos homogéneos, por lo que esta HR fue descartada para ensayos sucesivos.

Comparando los recubrimientos obtenidos sobre sustratos de Si (111) y portaobjetos de vidrio, en ambos casos hay un aumento del espesor y una disminución del índice de refracción con la cantidad de surfactante. Además se observa que ni espesor ni el índice de refracción varía con la HR de deposición.

Tabla 5.6 Caracterización de los recubrimientos TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante.

Composición	Surfat/TiCl ₄	HR (%)	Sustrato de Si (111)			Sustrato de Vidrio			Estructura	
			e(nm)±0,02	n±0,05	α _{contacto} (°)	e(nm)±0,02	n±0,05	α _{contacto} (°)		
TiO ₂ -B	-----	20	82	2,03	65	92	2,05	13	Denso	
TiO ₂ -B F127	0,005	20	106	1,80	-----	160	1,64	-----	Mesoestructurado	
		20-70	111	1,79	73	166	1,63	18	Mesoestructurado	
TiO ₂ -B Brij58	0,01	20-70	145	1,62		224	1,53		Mesoporoso	
		0,05	20-70	97	1,82	-----	160	1,71	-----	Mesoporoso
		0,1	20	104	1,72	69	194	1,60	31	Mesoporoso
			50	91	1,72	58	195	1,64	24	Mesoestructurado
TiO ₂ -B Tritón	0,3	20-70	111	1,68		203	1,62		Mesoest. parcial	
		0,2	20-70	109	1,87	-----	190	1,83	-----	Mesoporoso
		20	150	1,83		214	1,78		Mesoporoso	
		50	120	1,81	67	227	1,70	29	Mesoporoso	

Sin embargo, si se observan diferencias en el espesor y el índice de refracción con el tipo de sustrato. Se obtienen espesores mayores e índices de refracción menores para los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio. Además, el ángulo de contacto es más bajo para los recubrimientos depositados sobre portaobjetos de vidrio (entre 20-30°), frente a (60-70°) para los recubrimientos sobre silicio. Este comportamiento se debe a la diferencia de energía superficial entre el sol y el sustrato, que afecta a la curvatura de las micelas. Tras la deposición, la energía superficial del recubrimiento varía mostrando diferente hidrofiliidad o hidrofobicidad [2].

En cuanto al recubrimiento de TiO₂-B no se observa variación ni del espesor ni del índice de refracción con el tipo de sustrato, aunque si hay diferencias en el ángulo de contacto debido a la pequeña cantidad de surfactante que se añadió para mejorar la mojabilidad del sol sobre el sustrato de vidrio.

Para confirmar el estudio se seleccionaron los recubrimientos de TiO₂-B-0,005 F127 a HR 20-70%, TiO₂-B-0,1 Brij58 a HR 20% y 50%, y TiO₂-B-0,3 Tritón a HR 50% (Tabla 5.6), depositados sobre portaobjetos de vidrio por ser los que tienen espesores más altos e índices de refracción más bajos, asociados con altas porosidades.

Con estas composiciones y con el fin de aumentar la masa depositada, se prepararon recubrimientos homogéneos y transparentes en multicapa sobre sustrato de vidrio, a velocidad de extracción de 35 cm/min y controlando la humedad relativa.

5.3.2.1 Caracterización estructural de los recubrimientos de TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante

Se ha estudiado la estructura de los recubrimientos de TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante de la Tabla 5.6 por FTIR y DRX-ángulo rasante. La Figura 5.3 muestra los espectros de FTIR de los recubrimientos de TiO₂-B, TiO₂-B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20% y TiO₂-B-0,3Tritón a HR 50%, antes y después del tratamiento térmico.

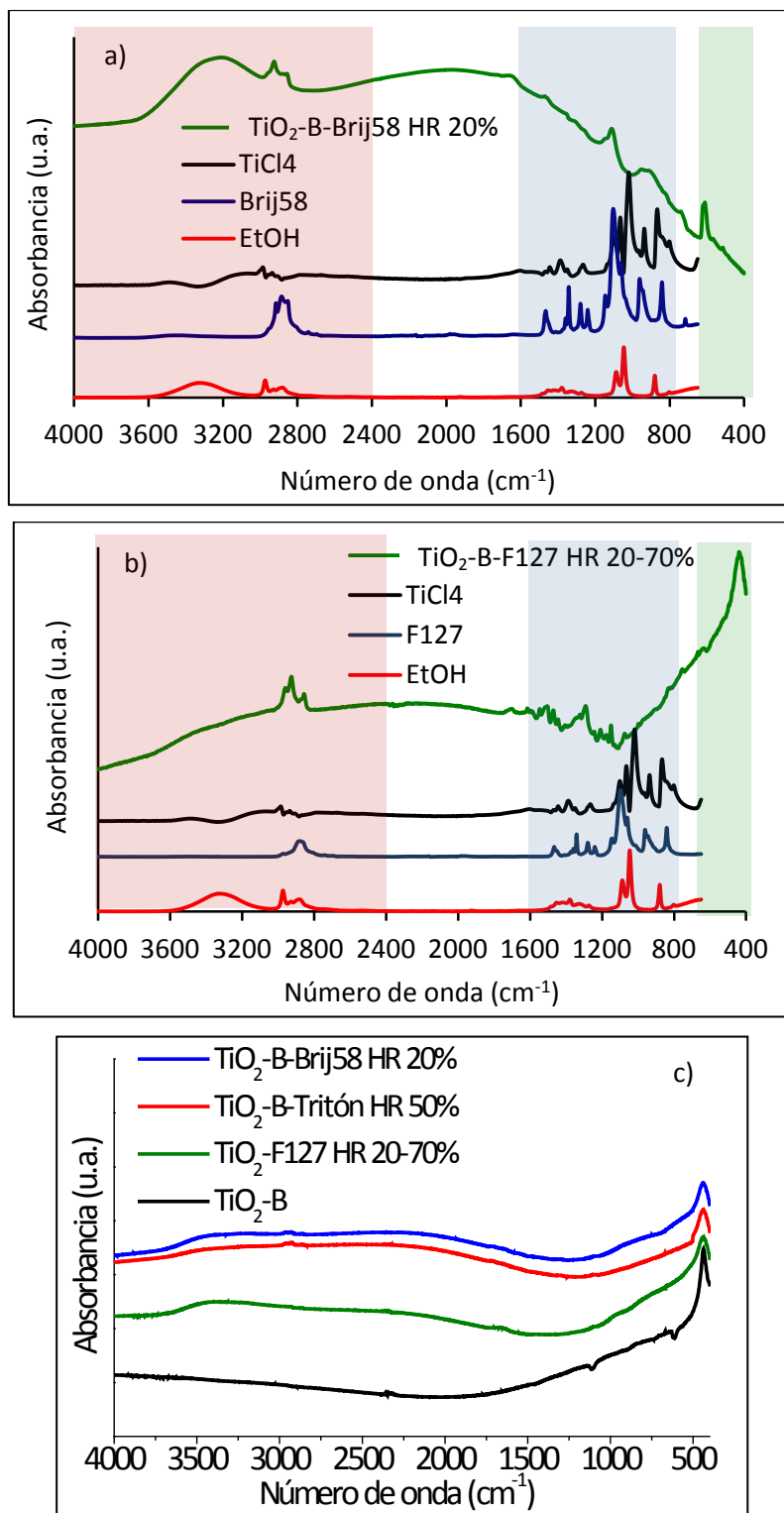


Figura 5.3. FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20% (a) y TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% (b) antes del tratamiento así como también $TiCl_4$, F127, Brij58 y EtOH; y de los recubrimientos de TiO_2 -B-surfactante (c) después del tratamiento térmico.

En la *Figura 5.3 a) y b)* se comparan los espectros de los precursores TiCl_4 , EtOH, F127 y Brij58 junto con los espectros de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% (a) y $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ a HR 20-70% (b) para identificar las bandas principales de los enlaces presentes en los recubrimientos antes del tratamiento térmico.

En el intervalo a bajos número de onda (entre 400 a 800 cm^{-1} , señalado en el gráfico en color verde), los recubrimientos presentan dos bandas intensas a 665 y 430 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti^[3] del TiO_2 . Por otro lado, las bandas de la región de 800 a 1600 cm^{-1} (intervalo color azul) corresponden a las vibraciones de los enlaces C-H^[4-5] de los surfactantes. En concreto, el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% (*Figuras 5.3 a)* muestra dos bandas a 1000 y 1150 cm^{-1} asignadas a las dos bandas principales del Brij58 presentes en el recubrimiento antes del tratamiento térmico. El recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ a HR 20-70% (*Figuras 5.3 b)* presenta tres bandas a 1150 , 1350 y 1550 cm^{-1} que se corresponden con las señales asignadas con el F127. En la intervalo entre 2400 y 4000 cm^{-1} (color rojo), los recubrimientos presentan bandas a 2930 y 2870 cm^{-1} asociadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces de los grupos CH_2 del etanol y una banda ancha entre 3600 y 3300 cm^{-1} que se asocia a la vibración de los enlaces O-H del etanol.

Tras el tratamiento térmico (*Figura 5.3 c)* se observa una única banda a 435 cm^{-1} asignada a la cristalización del TiO_2 en forma de anatasa^[3]. No se observan bandas asignadas al surfactante confirmando su completa eliminación y que el tratamiento térmico es adecuado para obtener TiO_2 en forma de anatasa.

Los recubrimientos se caracterizaron mediante DRX a ángulo rasante (DRX-Rasante) para 2θ entre $20\text{-}70^\circ$, para confirmar la cristalización del TiO_2 en fase anatasa y calcular el tamaño de cristal. La *Figura 5.4* muestra los espectros de DRX-Rasante de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ HR 20-70%, $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ HR 50%, $\text{TiO}_2\text{-B-0,3Tritón}$ HR 50% y $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ HR 20%, tras el tratamiento térmico.

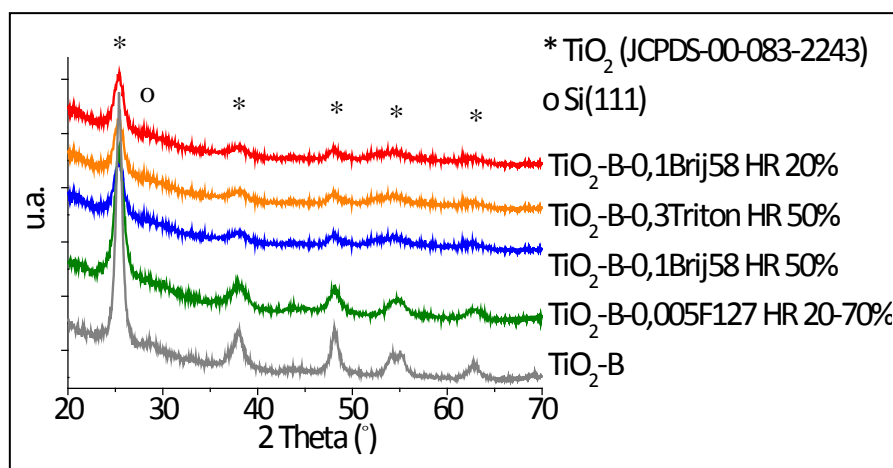


Figura 5.4. DRX-Rasante de los recubrimientos de TiO₂-B, TiO₂-B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 50%, TiO₂-B-0,3Tritón a HR 50% y TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20%, tras el tratamiento térmico.

La indexación de los espectros indica la cristalización del TiO₂ en su forma anatasa asociada a una estructura tetragonal (JCPDS-00-083-2243). No se observa formación de TiO₂ en forma de rutilo para ninguna de las composiciones. Los recubrimientos de TiO₂-B y TiO₂-B-0,005F127 HR 20-70% muestran picos de difracción de mayor intensidad, lo que se asocia con una estructura mejor cristalizada.

A partir de los espectros de DRX-Rasante se ha calculado el tamaño de cristal del TiO₂-anatasa (D) para todos los recubrimientos, seleccionando el pico a $2\theta_B = 25,2^\circ$, correspondiente al plano (101) a partir de la anchura del pico a mitad de la altura (Tabla 5.7).

Tabla 5.7 Tamaño de cristal de los recubrimientos de TiO₂-B, TiO₂-B-surfactante.

Composición	HR _{deposición}	D (±1nm)
TiO ₂ -B	20	10
TiO ₂ -B-0,005F127	20-70	8
TiO ₂ -B-0,1Brij58	20	5
	50	7
TiO ₂ -B-0,3Tritón		

Se observan tamaños de cristal y números de cuentas mayores para los recubrimientos de TiO₂-B y TiO₂-B-0,005F127 HR 20-70%, coincidiendo con los resultados de FTIR.

Los tamaños de cristal obtenidos para los recubrimientos de TiO₂-B-0,005F127 y TiO₂-B-0,1Brij58 coinciden con los resultados de Sakatani ^[6] y Angelomé ^[1], que obtienen

recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 -anatasa utilizando TiCl_4 , F127 y Brij58, con tamaños de cristal entre 7 y 15 nm.

5.3.2.2 Ordenamiento de los poros de los recubrimientos TiO_2 -B-surfactante

Los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio (Tabla 5.6) se analizaron por DRX- ángulo bajo. La Figura 5.5 muestra los difractogramas de los recubrimientos de TiO_2 -B-F127 a HR 20-70% para las relaciones molares F127/ TiO_2 0,005 y 0,01 tratados a 130°C y a 500°C .

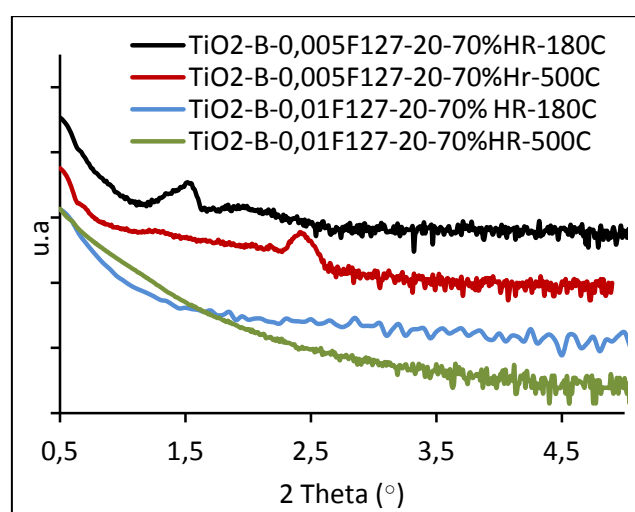


Figura 5.5. Difractograma de RX bajo ángulo para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 y TiO_2 -B-0,01F127 depositados a HR 20-70% y tratados a 130°C y 500°C .

En la Figura observamos la presencia de un pico de difracción para los recubrimientos preparados con la relación molar de 0,005, indicando que estos recubrimientos están mesoestructurados. Sin embargo, el desplazamiento del pico principal de difracción con el tratamiento térmico indica que la eliminación del surfactante genera la contracción de la red inorgánica o la deformación de la misma, pero sin afectar a la mesoestructuración. El aumento de la concentración de surfactante produce la pérdida total o parcial de dicho ordenamiento. Al no obtener pico antes ni después del tratamiento a 500°C , se considera que el secado de la capa se produce de forma rápida sin que tenga lugar la micelización del surfactante.

Se realizó un estudio análogo para los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 depositados a 50 % de HR y para las relaciones molares 0,05 y 0,1. La *Figura 5.6* muestra los difractogramas para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,05Brij58 y TiO_2 -B-0,1Brij58 tratados a $500^\circ C$. En este caso, para las dos relaciones molares se observa un pico de difracción indicando que los recubrimientos están mesoestructurados, y que el aumento de la cantidad de surfactante no origina la pérdida del ordenamiento.

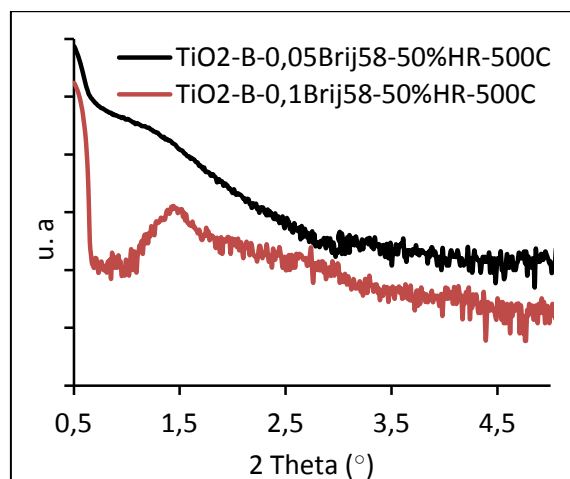


Figura 5.6. Difractograma de RX bajo ángulo de los recubrimientos de TiO_2 -B-0,05Brij58 y TiO_2 -B-0,1Brij58 depositados a HR 50% y a $500^\circ C$.

Por otro lado, se ha estudiado la influencia de la HR de deposición a la mesoestructuración y para ello se prepararon recubrimientos de la composición TiO_2 -B-0,005F127 a humedades relativas de 20, 50, 20-70 y 60 % (*Figura 5.7*). En la figura se observa que todos los recubrimientos preparados a humedades relativas por encima del 50 % están mesoestructurados, porque aparece un pico de difracción, aunque la posición de este pico cambia con la HR. Esto indica que la estructura de poros se deforma o cambia ligeramente con la HR de deposición. Por otro lado, observamos que el recubrimiento depositado a 50 % de HR, tiene un pico muy ancho, asociado a una estructura de poros deformada. Para el recubrimiento preparado al HR del 60 %, se observan tres picos de difracción, correspondiendo con un mejor ordenamiento de la red. En general, se necesitan humedades relativas altas para obtener ordenamiento de los poros o de la matriz inorgánica.

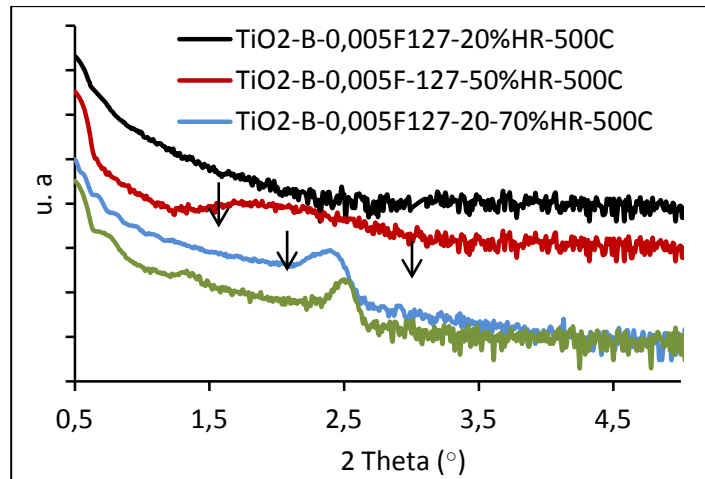


Figura 5.7. Difractograma de RX bajo ángulo para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ depositados a HR 20, 50, 60 y 20-70 %, tratados a 500°C .

En el caso de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,05Brij58}$ preparados a distintas humedades relativas, 20, 50 y 20-70 % (Figura 5.8) se observa el mismo comportamiento que para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$, se necesitan HR por encima del 50% para tener mesoestructuración de poros. Como en el caso anterior, el recubrimiento depositado al 50 % HR muestra un pico muy ancho.

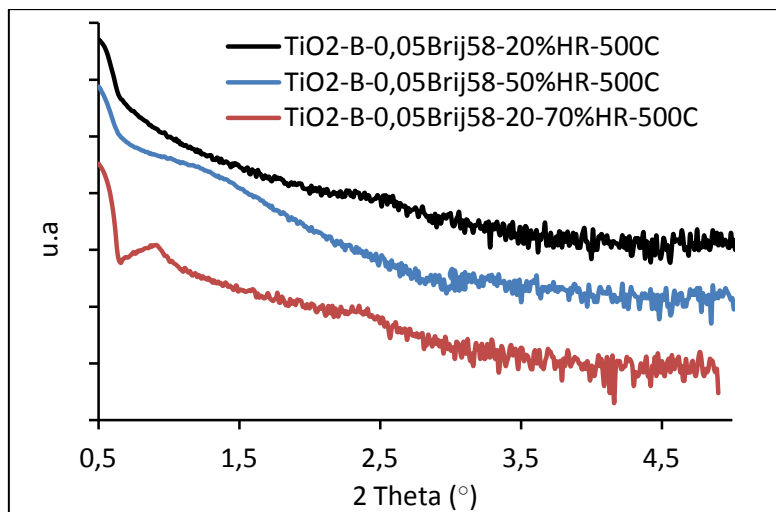


Figura 5.8. Difractograma de RX bajo ángulo para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,05Brij58}$ preparados a 20, 50 y 20-70 % de HR y tratados a 500°C .

Se analizaron los recubrimientos de la composición $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ (Figura 5.9), con mayor cantidad de surfactante, en función de la HR. En este caso, solo se obtiene pico de

difracción para el recubrimiento depositados a HR del 50 %. Para las demás HR no se controla la micelación durante el proceso de secado y no se alcanza la mesoestructuración de los recubrimientos.

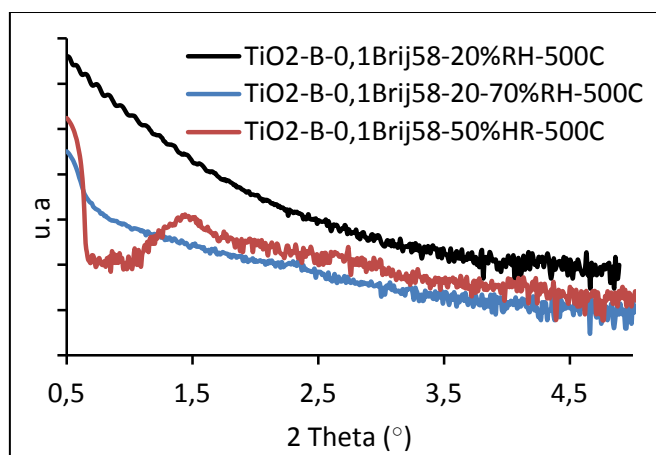


Figura 5.9. Diffractograma de RX bajo ángulo para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 preparados a 20, 20-70 y 50% de HR y tratados a $500^\circ C$.

Por último, se han analizado de forma análoga, los recubrimientos de TiO_2 -B-Tritón pero en este caso para ninguna de las condiciones estudiadas se obtuvieron recubrimientos mesoestructurados.

El ordenamiento de la porosidad se confirmó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (MET-AR). La Figura 5.10 muestra las imágenes de MET de los recubrimientos TiO_2 -B-0,005F127 (a) y TiO_2 -B-0,01F127 (b) depositados a HR de 20-70%, y tratados térmicamente a $500^\circ C$.

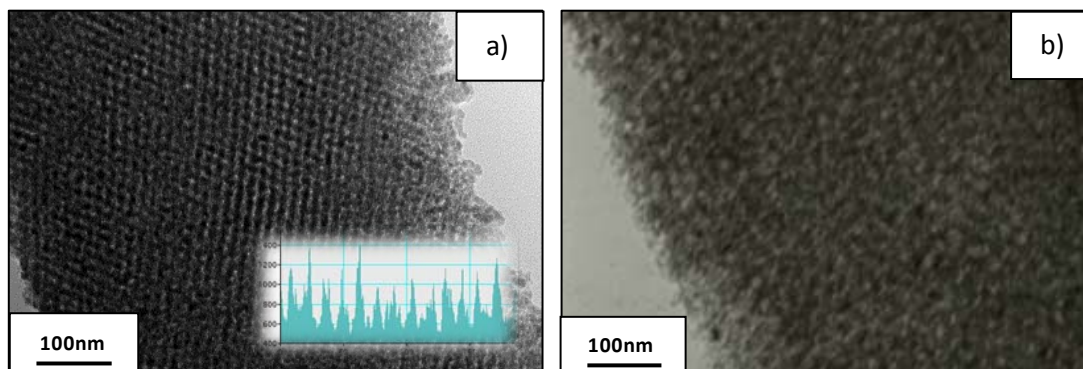


Figura 5.10 MET de los recubrimientos TiO_2 -B-0,005F127 (a y b) y TiO_2 -B-0,01F127 (b) a HR 20-70%.

Coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX, el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ (Figura 5.10 a) muestra una estructura perfectamente ordenada con una distribución uniforme de poros frente al recubrimiento $\text{TiO}_2\text{-B-0,01F127}$ (Figura 5.10 b) que presenta poros de tamaño uniforme pero sin ordenamiento. El análisis por MET-AR del recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ (Figura 5.10 c) permite determinar el tamaño de poro, en torno a 11 nm, y la tamaño de la pared inorgánica de 3,5 nm.

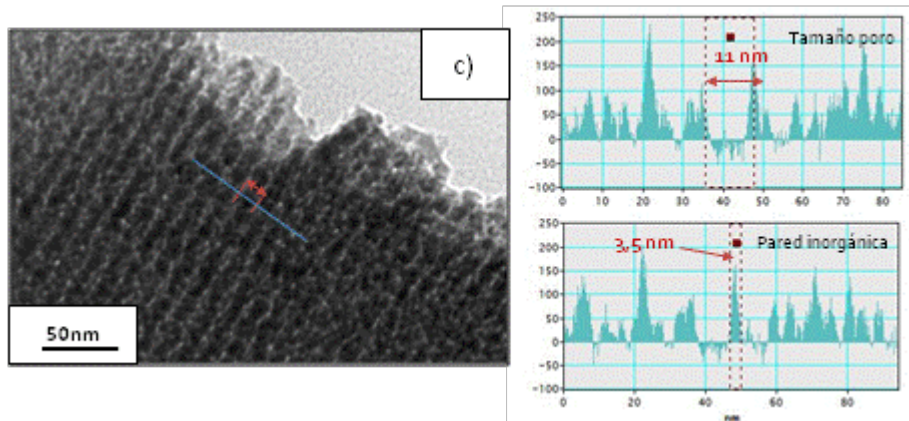


Figura 5.10 c) MET-AR de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ y tamaño de poro y de la pared inorgánica.

Un análisis más detallado del recubrimiento (Figura 5.10 d) permite observar los planos cristalinos de la matriz inorgánica, y asociarlos a TiO_2 en su forma anatasa. $d=33 \text{ \AA}$, (101) titania $2\theta= 25,2$.

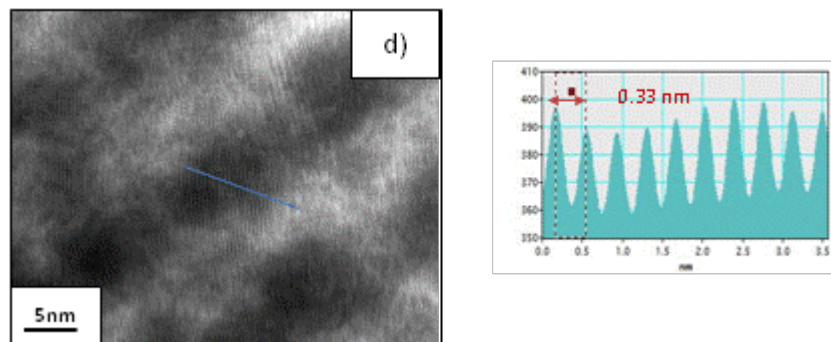


Figura 5.10 d) MET-AR de los planos cristalinos de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$.

Comparando los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-Brij58}$ con dos relaciones de surfactante 0,05 y 0,1 (Figura 5.11).

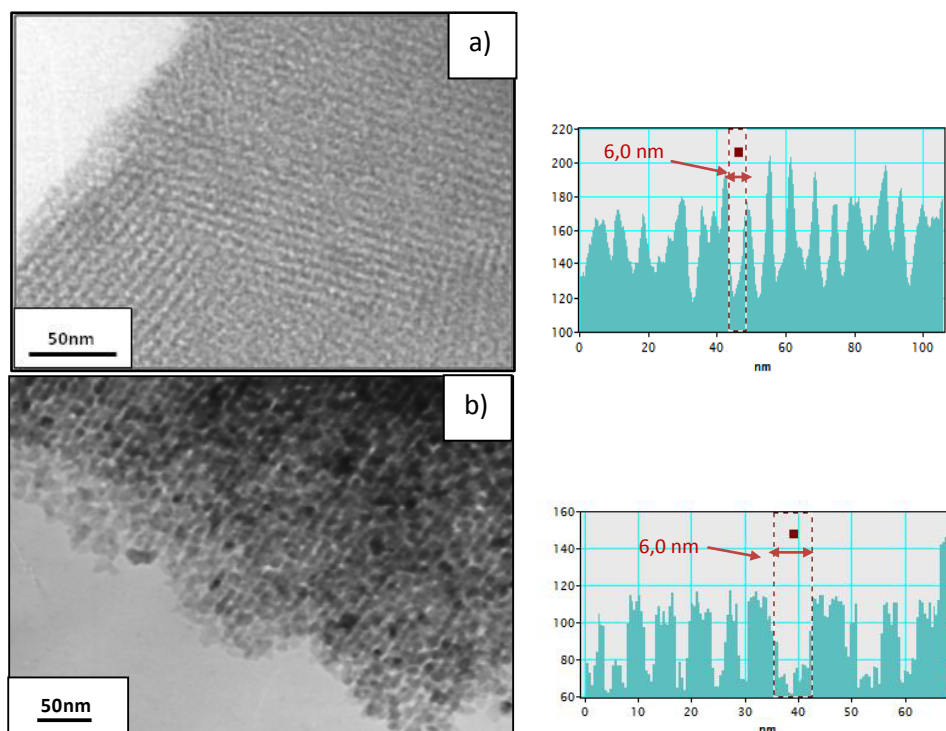


Figura 5.11. MET de los recubrimientos de TiO_2 -B-0,05Brij58 (a) y TiO_2 -B-0,1Brij58 (b).

El estudio análogo de la cantidad de surfactante para los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 depositados a 50 % de HR para las relaciones molares 0,05 y 0,1 confirma los resultados obtenidos mediante DRX-Rasante. Los recubrimientos muestran ordenamiento de los poros para las dos relaciones molares, confirmando que en este caso, el aumento de la cantidad de surfactante no origina la pérdida del ordenamiento.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión de los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005Brij58 depositados a distintas humedades relativas se muestra en la Figura 5.12.

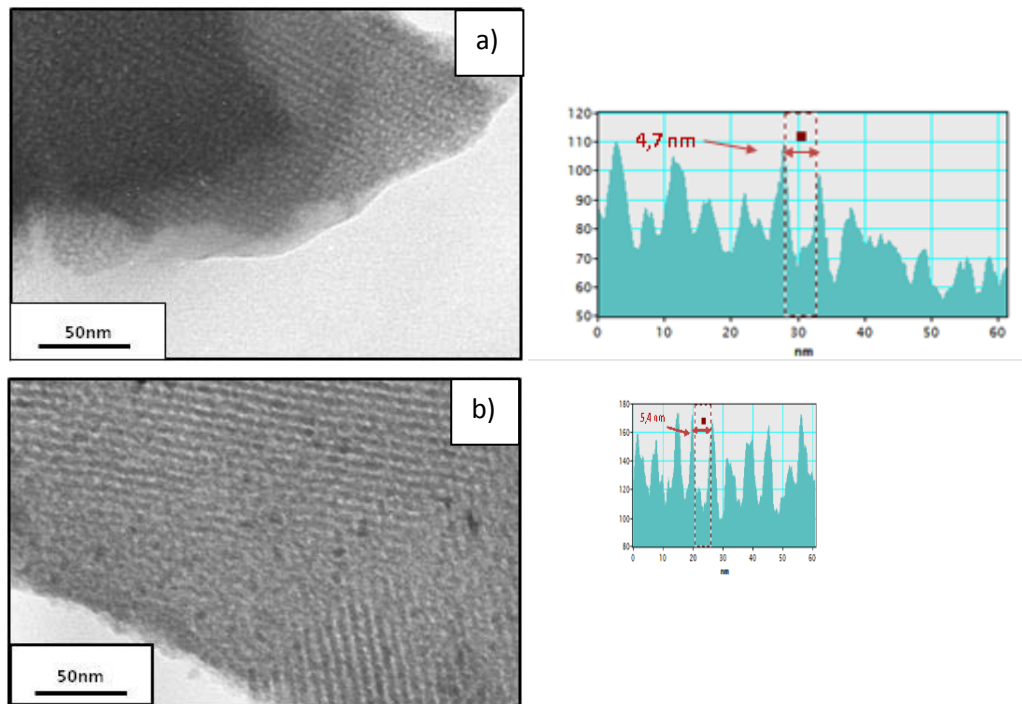


Figura 5.11. MET de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,05Brij58}$ a HR 50% (a) y 60% (b).

Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,05Brij58}$ a HR 40% (Figura 5.12 a) y 60% presentan mesoestructuración con un tamaño de poro homogéneo, en torno a 4,7 y 5 nm. Se observa que la HR de deposición no varía el tamaño de poro ni el ordenamiento de los poros y son necesarias altas HR, en torno al 50% para obtener mesoestructuración de los recubrimientos, confirmando los resultados obtenidos por DRX.

Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,3Triton}$ a HR 20-70% (Figura 1.13) muestran una distribución de poro homogénea con tamaños con tamaño de poro en torno a 2,5 nm.

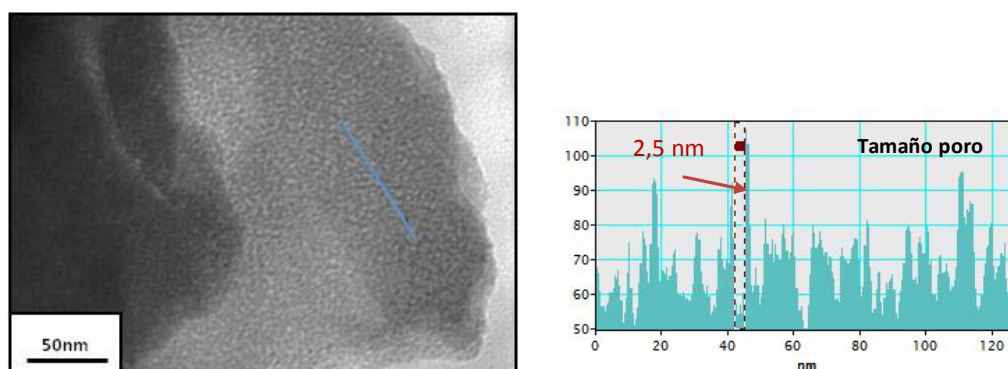


Figura 5.11. MET de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,05Brij58}$ (a) y $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ (b).

Estos resultados coinciden con los de los autores Sakatani ^[6] y Ortel y col. ^[7] que preparan recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 -anatasa a partir de $TiCl_4$ y F127, a HR 60% y obtienen ordenamiento de los poros con estructura cúbica $Im3m$ hasta temperaturas de 600 ° C. Soler-Illia ^[8-9], Grosso ^[10-12] y Bass y col. ^[13] preparan recubrimientos de TiO_2 -anatasa mesoestructurados de estructura tipo hexagonal a HR 20-70%, 30-60% y 15-75%, utilizando como precursores $TiCl_4$ y F127 en relación molar $F127/TiCl_4=3-6 \times 10^{-3}$. Utilizando la misma ruta de síntesis, Lancelle-Beltran ^[14] obtiene este tipo de estructura para recubrimientos de TiO_2 -anatasa mesoestructurados mediante centrifugado a HR de 45-60%. Koh y col. ^[15] muestran recubrimientos de TiO_2 -anatasa mesoestructurados mediante centrifugado a alta HR (70-80%) con estructura romboédrica.

A partir de estos resultados se seleccionan las composiciones de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 y 50% y TiO_2 -B-0,3Tritón para continuar con los estudios de elipsometría y posteriormente evaluar su actividad fotocatalítica.

5.3.2.3 Caracterización Elipsométrica de los recubrimientos de TiO_2 -B-surfactante

Se realizó el estudio de porosidad mediante “Elipsometría Espectral Porosimétrica” (EEP) a partir de las isothermas de adsorción- desorción de agua para determinar el volumen (V_{poro}) y distribución de tamaño de poro (Φ_{poro}), la superficie específica (S_s) y expuesta (S_{exp}) de los recubrimientos de TiO_2 -B y TiO_2 -B-surfactante seleccionados. Los resultados se analizan en función del tipo de surfactante y de la cantidad de masa depositada. Para ello, se ha medido la variación del espesor y del índice de refracción en función de la HR (*Figura 5.7*) para los recubrimientos TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% (a), TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 (b) y 50% (c) y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% (d).

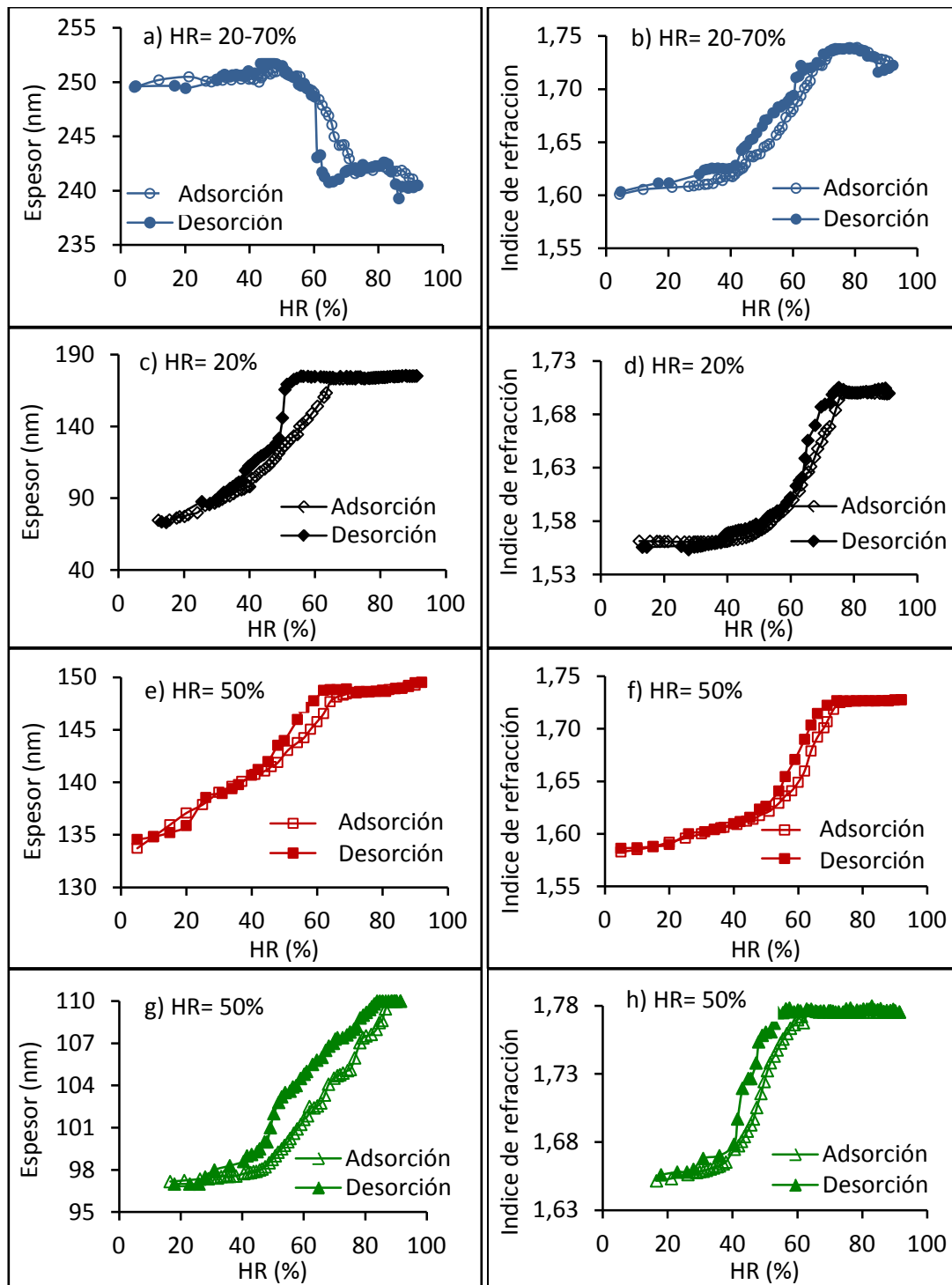


Figura 5.7 Espesor e índice de refracción en función de la HR para los recubrimientos $TiO_2-B-0,005F127$ a HR 20-70% (a y b), $TiO_2-B-0,1Brij58$ a HR 20% (c y d) y 50% (e y f) y $TiO_2-B-0,3Tritón$ a HR 50% (g y h).

Las *Figura 5.7 a y b)* muestran el comportamiento del espesor e índice de refracción del recubrimiento de TiO_2 -B-0,005F127 depositado a HR 20-70%. A bajas HR, tanto el espesor como el índice de refracción se mantienen prácticamente constantes, indicando que los poros se están llenando con vapor de agua. Cuando la HR alcanza en torno al 50%, se produce un aumento brusco del índice de refracción y una disminución del espesor, producido por la condensación del agua dentro de los poros, que provoca la contracción de las paredes de los mismos ^[16]. Cuando la HR llega a valores cercanos al 70% el índice de refracción y el espesor vuelven a estabilizarse indicando que los poros se han llenado completamente de agua.

Por otro lado, los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 (*Figuras 5.7 c y e)* muestran un aumento suave y continuo del espesor en función de la HR, hasta el 45-50% donde se produce un cambio brusco de pendiente. Este comportamiento es inverso al observado en otras composiciones por otros autores en los estudios de EEP ^[17] y puede deberse a diferencias en el tamaño y la geometría del poro y a la tensión superficial de los recubrimientos.

Los recubrimientos de TiO_2 -B-0,3Tritón (*Figuras 5.7 g y h)* muestran una tendencia similar a la de los recubrimientos con F127.

A partir de los datos de índice de refracción y espesor en función de la HR y aplicando el modelo de aproximación media efectiva de Bruggeman (BEMA) se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción y los volúmenes de poro de los recubrimientos. Por otro lado, utilizando la ecuación de Kelvin se calculó la distribución de tamaño de poro para todos los recubrimientos. La *Figura 5.8* muestra las isothermas de adsorción-desorción y los tamaños de poro de los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% (a y b), TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 (c y d) y 50% (e y f) y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% (g y h).

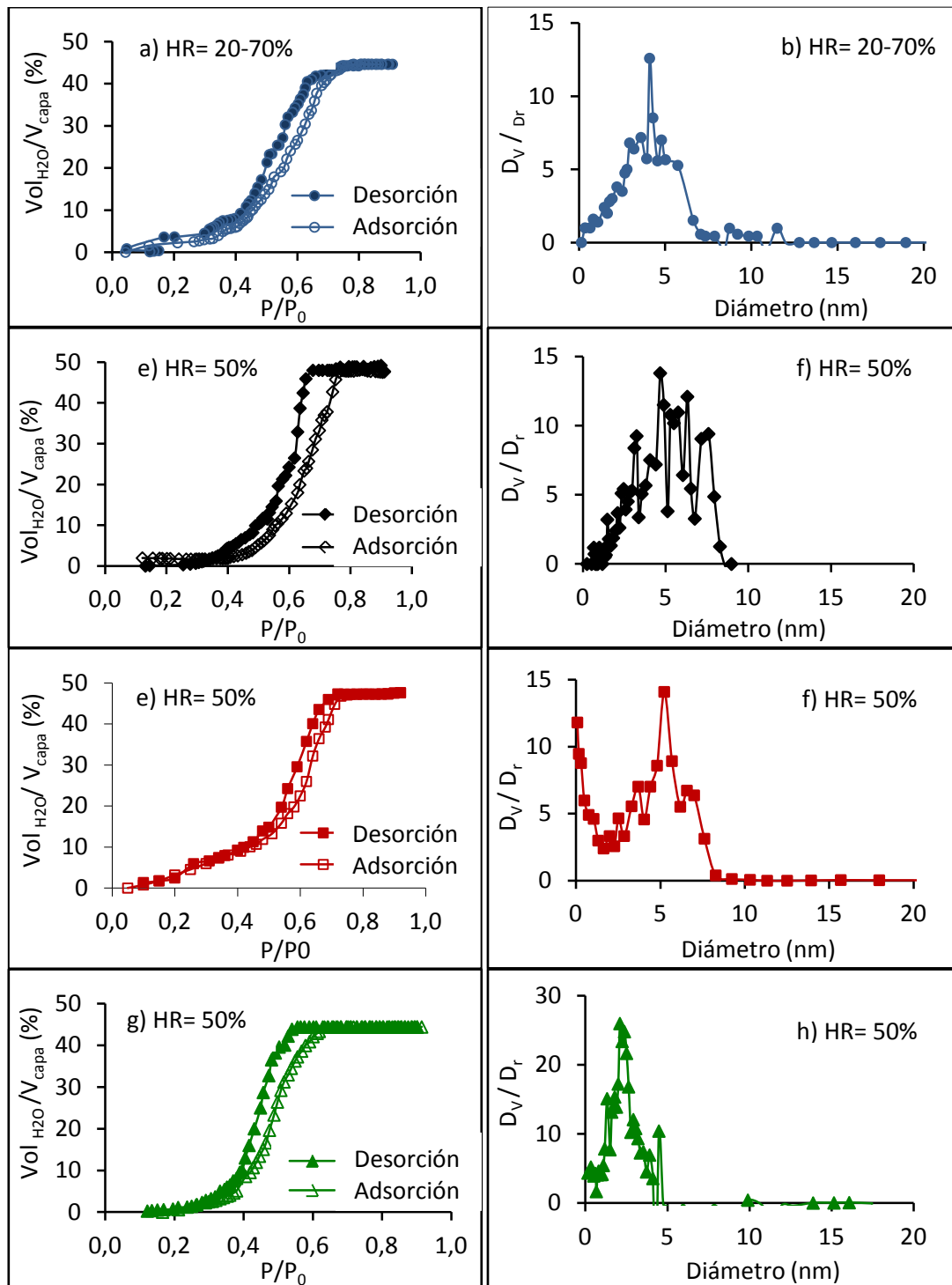


Figura 5.8 Isothermas de adsorción-desorción de agua y distribución de tamaño de poro de los recubrimientos de TiO₂-B-0,005F127 a HR 20-70% (a y b), TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20 (c y d) y 50% (e y f) y TiO₂-B-0,3Tritón a HR 50% (g y h).

Todas las isothermas de adsorción-desorción de agua son de tipo IV, típicas de materiales mesoporosos ^[16]. A presión parcial baja (P/P_o) se observa un aumento lineal y suave del volumen de agua adsorbido por volumen total de recubrimiento (V_{H_2O}/V_{capa}), hasta un valor de P/P_o a partir del cual el V_{H_2O}/V_{capa} aumenta bruscamente lo que se asocia con la condensación del agua adsorbida y el comienzo del llenado de los poros ^[18]. V_{H_2O}/V_{capa} hasta un valor máximo de P/P_o , a partir del cual el volumen se estabiliza y permanece constante, indicando el llenado total de los poros con vapor de agua.

El recubrimiento de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% presenta un volumen de poro del 45% y el cambio de pendiente tiene lugar a $P/P_o = 0,45$. Los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 y 50% muestran volúmenes de poro de 45 y 47% superiores al del recubrimiento con F127, y el cambio de pendiente tiene lugar a valores de P/P_o más altos ($\sim 0,5$), indicando un mayor tamaño de poro. El recubrimiento de TiO_2 -B-0,3Tritón presenta un volumen de poro similar al del recubrimiento con F127, pero el cambio de pendiente se produce a P/P_o en torno a 0,4 asociado con tamaños de poro menores que los recubrimientos con F127 y Brij58.

En el proceso de desorción se observan curvas de histéresis, típicas de recubrimientos mesoporosos, asociada a que la condensación y evaporación capilar del agua dentro de los poros no tienen lugar a la misma presión parcial ^[19]. El tipo de histéresis y la forma de la misma, se asocian con la geometría, el tamaño y la uniformidad de la porosidad. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC ^[20] el tipo de histéresis en las isothermas de tipo IV, se clasifica en 4 tipos: H1 a H4. Todos los recubrimientos presentan histéresis de tipo H1, con isothermas de adsorción y desorción paralelas y prácticamente verticales ^[20], típicas de materiales con poros de geometría cilíndrica y tamaño de poro uniforme ^[21].

En la *Figura 5.8 d y h* se observan distribuciones de tamaño de poro (ρ_{poro}) anchas con ρ_{poro} de 4,7 y 2,4 nm para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% y TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20%. Sin embargo, los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 (*Figura 5.8 b*) y TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 50% (*Figura 5.8 f*) muestran distribuciones de tamaño de poro estrechas con ρ_{poro} de 4 y 5 nm, asociadas con el ordenamiento de la porosidad.

Analizando los resultados, se obtienen tamaños de poro ligeramente más altos para los recubrimientos con F127 y Brij58 frente al recubrimiento con Tritón. Además la HR de deposición no afecta ni al V_{poro} ni al d_{poro} de los recubrimientos.

Con el fin de aumentar la masa depositada se depositaron recubrimientos en dos capas lo cual aumenta el espesor y el índice de refracción, debido al doble tratamiento térmico que colapsa ligeramente la estructura porosa del recubrimiento. La *Figura 5.9* muestra las isothermas de adsorción-desorción y las distribuciones de tamaño de poro de los recubrimientos en multicapa de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ a HR 20-70% (a), $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% (b) y 50% (c) y $\text{TiO}_2\text{-B-0,3Tritón}$ a HR 50% (d).

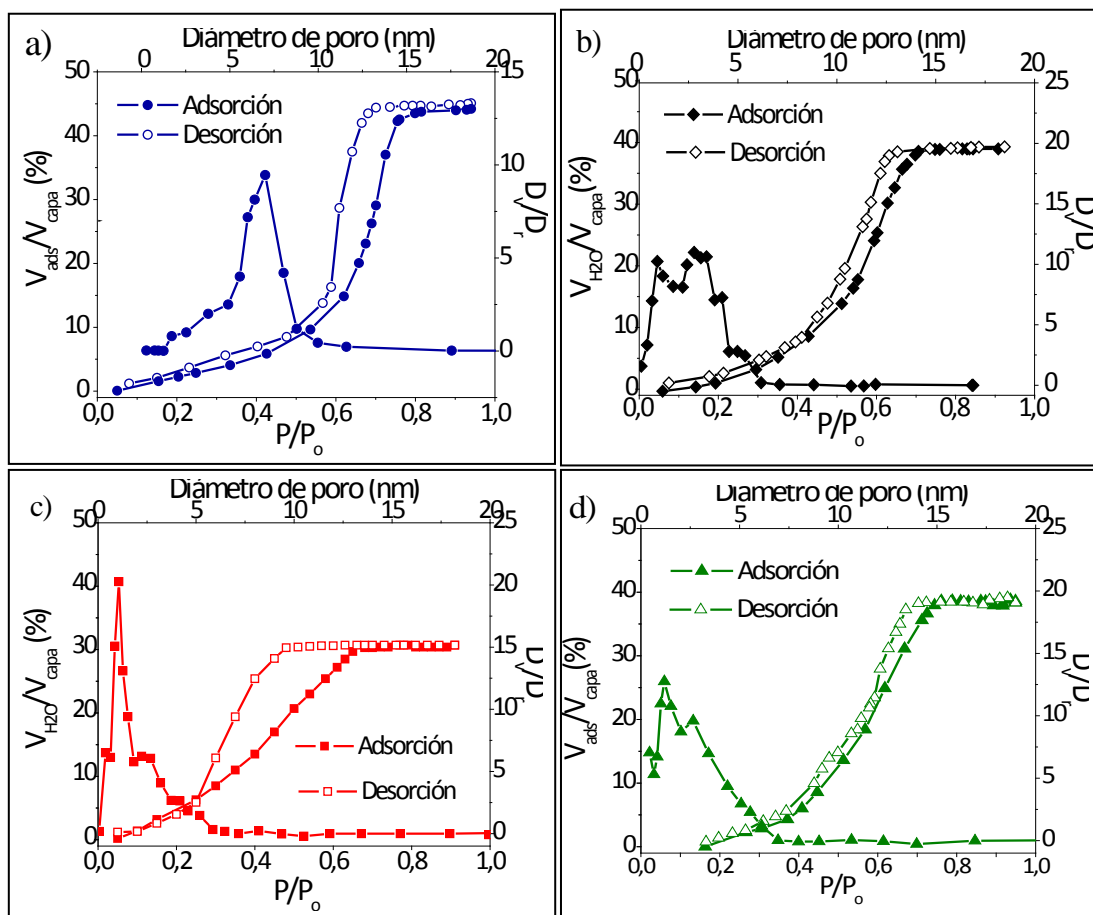


Figura 5.9 Isothermas de adsorción-desorción y distribuciones de tamaño de poro de los recubrimientos en multicapa de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ a HR 20-70% (a), $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% (b) y 50% (c) y $\text{TiO}_2\text{-B-0,3Tritón}$ a HR 50% (d).

Todos los recubrimientos en multicapa presentan isothermas de adsorción-desorción de agua reversibles de tipo IV, con un ciclo de histéresis entre la isoterma de adsorción y de desorción típica de materiales mesoporosos [16].

De acuerdo con la clasificación en 4 tipos H1 a H4, se observan histéresis de clase H1 para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% (Figura 5.9 a)), TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20% (Figura 5.9 b)) y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% (Figura 5.9 d)), con isothermas paralelas y prácticamente verticales [20], típicas de materiales con poros de geometría cilíndrica o tamaño de poro uniforme [21]. Por otro lado, los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 50% (Figura 5.9 c)) presentan histéresis de tipo H2 que se caracteriza por su forma triangular y una marcada bajada en la isoterma de desorción, típica de recubrimientos que presentan poros con cuellos de botella [19] [20].

Los recubrimientos presentan V_{poro} entre 30 y 45% y r_{poro} entre 2,4 y 6,4 nm, ligeramente inferiores a los calculados para los recubrimientos en monocapa. El recubrimiento de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% presenta un V_{poro} mayor (45%) y una distribución de r_{poro} centrado sobre 6,4nm. Estos resultados están de acuerdo con los estudios de EEP de Sakatani y col. [6] sobre recubrimientos de TiO_2 -anatasa mesoestructurados con F127 a HR 60% con V_{poro} del 40% y r_{poro} entre 5,5 y 7,5 nm.

En el caso del recubrimiento de TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% el V_{poro} es de 38% y el r_{poro} es de 2,4 nm, coincidiendo con los resultados de Ho y col. [22] sobre recubrimientos de TiO_2 -anatasa mesoporosos con TritónX100, con $V_{poro} \sim 25\%$ y r_{poro} pequeños ~ 3 nm.

El recubrimiento de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20% presenta un V_{poro} de 40% y r_{poro} de 2,8 nm, mientras que el recubrimiento a HR 50% muestra V_{poro} de 34% y una distribución de r_{poro} bimodal en torno 2,6 nm con cuellos de botella de 1 nm.

Comparando el análisis de EEP de los recubrimientos en mono (Figura 5.8) y multicapa (Figura 5.9), se observa que para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 el V_{poro} y el r_{poro} disminuye, y en el caso del recubrimiento a HR 50% se observa una distribución de tamaño de poro bimodal con poros de tamaño 2,6 nm y cuellos de botella de 1 nm. Para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 el aumento de la masa no produce variación del volumen de poro, sin embargo, el r_{poro} aumenta. Este efecto se produce por la ruptura de la pared existente entre poro y poro durante el tratamiento térmico, de forma que la unión

de dos poros contiguos produce un aumento del V_{poro} . Por último, el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-B-0,3Tritón}$ a HR 50% muestra una leve disminución del V_{poro} con el incremento de la masa del recubrimiento, pero el V_{poro} no varía.

Finalmente, se calculó la superficie específica y expuesta de los recubrimientos. La *Tabla 5.9* resume las propiedades texturales de los recubrimientos determinadas mediante los estudios de elipsometría; espesor (e), índice de refracción (n), volumen de poro (V_{poro}), tamaño de poro (r_{poro}), superficie específica (S_s) y superficie expuesta (S_{exp}). En la *Tabla 5.9* se observa la relación directa entre la S_s y el V_{poro} . Estos resultados coinciden con los estudios de Yang y col. [23] en los cuales se demuestra que la S_s es inversamente proporcional al V_{poro} en recubrimientos mesoporosos de TiO_2 . Al aumentar la masa de los recubrimientos disminuye el V_{poro} y aumenta la S_s , excepto para el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ a HR 20-70% cuyo V_{poro} aumenta con la masa por la ruptura de la pared existente entre poros.

Los recubrimientos muestran S_s elevadas entre 200 y 340 m^2/cm^3 obteniendo S_s altas para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% y 50%. Estos valores de S_s coinciden con los obtenidos por Crepaldi [18], Soler-Illia [24, 8-9, 25], Malfatti [26] y Lancelle-Beltran [14] que obtienen S_s entre 150 y 400 m^2/cm^3 asociados con r_{poro} entre 4 y 20 nm para recubrimientos en similares condiciones. Algunos trabajos expresan la superficie específica (S_s) en unidades de m^2/g , por lo que se han transformado las unidades de S_s en m^2/cm^3 utilizando la densidad de los recubrimientos. Se obtienen S_s entre 87 y 136 m^2/g coincidiendo con los resultados de Tsung y col. [27] en sus estudios de recubrimientos de TiO_2 mesoporosos, con S_s entre 10 y 240 m^2/g .

Por otro lado, se ha calculado la S_{exp} de los recubrimientos teniendo en cuenta el espesor y la S_s (m^2/cm^3) de los mismos. Se obtienen S_{exp} máximas para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% y 50% depositados en multicapa, que corresponden con espesores altos, tamaños de poro pequeños y S_s altas.

Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,005F127}$ a HR 20-70% muestran espesores mayores, índices de refracción menores y volúmenes de poro máximos. Sin embargo, los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-B-0,1Brij58}$ a HR 20% y 50% depositados en multicapa muestran S_{exp} máximas asociadas con espesores elevados, tamaños de poro pequeños y S_s máximas.

Tabla 5.9 Características texturales de recubrimientos de TiO₂-B-surfactante.

Composición	Surfactante/TiCl ₄	HR (%)	n°capas	e(nm)±0,02	n±0,05	ρ(g/cm ³)	V _{poro}	Φ _{poro}	S _s (m ² /cm ³)	S _s (m ² /g)	S _{exp} (cm ²)
TiO ₂ -B	-----	20	1	82	2,03	-----					
			2	150	2,06						
TiO ₂ -B F127	0,005	20-70	1	240	1,59	2,31	45	4	280	121	67
			2	400	1,6	2,34	45	6,4	202	87	100
TiO ₂ -B Brij58	0,1	20	1	176	1,56	2,22	45	4,7	254	114	45
			2	302	1,67	2,55	40	2,8	325	125	120
		50	1	137	1,6	2,34	47	5	272	115	37
			2	270	1,68	2,59	34	1 y 2,6	320	122	110
TiO ₂ -B Tritón	0,3	50	1	166	1,65	2,50	40	2,4	310	124	50
			2	216	1,67	2,56	38	2,4	340	136	90

5.3.2.4 Caracterización fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂-B y TiO₂-B-surfactante, seleccionados en los estudios anteriores, ha sido evaluada en dos medios de reacción:

- Medio Acuoso, través de la degradación de Naranja de Metilo (NM).
- Fase gaseosa, mediante descomposición de Metil Etil Cetonas (MEC).

Se estudiaron los recubrimientos de TiO₂-B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20% y 50%, y TiO₂-B-0,3Tritón a HR 50% depositados mediante inmersión-extracción a velocidad de extracción de 35 cm/min y humedad relativa controlada de 20, 50 y 20-70%, sobre sustratos de vidrio con una primera capa cuasi-densa de SiO₂, y sinterizados a 130° C/ 24h + 350° C/ 3h + 500° C/ 10 minutos. Se prepararon recubrimientos en multicapa de las composiciones seleccionadas utilizando como tratamiento intermedio entre capas 130° C/ 24 h + 350° C/ 90 minutos.

Por otro lado, se estudiaron las propiedades fotocatalíticas de los recubrimientos de TiO₂-B, como referencia.

Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de los recubrimientos seleccionados en función del tipo y la cantidad de surfactante, la superficie específica (S_s) y superficie expuesta (S_{exp}), la cantidad de masa depositada de los recubrimientos y el ordenamiento de los poros.

Descomposición de Naranja de Metilo (NM)

La actividad fotocatalítica en medio acuoso se ha evaluado a partir de la degradación del naranja de metilo (NM) por radiación UV en función del tiempo de irradiación siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.4.3, en las siguientes condiciones de concentración de NM de 3 mg/L a pH=2, una superficie de TiO₂ de 50cm² y tiempos de descomposición de 3 horas.

En primer lugar se realizaron los ensayos de adsorción y fotólisis en las mismas condiciones descritas en el Capítulo 4 (*Figura 4.35*). Tras tiempos de irradiación de 3 horas no se observa degradación de NM descartando posibles fenómenos de competencia de adsorción o fotólisis durante el proceso fotocatalítico.

Una vez fijadas las condiciones de medida y confirmada la ausencia de fenómenos de competencia, se realizaron los ensayos de actividad fotocatalítica de descomposición de NM (Figura 5.10) de los recubrimientos con una capa detallados en la Tabla 5.9.

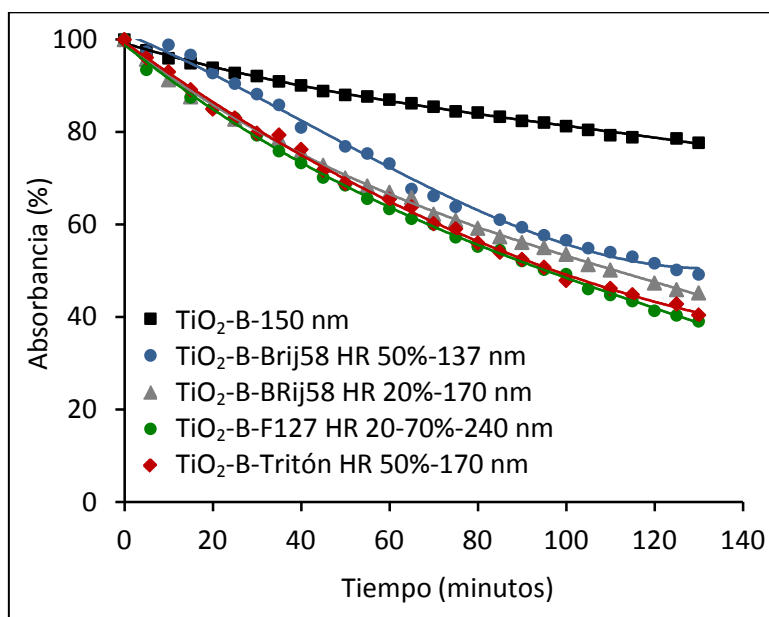


Figura 5.10. Degradación de NM para los recubrimientos TiO_2 -B, TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 y 50% y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50%.

Los recubrimientos de TiO_2 -B-surfactante muestran eficiencias fotocatalíticas superiores al recubrimiento de TiO_2 -B. El mejor comportamiento fotocatalítico se observa para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% con períodos de semivida inferiores a 100 minutos de irradiación. Este comportamiento se asocia con los valores altos de S_{exp} y S_s y con los pequeños valores de ρ_{poro} pequeños [23]. De los recubrimientos porosos, el recubrimiento de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 50% muestra la menor velocidad de degradación de NM debido a que presenta un tamaño de poro grande y una S_s menor.

Y. Chen y D. Dionysious [28] demuestran que el tamaño de poro es un factor clave en la actividad fotocatalítica y que tamaños de poro por debajo de 4 nm, son los más adecuados para obtener máximas eficiencias fotocatalíticas en medio acuoso porque generan recubrimientos con volúmenes de poro elevados y S_s máximas. En este caso, los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50% son los que

presentan tamaños de poro por debajo de 4 nm (3,4 y 2,4 nm, respectivamente), S_s de 280 y 310 (m^2/cm^3) y S_{exp} de 67 y 50 (cm^2).

Kimura y col. [29] presentan resultados similares en la degradación de Azul de Metileno con recubrimientos mesoestructurados de TiO_2 -anatasa. La S_s , el tamaño de cristal y el tipo de estructura de los poros son parámetros importantes en el comportamiento fotocatalítico. Sin embargo, Sakatani y col. [6] muestran actividades fotocatalíticas máximas para recubrimientos mesoestructurados con tamaños de poro de 5,5 y 7,5 nm. Este estudio indica que la actividad fotocatalítica de los recubrimientos depende del conjunto de parámetros que afectan a las propiedades texturales y estructurales y por tanto a la eficiencia fotocatalítica de los mismos.

El recubrimiento de TiO_2 -B tomado como referencia presenta la menor actividad fotocatalítica. En este caso, la S_{exp} a la radiación es la superficie del recubrimiento ya que su porosidad es mínima.

Se ha evaluado el efecto de la masa en la actividad fotocatalítica mediante la degradación de NM de los recubrimientos con dos capas detallados en la *Tabla 5.9*.

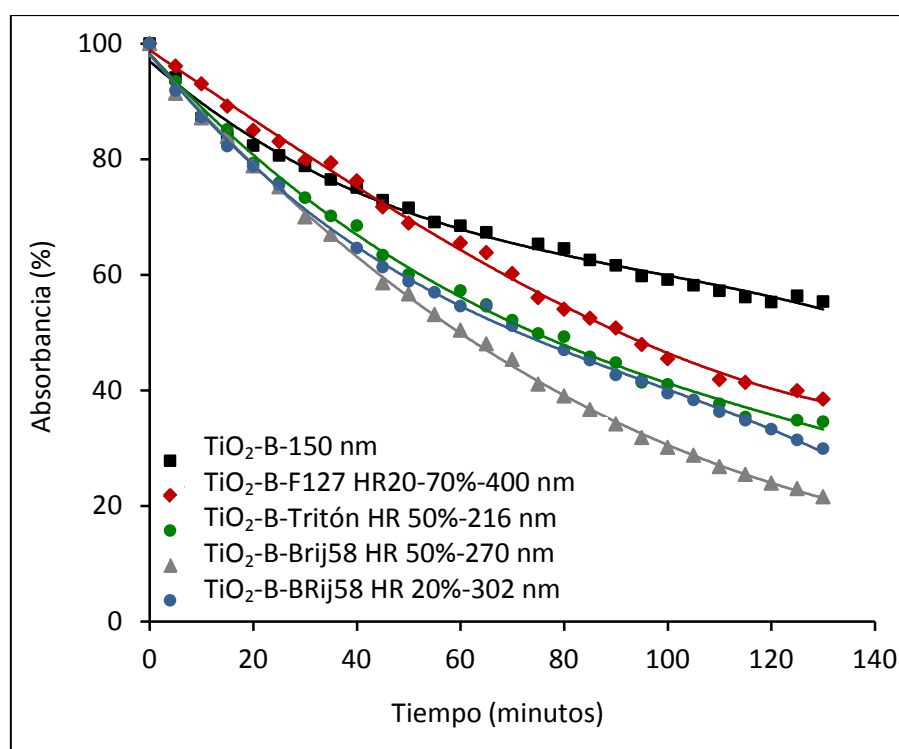


Figura 5.11. Degradación de NM para los recubrimientos en multicapas de TiO_2 -B, TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 y 50% y TiO_2 -B-0,3Tritón a HR 50%.

Se observa que la incorporación de surfactante aumenta la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos frente a los recubrimientos de TiO_2 -B. El recubrimiento de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20% con S_s de $320 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y S_{exp} de 120 cm^2 , muestra la mejor eficiencia fotocatalítica seguido del recubrimiento TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 50% con S_s de $315 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y S_{exp} de 122 cm^2 . Sin embargo, los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 a HR 20-70% y TiO_2 -B-0,3Tritón presentan las velocidades de degradación más bajas, asociado con que tiene un Φ_{poro} de 6,4 nm asociado a una S_s de $202 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, menor que la de los recubrimientos con Brij58.

Sin embargo, el recubrimiento con Tritón tiene un Φ_{poro} pequeño asociado con una S_s elevada pero el espesor bajo en multicapa reduce la S_{exp} y limita la actividad fotocatalítica. Este comportamiento coincide con los resultados mostrados por J. Yu y col. [30-34] de recubrimientos de TiO_2 -anatasa por sol-gel utilizando TBOT, donde demuestran que los recubrimientos con mayor cantidad de masa poseen una S_{exp} a la radiación mayor y por tanto, una eficiencia fotocatalítica más alta.

Se confirma que la actividad fotocatalítica de los recubrimientos está relacionada con la presencia de porosidad abierta, altas superficies expuestas a la radiación y tamaños de poro pequeños coincidiendo con los resultados de Y. Chen y D. Dionysious [28] y Kimura [29].

Relacionando la actividad fotocatalítica de los recubrimientos con mono (*Figura 5.10*) y multicapa (*Figura 5.11*) con los estudios de EEP (*Tabla 5.9*) se observa que el aumento del número de capas de los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 favorece la actividad fotocatalítica ya que disminuye el V_{poro} y el Φ_{poro} , aumentando la S_s y S_{exp} . En cuanto al recubrimiento con F127 el aumento de la masa disminuye la eficiencia fotocatalítica debido a que el Φ_{poro} aumenta por el efecto del tratamiento térmico, disminuyendo la S_s y S_{exp} . La actividad fotocatalítica del recubrimiento de TiO_2 -B-0,3Tritón se ve favorecida por el apilamiento de capas, aumentando la S_s y un Φ_{poro} pequeño, pero el bajo espesor del recubrimiento limita su actividad fotocatalítica.

Se obtienen eficiencias fotocatalíticas máximas en medio acuoso mediante degradación de NM para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20 y 50% en multicapas (2 capas).

Descomposición de Metil Etil Cetonas (MEC)

Se ha evaluado la actividad fotocatalítica en fase gaseosa mediante la degradación de metil etil cetonas (MEC) en función del tiempo de irradiación UV siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.3.3. Se realizó el seguimiento de la concentración de MEC en función del tiempo de reacción durante los ensayos fotocatalíticos mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

Se seleccionaron las condiciones de medida óptimas utilizando cinco concentraciones de MEC entre 0,66 y 1,34 g/m³, 50 cm² de TiO₂, una temperatura de 30° C ($\pm 1^\circ$ C) y HR entre 0- 3% y tiempos de descomposición de 150 minutos. Se seleccionaron los recubrimientos con dos capas detallados en la *Tabla 5.9*.

En primer lugar se realizaron los ensayos de adsorción y fotólisis para una concentración 0,34 g/m³ a temperatura ambiente y HR 0-3%. La *Figura 5.12* muestra los ensayos sin irradiación UV (adsorción) los recubrimientos de TiO₂-B-0,3Tritón depositados a HR 50% y sin recubrimientos (fotólisis).

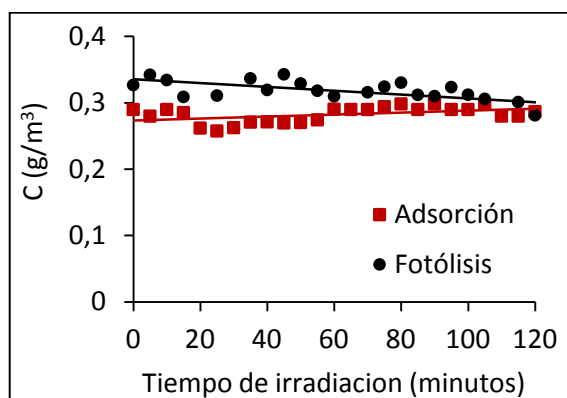


Figura 5.12. Degradación de MEC por fenómenos de adsorción y fotólisis.

La degradación de MEC en los ensayos de adsorción y fotólisis es prácticamente despreciable (en torno al 5%) para tiempos de irradiación UV de 2 horas.

La *Figura 5.13* muestra las curvas de degradación de MEC de los recubrimientos de TiO₂-B-0,1Brij58 depositados a HR 50% para cinco concentraciones de MEC entre 0,06 y 1,34 g/m³ en función del tiempo de irradiación.

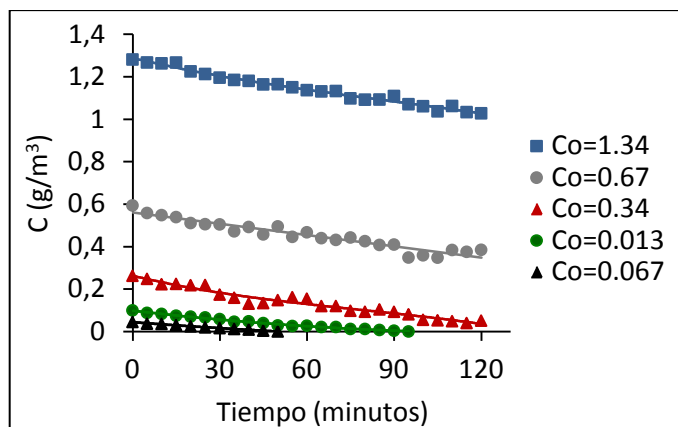


Figura 5.13. Degradación de MEC para concentraciones entre 0,06 y 1,34 g/m^3 , en función del tiempo de irradiación UV para los recubrimientos TiO_2 -B-0,1Brij58 depositados a HR 50%.

Se observa que la concentración de MEC disminuye linealmente con el tiempo de irradiación. A medida que aumenta el tiempo de irradiación UV, decrece la concentración de MEC y comienzan a aumentar las concentraciones de los subproductos. Además, a medida que aumenta la concentración de MEC el tiempo de semivida, definido como el tiempo necesario para que la concentración de MEC disminuya hasta la mitad de su valor inicial es mayor, indicando que la velocidad de reacción decrece con la concentración inicial. Este comportamiento fotocatalítico es típico de compuestos orgánicos volátiles tal como reporta A. Bouzaza y col. [35].

En este trabajo no se ha realizado el seguimiento de los productos de reacción. Sin embargo, existen autores que proponen diferentes productos y subproductos de reacción del MEC [36]. G. Vincent [37] y C. Raillard [36] detectan 3 subproductos de reacción, siendo el acetaldehído el producto principal, se propone el siguiente esquema de degradación (Figura 5.14).

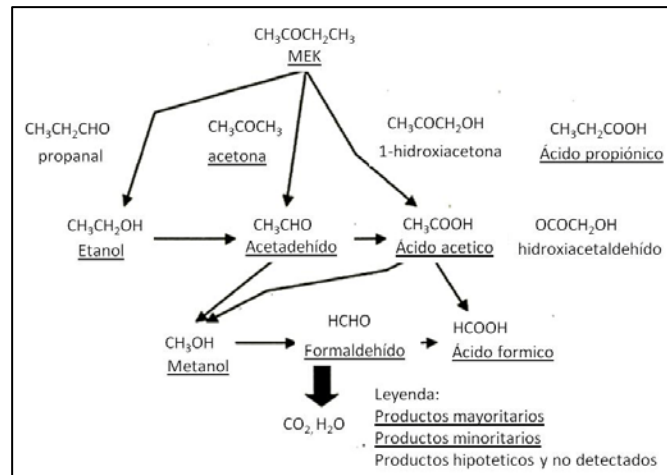


Figura 5.14. Esquema de degradación del MEC, propuesto por Raillard y col. [36].

Como productos intermedios de reacción se obtienen metanol y etanol y como subproductos secundarios a bajas concentraciones se detectan formaldehído, acetona y ácido acético. Chum y col. [38] sin embargo, proponen otros productos de reacción mayoritarios como el ácido propiónico, el ácido acético, la acetona y el acetaldehído.

Se han calculado las cinéticas de degradación de MEC a partir de las curvas de degradación para las distintas concentraciones iniciales (C_0), aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Ecuación 5.1):

$$r_0 = \frac{kKC_0}{1+KC_0}$$

Ecuación 5.1

donde r_0 es la velocidad inicial de reacción ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$), k es la constante cinética de reacción de L-H ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$) y K es la constante de adsorción de L-H ($1/\text{m}^3 \cdot \text{g}$).

Para calcular las velocidades iniciales de reacción (r_0) para las cinco concentraciones iniciales de MEC, se ajustó la curva de degradación de cada concentración a un polinomio de tercer grado (Ecuación 5.2). Se obtuvo la derivada a tiempo cero de este polinomio de tercer grado (Ecuación 5.3) y se realizó el ajuste por mínimos cuadrados (Ecuación 5.4). El valor de r_0 se obtuvo tomando el valor del término c , obtenido a partir del ajuste.

Ecuación 5.2

—

Ecuación 5.3

Ecuación 5.4

siendo $c = r_0$

Por otro lado, se han calculado las constantes cinéticas (k) y de adsorción (K) de Langmuir-Hinshelwood (L-H), a partir de la ecuación de L-H (Ecuación 5.1.). La Figura 5.15 muestra la representación de $1/r_0$ frente a $1/C_0$ y la regresión lineal aplicada para el cálculo de las constantes de L-H para el recubrimiento de TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20% [35,39-40].

Regresión lineal: $y = b \cdot x + a$

—

Ecuación 5.5

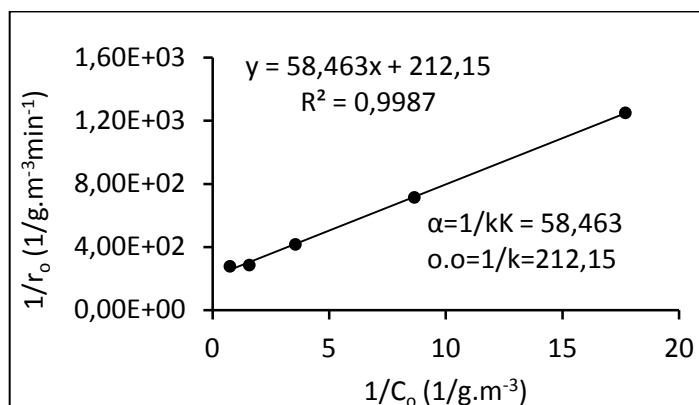


Figura 5.15. Constantes de L-H del recubrimiento de TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20%.

La constante cinética de reacción (k) se obtiene calculando la inversa del valor de la ordenada en el origen de la recta (o.o) y la constante de adsorción (K) es la pendiente (α) de la recta.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos se evalúa a partir de las velocidades iniciales de reacción y de las constantes de reacción (k) y de adsorción (K) de L-H (Tabla 5.12 y Figura 5.16).

La Figura 5.16 muestra las velocidades iniciales de reacción (r_0) en función de la concentración inicial de MEC (C_0), para los recubrimientos de TiO₂-B, TiO₂-B-0,005F127 a HR 20-70%, TiO₂-B-0,1Brij58 a HR 20 y 50%, y TiO₂-B-0,3Tritón a HR 50%.

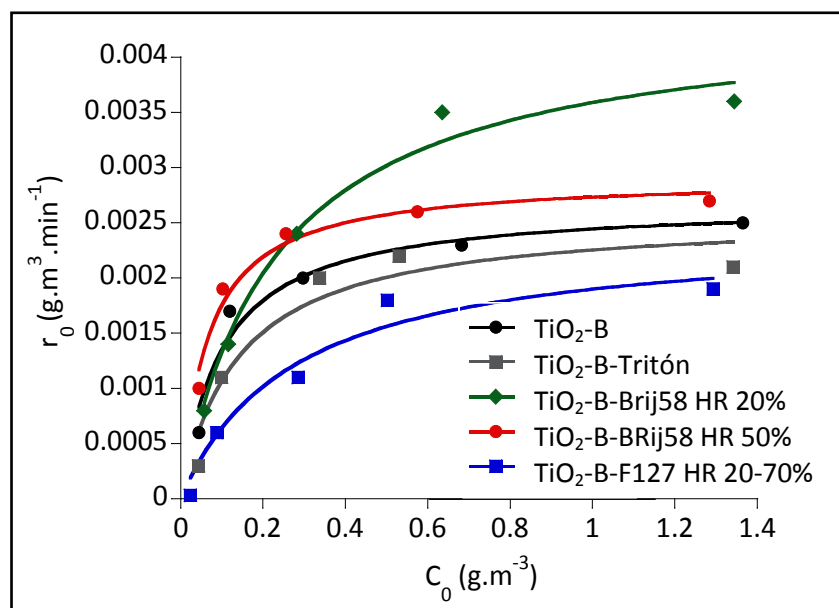


Figura 5.16. Velocidades de reacción de los recubrimientos de TiO_2-B , $TiO_2-B-0,005F127$ a HR 20-70%, $TiO_2-B-0,1Brij58$ a HR 20 y 50%, y $TiO_2-B-0,3Tritón$ a HR 50%.

Tabla 5.12 Constantes cinética (k) y de adsorción (K) de L-H.

Composición	Langmuir- Hinshelwood constants determination			
	k (g/ m ³ .min)	k (x10 ⁻⁴)(g/ m ³ .min)/cm ²	K (1/m ³ .g)	R ²
TiO ₂ -B HR 20%	0.0027 (±0.0003)	2.2 (± 0.2)	10.0 (±2.85)	0.975
TiO ₂ -B 0,005F127 HR 20-70%	0.0024 (±0.003)	1.9 (± 0.2)	3.6 (±1.55)	0.977
TiO ₂ -B 0,1Brij58 HR 20%	0.0044 (±0.0003)	3.5 (± 0.2)	4.3 (±0.83)	0.991
TiO ₂ -B 0,1Brij58 HR 50%	0.0028 (±0.0001)	2.2 (± 0.8)	16.6 (±3.48)	0.983
TiO ₂ -B 0,3Tritón HR 50%	0.0026 (±0.0003)	2.4 (± 0.2)	7.8 (±3.05)	0.978

El recubrimiento de $TiO_2-B-0,1Brij58$ a HR 20% muestra la constante de cinética de reacción (k) más alta, y por tanto la mayor eficiencia fotocatalítica, seguido del recubrimiento $TiO_2-B-0,1Brij58$ a HR 50%. Considerando la S_s (Tabla 5.9) estos recubrimientos presentan los valores de S_s más altos y los ρ_{poro} más pequeños, además de S_{exp} máximas. Estas características justifican la elevada eficiencia fotocatalítica de estos recubrimientos. El comportamiento de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos con

dos capas obtenido en los estudios de MEC coincide con el obtenido en los estudios de degradación de NM.

En cuanto a la constante de adsorción (K) el recubrimiento de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 50% presenta el valor más alto, seguido por los recubrimientos TiO_2 -B > TiO_2 -B-0,3 Tritón HR 50% > TiO_2 -B-0,005F127 HR 20-70%.

Analizando la tendencia de r_o se observa que depende de la C_o (Figura 5.16), a concentraciones altas de MEC el recubrimiento de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 20% presenta la mejor actividad fotocatalítica, mientras que el recubrimiento de TiO_2 -B-0,1Brij58 a HR 50% muestra eficiencias fotocatalíticas mejores a bajas concentraciones. Este comportamiento puede explicarse considerando que a bajas concentraciones de MEC, la velocidad de reacción y por tanto la cinética de descomposición están controladas por la transferencia de masa (adsorción) de las moléculas de contaminante, de forma que se obtienen mejores resultados fotocatalíticos para los recubrimientos con mayores constantes de adsorción (K). Sin embargo, a altas concentraciones de MEC la velocidad de reacción está controlada por la constante cinética de reacción (k), la superficie del recubrimiento se satura porque alcanza la capacidad máxima de adsorción, de forma que los recubrimientos con mayores constantes cinéticas (k) muestran eficiencias fotocatalíticas mayores.

La eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos está estrechamente relacionada con su porosidad. La diferencia en el comportamiento fotocatalítico de los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 están asociadas con sus propiedades texturales (V_{poro} , V_{poro} , S_s y S_{exp}).

El recubrimiento de TiO_2 -B-Brij58 a HR 50% muestra una distribución de tamaño de poro bimodal, con poros de tamaño 2,6 nm con cuellos de botella de 1 nm. Este tipo de poros son más adecuados para obtener eficiencias fotocatalíticas altas a bajas concentraciones de MEC. Sin embargo, a altas concentraciones de MEC, los poros con forma de cuello de botella se saturan rápidamente por adsorción de las moléculas de MEC, disminuyendo la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. En el caso de los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 a HR 20% con tamaños de poro de 2,8 nm (sin cuellos de botella) no existe este problema de saturación, por lo que la eficiencia fotocatalítica es mayor.

Los recubrimientos de TiO₂-B, TiO₂-B-0,3 Tritón HR 50% y TiO₂-B-0,005F127 HR 20-70% tienen eficiencias fotocatalíticas bajas tanto a alta como a baja concentración de MEC. Los recubrimientos de TiO₂-B-0,3 Tritón HR 50% muestran tamaños de poro pequeños, en torno a 2,6 nm que junto con los espesores bajos en multicapa limitan su actividad fotocatalítica. Además, muestran S_{exp} bajas por lo que tiende a saturarse rápidamente por adsorción de las moléculas de MEC. Este comportamiento coincide con los resultados mostrados por J. Yu y col. [30-34] de recubrimientos de TiO₂-anatasa por sol-gel utilizando TBOT, donde demuestran que los recubrimientos con mayor cantidad de masa poseen una S_{exp} a la radiación mayor y por tanto, una eficiencia fotocatalítica más alta. C. Raillard y col. [36] obtienen resultados análogos sobre la oxidación fotocatalítica de MEC de recubrimientos de TiO₂-anatasa.

En cuanto al recubrimiento de TiO₂-B-0,005F127 HR 20-70% su baja S_{exp} y S_s, asociadas a su elevado tamaño de poro en torno a 6,4 nm no favorecen la actividad fotocatalítica.

Por último, la ordenación de la porosidad en estos recubrimientos no mejora la actividad fotocatalítica. Una explicación posible es que la orientación y la direccionalidad de los poros no sea la óptima para facilitar el acceso de la solución y de la radiación solar a la máxima superficie posible [23, 41]. Matsushita y col. [42-43] en sus estudios sobre recubrimientos de TiO₂ mesoestructurados con F127 depositados por pulverización, demuestran que el ordenamiento de la porosidad favorece la actividad fotocatalítica en medio acuoso. Estos autores afirman que los recubrimientos con poros ordenados muestran paredes más finas entre poros que favorecen la adherencia del contaminante.

5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- Se ha demostrado la influencia del sustrato en el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos, obteniéndose espesores mayores e índices de refracción y ángulos de contacto menores para los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio.
- Los recubrimientos presentan espesores de 240 nm e índices de refracción de 1,53 y en multicapas alcanzan valores de 400 nm y 1,56.
- Los recubrimientos preparados con 0,005 F127 a HR 20 y 20-70% y 0,1 Brij58 a HR 50% presentan una meso-estructuración perfecta. Se necesitan HR de deposición altas para

obtener mesoestructuración de la porosidad. Para los recubrimientos con F127 el aumento en la cantidad de surfactante provoca la pérdida del ordenamiento de los poros, pero para los recubrimientos con Brij8 se necesitan concentraciones altas de surfactante para alcanzar el ordenamiento.

- Los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005F127 HR 20-70% y TiO_2 -B-0,3 Tritón HR 50% presentan los tamaños de poro más pequeños y las S_s y S_{exp} más altas. En multicapa, los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 a HR 20 y 50% muestran los tamaños de poro menores y las S_s y S_{exp} máximas. Los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 a HR 50% presentan una distribución de poro bimodal con tamaño de poro de 2,6 nm con cuellos de botella de 1 nm.

- Los mayores eficiencias fotocatalíticas en medio acuoso mediante descomposición de NM, se obtienen para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,005 F127 a HR 20-70% y 0,3 Tritón a RH 50% y en multicapa para los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58.

- Los recubrimientos de TiO_2 -B-Brij58 en multicapa muestran las mayores eficiencias fotocatalíticas mediante descomposición de MEC. A bajas concentraciones de MEC la mejor eficiencia fotocatalítica se obtiene para los recubrimientos de TiO_2 -B-0,1 Brij58 a HR 50% por la alta constante de adsorción. A altas concentraciones de MEC se obtienen mayores actividades fotocatalíticas para los recubrimientos que muestran mayor constante de reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P.C. Angelomé, L. Andrini, M.E. Calvo, F.G. Requejo, S.A. Bilmes, G.J.A.A. Soler-Illia. Mesoporous anatase TiO_2 films; use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalytic behaviour. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:10886.
2. Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani and P.P. Lottici. Low Temperature Sol-Gel Preparation of Nanocrystalline TiO_2 Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2002;24(3):255.
3. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak. IR-analysis of H-bonded H_2O on the pure TiO_2 surface. *Journal of Molecular Structure* 2004;700(1-3):175.
4. M.S. Lee, S.S. Park, G.-D. Lee, C.-S. Ju, S.-S. Hong. Synthesis of TiO_2 particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today* 2005;101(3-4):283.
5. P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, J.A.A. Soler-Illia. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative synthesis of complex macro and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function. *Advanced Material* 2006;18:2397.
6. Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G.J. De A.A. Soler-Illia, C. Sánchez. Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO_2 films: effect of crystallinity, pore size distribution and pore accesibility. *Journal of Materials Chemistry* 2005;16:77.

7. E. Ortel, S. Sokolov, R. Kraehnert. Influence of steel substrate roughness on morphology and mesostructure of TiO₂ porous layer produced by template-assisted dip coating. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010;127:17.
8. G.J. De A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez. Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2003;8:109.
9. G.J. De A.A. Soler-Illia, D. Grosso, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sanchez. Controlled Design of Mesostructured titania based materials. *Material Research Society Symposium Proceeding* 2002;726:246.
10. D. Grosso, F. Babonneau, C. Sánchez, G.J.A.A. De Soler-Illia, L. Crepaldi. A first Insight in the mechanisms involved in the self-assembly of 2D-hexagonal templated SiO₂ and TiO₂ mesostructured films during dip-coating. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2003;26:561.
11. D. Grosso, G.J. De A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F.Cagnol, C.Sinturel, A.Bourgeois, A.Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P.A. Albouy, C.Sanchez. Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chemistry Materials* 2003;15:4562.
12. D.Grosso, G.J.A.A.Desoler-Illia, F.Babonneau,C.Sanchez,P.A.Albouy,A. Brunet-Bruneau, A.R.Balkenende. Highly organized mesoporous titania thin films showing mono-oriented 2D-hexagonal channels. *Advanced Funtional Material* 2001;13:1085.
13. J. D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sánchez. Pyrolysis, crystallization and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry. *Journal American Chemistry Society* 2008;130:7882.
14. E. Lancelle-Beltran, P.Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sánchez. Nanostructured hybrid solar cells based on self-assembled mesoporous titania thin films. *Chemistry Materials* 2006;18:6152.
15. C.-W. Koh, U.-H. Lee, J.-K. Song, H.-R. Lee, M.-R. Lee, M.-H. Kim, M. Suh, Y.-U. Kwon. Mesoporous Titania thin film with highly ordered and fully accessible vertical pores and crystalline walls. *Journal Asian Chemistry* 2008;3:862.
16. D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* 2005;21:12362.
17. C.Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B. Bruneau, C. Sanchez. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *21* 2005;26(12362).
18. E.L.Crepaldi, A.A.Soler-Illia, D.Grosso, F.Cagnol, F.Ribot, C.Sanchez. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal American Chemical Society* 2003;125:9770.
19. M.Kruk, M. Jaroniec. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemical Material* 2001;13:3136.
20. K.S.W Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied Chemistry* 1985;57(3):603.
21. S. Agarwala, M. Kevin, A.S. Wong, C.K.N. Peh, V. Thavasi, G.W. Ho. Mesophase ordering of TiO₂ film with high surface area and strong light harvesting for dye-sensitized solar cell. *Applied Materials and Interfaces* 2010;2(7):1844.
22. W. Ho, J.C Yu, S. Lee. Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films coated on aluminum substrate. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;73:135.
23. P. Yang, D.Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chemistry of Materials* 1999;11:2813.
24. G. J. De A. A. Soler-Illia, E. Sclan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez. Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks. *New Journal of Chemistry* 2000;25:156.

25. G.J.A.A. Soler-Illia, P. Innocenzi. Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath. *Journal of European Chemistry* 2006;12:4478.
26. L. Malfatti, P. Falcaro, H. Amenitsch, S. Caramori, R. Argazzi, C. A. Bigozzi, S. Enzo, M. Maggini, P. Innocenzi. Mesostructured self-assembled titania films for photovoltaic applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006;88:304.
27. C.-K. Tsung, J. Fan, N. Zheng, Q. Shi, A.J. Forman, J. Wang, G.D. Stucky. A general route to diverse mesoporous metal oxide microspheres with highly crystalline frameworks. *Angewandte Chemie International Edition English* 2008;47:8682.
28. Y. Chen, D.D. Dionysiou. Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;69:24.
29. T. Kimura, Y. Yamauchi, N. Miyamoto. Condensation and crystallinity controlled synthesis of titanium oxide films with assessed mesopores. *Journal of European Chemistry* 2010;16:12069.
30. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films. *Journal of Materials Science Letters* 2000;19:1015.
31. J. Yu, X. Zhao. Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films. *Materials Research Bulletin* 2000;35:1293.
32. J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, Z. Jiang. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ films. *New Journal of Chemistry* 2002;26:607.
33. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 2001;69:25.
34. J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen. Preparation, Microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2000;17:163.
35. A. Bouzaza, A. Laplanche. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002;150:207.
36. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand. Photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketones over sol-gel and commercial TiO₂ for the improvement of indoor air. *Water Science & Technology* 2006;53(11):107.
37. G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa. Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007;191:42.
38. H. L. Chum, M. Ratcliff, F. L. Posey, J. A. Turner, A. J. Nozik. Photoelectrochemistry of levulinic acid on undoped platinumized n-titanium dioxide powders. *Journal of Physical Chemistry* 1983;87(16):3089.
39. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand. Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂ containing paper: Effect of water vapor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004;163(3):425.
40. C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand. TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005;59(3-4):213.
41. S. W. Boettcher, M.H. Bartl, J.G. Hu, G.D. Stucky. Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites. *Journal of the American Chemical Society* 2005;127(27):9721.
42. S. Matsushita, T. Miwa, D.A. Tryk, A. Fujishima. New mesostructured porous TiO₂ surface prepared using two-dimensional array-based template of silica particles. *Langmuir* 1998;14(6441).
43. S. Matsushita, T. Miwa, A. Fujishima. Preparation of a new nanostructured TiO₂ surface using a two-dimensional array-based template. *Chemical Letters* 1996:925.

CAPÍTULO 6. RECUBRIMIENTOS TiO₂ DOPADOS

6.1 INTRODUCCIÓN

A pesar de las buenas propiedades fotocatalíticas que presentan los recubrimientos de TiO₂, cabe concebir mejoras adicionales. El TiO₂ es capaz de absorber en la región UV pero su absorción en la región de luz visible es muy reducida, por lo que el aprovechamiento de la energía solar se reduce al 45%. Adicionalmente, el TiO₂ posee un intervalo de energías prohibidas (*band-gap*) de 3,2 eV, por lo que sólo el 3-4% de la energía solar puede ser aprovechada. La combinación entre el *band-gap* de la titania y el espectro solar motiva los estudios que intentan extender el rango de absorción del TiO₂ y aumentar el aprovechamiento de la región visible de luz. La principal estrategia es la modificación química mediante el dopado del TiO₂ a través de sustitución aniónica o catiónica ^[1].

El objetivo de este capítulo es la preparación de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ dopados a partir de las composiciones de TiO₂-A-AcOH-0,07Brij58, TiO₂-A-AcAc-0,005F127 y TiO₂-B-0,1Brij58. Como dopantes se incorporarán cloruros, nitratos o acetatos de Co, W, V, Ca y Fe. Los recubrimientos de los sistemas optimizados se nitrurarán estudiando la interacción electrónica de los átomos de nitrógeno en la estructura del TiO₂ y su influencia en el comportamiento fotocatalítico.

Se estudiarán las propiedades cristalinas y texturales, y el posible ordenamiento de los recubrimientos TiO₂ dopados. Se determinará el volumen y distribución de tamaño de poro y la superficie específica de las capas porosas mediante elipsometría espectral. La variación del *band-gap* de los recubrimientos se medirá mediante espectroscopía UV-visible y se realizará la caracterización fotocatalítica de los recubrimientos dopados en fase acuosa mediante degradación de Naranja de Metilo. Por último, se relacionarán los resultados de la actividad fotocatalítica con las propiedades de los recubrimientos.

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Síntesis de los soles y deposición de los recubrimientos de TiO₂ dopados

Se prepararon soles dopados de las composiciones de TiO₂-A-AcOH-0,07Brij58, TiO₂-A-AcAc-0,005F127 y TiO₂-B-0,1Brij58 seleccionadas por las elevadas eficiencias

fotocatalíticas obtenidas en los estudios de degradación en medio acuoso y gaseoso (Capítulos 4 y 5).

6.2.1.1 Síntesis de soles de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados

Se prepararon soles de la composición TiO_2 -A-AcOH-Brij58, optimizados en el Capítulo 4, utilizando TISP como precursor de titanio, AcOH como complejante y Polietilenglicol hexadecil éter P5884 (Brij58) $((CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}OH$, Aldrich, 1124g/mol) como surfactante.

Se han adicionado diferentes agentes dopantes en forma de metales alcalinotérreos y metales de transición. Se utilizaron como elementos de transición el Co, Fe y W incorporados en forma de cloruros y nitratos de $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ (Panreac, 237,93 g/mol, 98%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Merck, 291,04 g/mol, 99%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Merck, 404 g/mol, 100%) y $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (Panreac, 270,31 g/mol, 100%), V_2O_5 (181.88 g/mol, $\geq 98\%$), como acetil acetato de vanadio (III) (V(acac), $C_{15}H_{21}O_6V$, Aldrich, 348,27 g/mol, 97%) y como alcalinotérreo el nitrato de calcio ($Ca(NO_3)_2$, Aldrich, 236,15 g/mol, 99%). En total, se utilizaron seis dopantes en relaciones molares de dopante/TISP= 0,01 y 0,03.

Los dopantes se incorporan al sol antes o después de añadir el agua de hidrólisis. El diagrama de flujo de los soles se esquematiza en la Figura 6.1.

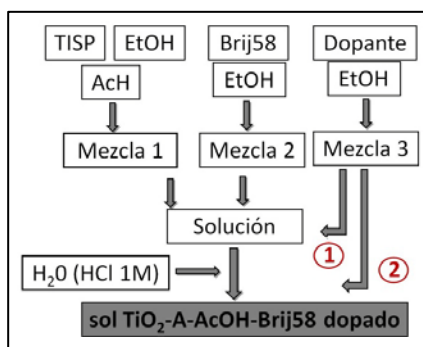


Figura 6.1. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados.

Los soles se preparan en tres etapas: inicialmente se mezcla el TISP con un 1/4 de la cantidad de etanol necesaria para la síntesis junto con el AcOH. Esta primera mezcla se mantiene en agitación durante una hora con objeto de formar el complejo o quelato. A continuación se añade una segunda mezcla que contiene el Brij58 previamente disuelto en

2/4 de la cantidad restante de etanol. Por último, se incorpora una tercera mezcla que contiene el dopante disuelto en la cantidad restante de etanol (ruta 1), y se añade el agua acidulada (HCl 1M) gota a gota, para evitar la precipitación o alternativamente se puede añadir el agua acidulada (HCl 1M) gota a gota a la mezcla de los soles (mezcla 1 y 2) y seguidamente incorporar la tercera mezcla que contiene el dopante disuelto en etanol (ruta 2).

A partir de ahora, estos soles se denominan soles TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados y su relación molar final es 1 TISP: 1 AcOH: 40 EtOH: 2 H₂O: 0,07 Brij58: 0,01-0,03 dopante.

6.2.1.2 Síntesis de soles de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados

Se han preparado soles de la composición TiO₂-A-AcAc-F127 optimizados en el Capítulo 4, utilizando TISP como precursor de titanio, AcAc como complejante y Pluronic F127 (F127) (C₃H₆O(C₂H₄O)_x, Aldrich, 12600 g/mol) como surfactante.

Como dopantes se utilizaron los mismos metales alcalinotérreos y metales de transición descritos en el apartado anterior 6.2.1.1 con relaciones molares 0,01 y 0,03 dopante/ TiCl₄, excepto para WCl₆ en relación molar 0,01. A partir de ahora, estos soles se denominan soles TiO₂-A-AcAc-F127 dopados y la relación molar final es 1 TISP: 1 AcAc: 40 EtOH: 2 H₂O: 5x10⁻⁴ F127: 0,01-0,03 dopante.

El diagrama de flujo de los soles TiO₂-A-AcAc-F127 dopados se muestra en la *Figura 6.2*.

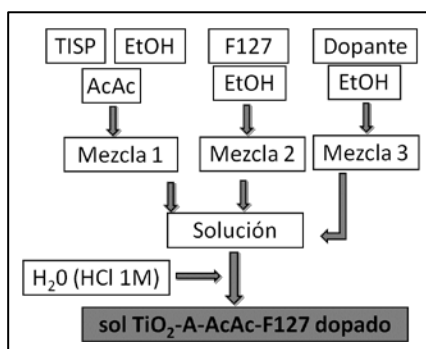


Figura 6.2. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO₂-A-AcAc-F12 dopados.

En este caso el dopante fue introducido en la síntesis solo antes del agua de hidrólisis (ruta 1). Los soles se preparan en tres etapas: inicialmente se mezcla el TISP con

un 1/4 de la cantidad de etanol necesaria para la síntesis junto con la AcAc. Esta mezcla se mantiene en agitación durante una hora para formar el complejo o quelato. A continuación se añade una segunda mezcla que contiene el F127 previamente disuelto en 2/4 de etanol y seguidamente, se incorpora la tercera mezcla que contiene el dopante disuelto en la cantidad restante de etanol. Por último y bajo agitación, se añade el agua acidulada (HCl 1M) gota a gota, para evitar la precipitación.

6.2.1.3 Síntesis de soles de TiO_2 -Brij58 dopados

Los soles TiO_2 -B-0,1Brij58, optimizados en el Capítulo 5, y preparados a partir de $TiCl_4$ como precursor y como surfactante Brij58 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$) fueron dopados con elementos de transición y alcalinotérreos en forma de cloruros y nitratos de Fe, Co y W, pentóxido de vanadio (II), acetilacetonato de vanadio (III) y nitrato de calcio, en relaciones molares 0,01 y 0,03 dopante/ $TiCl_4$ excepto para WCl_6 en relación molar 0,01.

Los soles se prepararon en tres etapas (Figura 6.3), por un lado se mezcla el Brij58 con etanol absoluto hasta conseguir la completa disolución del mismo mediante agitación durante 10 minutos a temperatura de $80^\circ C$. Por otro lado, se mezcla el $TiCl_4$ con etanol absoluto en una relación molar 1 $TiCl_4$: 5 EtOH, con el fin de controlar el carácter fuertemente exotérmico del precursor y formar el cloroalcóxido. Ambas soluciones son incorporadas a una tercera mezcla que contiene el dopante disuelto en la cantidad restante de etanol. Por último se añade el agua destilada gota a gota bajo agitación de la solución.

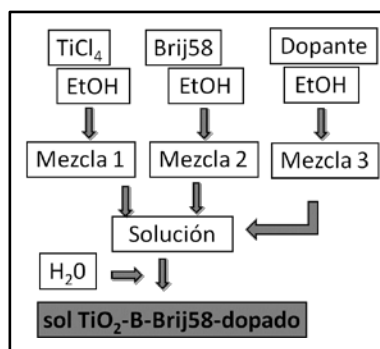


Figura 6.3. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soles TiO_2 -B-Brij58 dopados.

A partir de ahora, estos soles se denominan soles TiO₂-B-Brij58 dopados y la relación molar final es 1 TiCl₄: 62,5 EtOH: 10 H₂O: 0,1 Brij58: 0,01-0,03 dopante.

6.2.2 Caracterización de los soles de TiO₂ dopados

La estabilidad de los soles se evaluó a partir de las medidas de viscosidad a 25° C en función del tiempo de envejecimiento, usando un viscosímetro de Ostwald (Pobel, modelo Oc, rango de viscosidad de 0,6 a 3 mPa.s.)

6.2.3 Deposición de recubrimientos TiO₂ dopados

6.2.3.1 Deposición de TiO₂-A dopados

Los soles de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados y TiO₂-A-AcAc-F127 dopados se depositaron por inmersión-extracción combinado con el método EISA, a temperatura ambiente y humedad relativa del 20%, variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min, sobre portaobjetos de vidrio, obleas de silicio monocristalino (111) y sustratos de sílice vítrea.

Estos recubrimientos se sinterizaron en un horno eléctrico en atmosfera de aire a 450° C durante 1 hora.

Se prepararon recubrimientos en multicapa con todos los soles TiO₂-A-surfactante dopados, mediante inmersión-extracción a humedad relativa del 20% y velocidad de 35 cm/min, sobre sustratos de vidrio con una primera capa de SiO₂. Los recubrimientos se sinterizaron a 450° C durante 1 hora utilizando tratamientos intermedios de curado entre capa y capa de 350° C durante 1 hora.

6.2.3.2 Deposición de TiO₂-B dopados

Los soles de TiO₂-B-Brij58 dopados se depositaron por inmersión-extracción combinado con el método EISA, a temperatura ambiente y humedad relativa del 20 y 50%. Se varió la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min y como sustratos se utilizaron portaobjetos de vidrio, obleas de silicio monocristalino (111) y sustratos de sílice vítrea.

Los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 dopados se sinterizaron siguiendo el tratamiento térmico: 130° C durante 24 horas, 350° C durante 3 horas y 500° C durante 10 minutos.

También, se depositaron recubrimientos en multicapa mediante inmersión-extracción a humedad relativa fija del 20% y del 50% y velocidad de 35 cm/min. Los recubrimientos se sinterizaron utilizando el mismo tratamiento térmico y utilizando como tratamiento intermedio de curado entre capas de 130° C durante 24 horas y 350° C durante 90 minutos.

6.2.3.3 Nitruración de los recubrimientos de TiO₂

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 y TiO₂-A-AcAc-F127 depositados por inmersión a velocidad de 35 cm/min y HR 20% y sinterizados a 450° C/ 1h, se nitruraron exponiéndolos a una atmósfera de nitrógeno a temperaturas de 450 y 500° C durante 1, 2 y 3 horas. Para la nitruración se utilizó un horno tubular (Figura 6.4) y atmósfera de amoníaco anhidro.



Figura 6.4. Horno de nitruración.

Por otro lado, los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 a HR 20 y 50% depositados por inmersión a velocidad de 35 cm/min y sinterizados a 350° C/ 3h + 500° C/ 10 minutos se nitruraron bajo atmósfera de amoníaco anhidro a 500° C durante 2 horas.

6.2.4 Caracterización de los recubrimientos TiO₂ dopados

6.2.4.1 Caracterización textural

El espesor y el índice de refracción de los recubrimientos depositados sobre portaobjetos de vidrio, se midió con un Elipsómetro Espectral de ángulo variable (WVASE32, J.A. Woollam) a tres ángulos, 65, 70 y 75°.

Mediante Porosimetría Espectral Elipsométrica (EEP) se ha determinado la variación del espesor y del índice de refracción en función de la humedad relativa (desde 0 hasta 100%) utilizando el montaje descrito en el Capítulo 3 apartado 7.2 y se ha determinado el volumen de poro y las isothermas de adsorción-desorción de los recubrimientos. A partir de ellos, se ha calculado la distribución de tamaño de poro, la superficie específica y superficie expuesta a la radiación por cm².

Para los estudios de EEP se han utilizado los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados a HR 20%, TiO₂-B-Brij58 dopados a HR 20 y 50% y los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 a HR 20% dopados con Ca, W y nitrurados, depositados en multicapa por inmersión-extracción a velocidad de 35 cm/min, sobre sustratos de vidrio y sinterizados con los tratamientos térmicos seleccionados en cada caso y detallados anteriormente.

6.2.4.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de los recubrimientos se ha realizado mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X a ángulo rasante (DRX-rasante), Difracción de Rayos X a ángulo bajo (DRX- ángulo bajo) y Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Se ha determinado la homogeneidad, la adherencia y la ausencia de defectos de los recubrimientos. Se ha confirmado la eliminación del surfactante y la aparición de la fase cristalina de TiO₂ en forma de anatasa tras el tratamiento térmico, y se ha calculado el tamaño de cristal. Por último, se ha estudiado el posible ordenamiento de los poros o mesoestructuración.

6.2.4.3 Cálculo de la transición de energía prohibida

Se utilizó la Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-vis., Perkin Elmer, Lambda 950) para determinar el valor del intervalo de energía prohibida o *band-gap* de los recubrimientos de TiO₂. Las medidas se realizaron en modo de transmisión directa en el intervalo de 280 a 700 nm utilizando los diversos recubrimientos de TiO₂ dopados depositados sobre sustratos de sílice vítrea. Utilizando los valores de absorbancia obtenidos del espectrofotómetro y aplicando la *Ecuación 3.2*, descrita en el Capítulo 3, apartado 3.2., se obtienen los valores del intervalo de energía prohibida.

6.2.4.4 Caracterización fotocatalítica

Los estudios de actividad fotocatalítica se realizaron utilizando los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados a HR 20%, TiO₂-A-AcAc-F127 dopados a HR 20% y TiO₂-B-Brij58 dopados a HR 20 y 50%, depositados por inmersión-extracción a velocidad de 35 cm/min, sobre sustratos de vidrio con una primera capa cuasi-densa de SiO₂. Las medidas de actividad fotocatalítica se realizaron en medio acuoso, mediante degradación de Naranja de Metilo.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1 Soles TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados, TiO₂-A-AcAc-F127 dopados y TiO₂-B-Brij58 dopados

Se han preparado soles de la composición de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados incorporando como dopantes CoCl₂, Co(NO₃)₂, FeCl₃, Fe(NO₃)₃, WCl₆, V(acac) V₂O₅ y Ca(NO₃)₂ en relaciones molares dopante/Ti = 0,01 y 0,03. El dopante se incorporó al sol antes o después de la adición del H₂O (ruta 1 o ruta 2, página 2). En ambos casos, los soles obtenidos son homogéneos, transparentes y sin precipitados, excepto para el WCl₆ donde relaciones molares dopante/Ti superiores a 0,01 desestabilizan el sol y para el Fe(NO₃)₃ y el V₂O₅ que no se pudieron preparar los soles para ninguna de las relaciones molares.

La *Tabla 6.1* resume las composiciones preparadas así como el aspecto de los soles de TiO₂-A-AcOH-Brij58 con los distintos dopantes: CoCl₂, Co(NO₃)₂, FeCl₃, Fe(NO₃)₃, WCl₆, V(acac) y Ca(NO₃)₂ en relaciones molares 0,01 y 0,03.

Por otro lado, se han preparado soles de TiO₂-A-AcAc-F127 y TiO₂-B-Brij58 estables, homogéneos y sin precipitados con los distintos dopantes CoCl₂, Co(NO₃)₂, FeCl₃, V(acac) y Ca(NO₃)₂ en relación molar dopante/Ti de 0,03. Como en el caso anterior el WCl₆ solo se pudo incorporar para una relación molar dopante/Ti= 0,01. Para el Fe(NO₃)₃ y V₂O₅ no se obtuvieron soles estables para ninguna de las relaciones molares.

Tabla 6.1. Aspecto de los soles de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados.

TiO ₂ -A-AcOH-Brij58	Dopante	Dopante/TISP	Ruta 1	Ruta 2	
	CoCl ₂	0,01	Estable, transparente y homogéneo		
		0,03			
	Co(NO ₃) ₂	0,01			
		0,03			
	FeCl ₃	0,01			
		0,03			
	Fe(NO ₃) ₃	0,01	Lechoso, inestable y blanquecino		
		0,03			
	V ₂ O ₅	0,01			
0,03					
WCl ₆	0,01	Estable, transparente y homogéneo			
	0,03	Lechoso, inestable y blanquecino			
V(acac)	0,01	Estable, transparente y homogéneo			
	0,03				
Ca(NO ₃) ₂	0,01				
	0,03				

El estudio reológico de los soles muestra su alta estabilidad con viscosidades entre 1,5 y 2,2 mPa.s, que se mantienen prácticamente constantes con el tiempo. La Tabla 6.2 muestra la evolución de la viscosidad de los soles TiO₂-A-AcAc-F127, TiO₂-A-AcAc-F127-0,03Ca, TiO₂-B-Brij58 y TiO₂-B-Brij58-0,03 Ca, en función del tiempo de envejecimiento.

Tabla 6.2. Viscosidad en función del tiempo para los soles de TiO₂-A-AcOH-Brij58 y TiO₂-B-Brij58 con y sin dopante.

Composición	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
TiO ₂ -A-F127	1,59	1,61	1,63	1,65
TiO ₂ -A-F127-0,03 Ca	1,60	1,62	1,64	1,66
TiO ₂ -B-Brij58	2,15	2,20	2,23	2,30
TiO ₂ -B-Brij58-0,03 Ca	2,17	2,22	2,25	2,31

Se observa que los soles de TiO₂-B tienen valores de viscosidad ligeramente superiores que los soles de TiO₂-A, aunque la adición de dopantes no varía la viscosidad de los mismos.

6.3.2 Recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados

Una vez seleccionadas las condiciones de síntesis se prepararon recubrimientos por inmersión-extracción con los soles TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados para las dos rutas de

síntesis, a HR del 20%, variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min sobre portaobjetos de vidrio. En todos los casos, se obtuvieron recubrimientos homogéneos, transparentes y sin separación de fases, aunque para ninguna de las composiciones se alcanzó el espesor crítico, por lo que se selecciona la velocidad 35 cm/min. La *Tabla 6.3* resume el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos depositados con los soles TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados en función de la relación molar y de la ruta de síntesis.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados sintetizados por la ruta 1 tienen espesores entre 160 y 180 nm e índices de refracción de 1,6 y 1,63, mientras que los preparados por la ruta 2, tienen espesores mayores (~200 nm) e índices de refracción más altos (~1,7) indicando menor porosidad que los recubrimientos de la ruta 1.

Tabla 6.3. Espesor e índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados.

	Dopante	Dopante/TISP	Ruta 1		Ruta 2	
			e(nm)±0,02	n±0,05	e(nm)±0,02	n±0,05
			TiO ₂ -A-AcOH-Brij58	Sin dopar	---	164
CoCl ₂	0,01	178		1,61	202	1,71
	0,03	175		1,61	181	1,71
Co(NO ₃) ₂	0,01	183		1,63	178	1,68
	0,03	171		1,63	175	1,68
FeCl ₃	0,01	178		1,63	220	1,73
	0,03	176		1,63	214	1,73
WCl ₆	0,01	154		1,6	198	1,70
V(acac)	0,01	181		1,60	229	1,64
	0,03	170		1,61	190	1,65
Ca(NO ₃) ₂	0,01	168		1,60	190	1,75
	0,03	164		1,59	198	1,70

Los resultados muestran que la forma de incorporar el dopante no afecta a la estabilidad de los soles pero sí al espesor y al índice de refracción de los recubrimientos. Por otro lado, para una misma ruta de síntesis, se observa que el tipo y cantidad de dopante no afecta ni al espesor ni al índice de refracción de los recubrimientos.

La completa eliminación del surfactante tras el tratamiento térmico se comprobó por FTIR. La Figura 6.5 muestra los espectros FTIR de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con Ca(NO₃)₂ antes y después del tratamiento térmico así como también los espectros de TISP, Brij58 y EtOH.

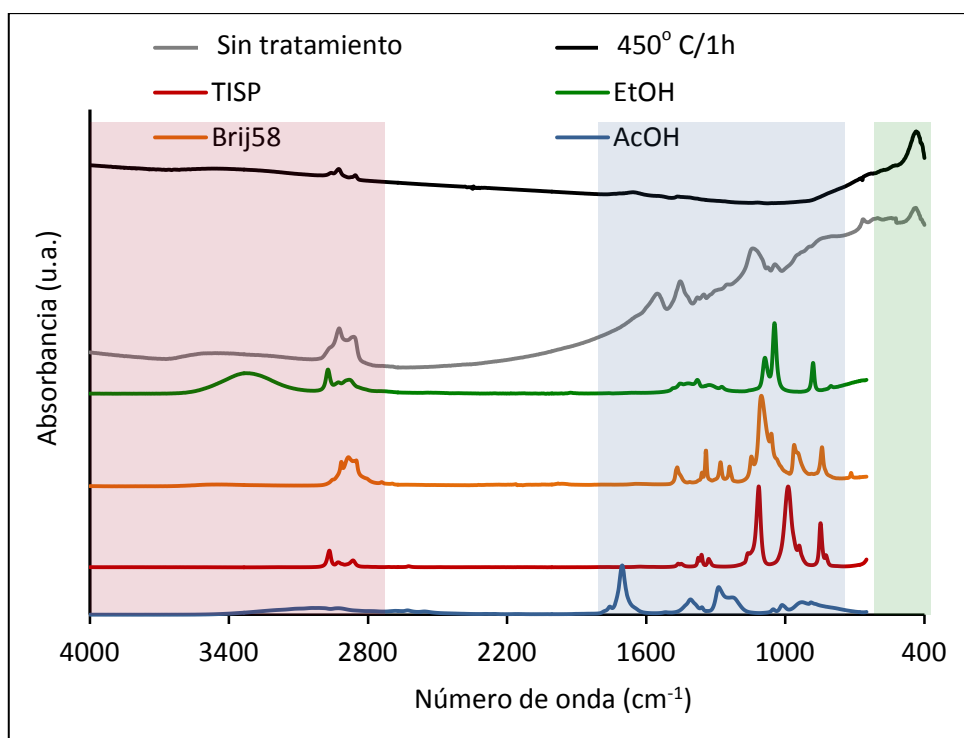


Figura 6.5. FTIR de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con Ca(NO₃)₂ antes y después del tratamiento térmico así como TISP, el Brij58 y el EtOH.

En la Figura 6.5 se comparan los espectros de TISP, Brij58 y EtOH, con el recubrimiento antes del tratamiento térmico (espectro en negro) y después del tratamiento térmico (espectro en gris) para asignar los enlaces de los precursores presentes en el recubrimiento y su posterior eliminación durante el tratamiento térmico.

En la región en torno a 4000 a 2700 cm⁻¹ (señalada en el espectro en color rojo) del recubrimiento antes de la sinterización, se observa una banda a ancha asociada a los grupos hidroxilo y dos bandas a 2930 y 2870 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones simétrica y asimétrica de los enlaces CH₂ del etanol. En el intervalo entre 1700 y 800 cm⁻¹ (color azul) se observan dos bandas menos intensa a 1100 y 1040 cm⁻¹ que se asignan a las vibraciones de los enlaces C-H del Brij58, y dos bandas a 1450 y 1550 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones simétrica y asimétrica de los enlaces COO del complejo del TISP con el ligando acetato. Por otro lado, las bandas entre 600 y 400 cm⁻¹ (color verde) corresponden a los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti del TiO₂.

Tras el tratamiento térmico el recubrimiento presenta una banda a 435 cm⁻¹, asociada a la cristalización del TiO₂ en su forma anatasa. Por otro lado, entre 2929 y 2962

cm^{-1} se observan tres picos de intensidad baja asociados a residuos orgánicos que permanecen en el recubrimiento. Por tanto, tras el tratamiento térmico se confirma la perfecta cristalización del TiO_2 -anatasa y la eliminación del surfactante aunque permanecen algunos restos orgánicos.

Este estudio se realizó para todos los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados. La Figura 6.6 muestra los espectros FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{V}(\text{acac})$ y FeCl_3 , en relación molar dopante/TISP= 0,03 y con WCl_6 en relación molar 0,01, preparados por la ruta 1 (a) y la ruta 2 (b), tras el tratamiento térmico.

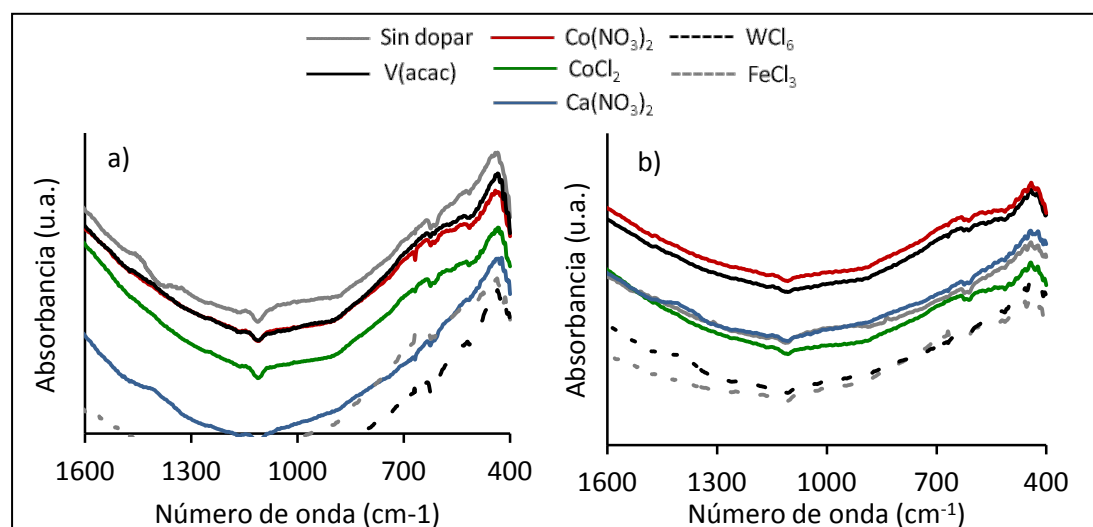


Figura 6.6. FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados mediante la ruta 1 (a) y la ruta 2 (b), tras el tratamiento térmico.

Para ambas rutas de síntesis, se observa una única banda a 435 cm^{-1} característica del TiO_2 en forma de anatasa^[2] y no se observan bandas asociadas a residuos orgánicos por lo que se confirma la eliminación del surfactante tras el tratamiento térmico.

Aunque la espectroscopía por FTIR no permite calcular el tamaño del cristal ni la fracción cristalina es posible obtener información cualitativa sobre la cristalinidad de los recubrimientos. En las Figura 6.6 a y b se observan diferencias de intensidad y amplitud en la banda asignada al TiO_2 cristalizado en función del dopante incorporado y la ruta de síntesis. En ambos casos, se observa mayor intensidad de la banda a 435 cm^{-1} para los recubrimientos sin dopar y dopados con $\text{V}(\text{acac})$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Las diferencias en la cristalinidad de los recubrimientos se confirmaron mediante estudios de DRX-Rasante. La Figura 6.7 muestra los estudios de DRX-Rasante de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con Ca(NO₃)₂, CoCl₂, Co(NO₃)₂, V(acac) y FeCl₃, en relación molar 0,03 y 0,01 para WCl₆ preparados mediante la ruta 1 (a) y la ruta 2 (b).

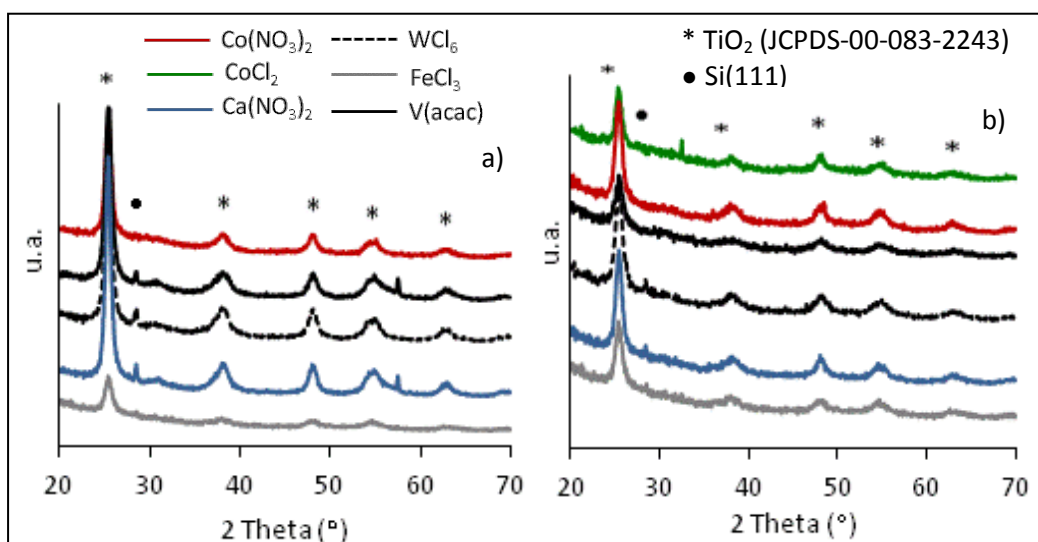


Figura 6.76. DRX-Rasante de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados mediante la ruta 1 (a) y ruta 2 (b).

La indexación de los difractogramas muestra que todos los recubrimientos presentan cristalización del TiO₂ en su forma anatasa asociada a una estructura tetragonal (JCPDS-00-083-2243). Sin embargo, los recubrimientos muestran diferencias de cristalinidad confirmando los resultados de FTIR. Los recubrimientos de la ruta 1 muestran picos más intensos que los obtenidos por la ruta 2, asociado con una mayor cristalinidad de los recubrimientos. Por otro lado, se observan diferencias de intensidad en los picos dependiendo del tipo de dopante. Los recubrimientos dopados con V, Ca y Co(NO₃)₂ muestran mayor intensidad de los picos de difracción frente al resto de dopantes. En cuanto a la cantidad de dopante, en la Figura 6.8 se compara los difractogramas para los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 (ruta 1) dopados con CoCl₂ y V(acac) en relación molar 0,01 (a) y 0,03 (b).

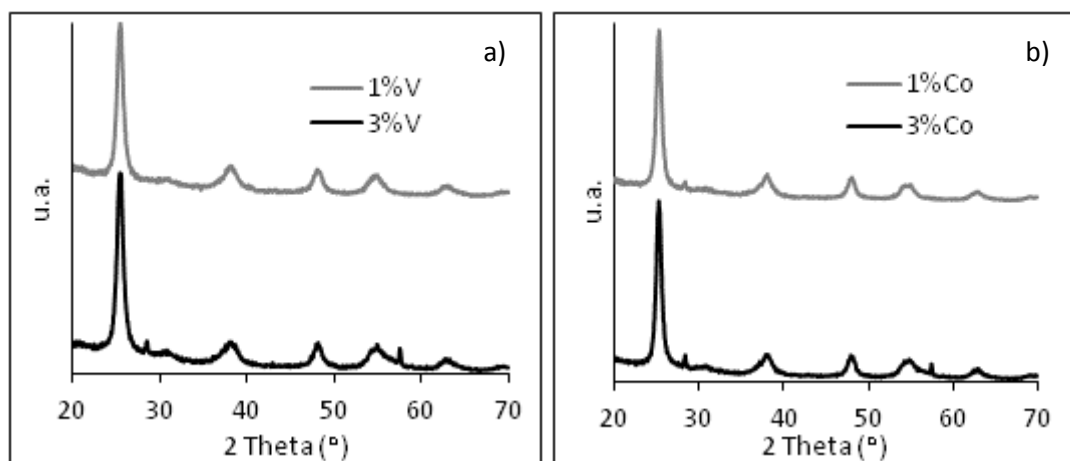


Figura 6.8. DRX-Rasante de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 (ruta 1) dopados con V(acac) (a) y $CoCl_2$ (b) en relación molar 0,01 y 0,03.

Los difractogramas muestran la cristalización del TiO_2 en su forma anatasa independientemente del tipo y cantidad de dopante. Por otro lado, los difractogramas de los recubrimientos con mayor cantidad de dopante muestran picos de difracción ligeramente más intensos, asociados con una mayor cristalinidad.

A partir de los espectros de DRX-Rasante se calculó el tamaño de grano del TiO_2 -anatasa (D) para todos los recubrimientos, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4, apartado 2.3.2. La Tabla 6.4 muestra los valores de tamaño de grano a partir del pico principal del TiO_2 -anatasa a $\theta = 25,2^\circ$ para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados con relaciones molares 0,01 y 0,03, mediante la ruta 1 y ruta 2.

Tabla 6.4. Tamaño de cristal de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados.

	Dopante	Dopante/TISP	D ($\pm 1nm$)	
			Ruta 1	Ruta 2
TiO_2-A-AcOH-Brij58	Sin dopar	-----	9,5	
	$CoCl_2$	0,01	11	11
		0,03		
	$Co(NO_3)_2$	0,01	10	9
		0,03		
	$FeCl_3$	0,01	10	10
		0,03		
	WCl_6	0,01	10	9
	V(acac)	0,01		
		0,03		
$Ca(NO_3)_2$	0,01			
	0,03			

Se observan tamaños de grano comprendidos entre 9 y 11 nm que no varían con la cantidad ni el tipo de dopante, ni con la ruta de síntesis. Estos resultados coinciden con los estudios de M.C. Wang y col. ^[3] sobre la influencia de la concentración de dopante en la cristalización de los recubrimientos. Estos autores afirman que la cristalización de los recubrimientos no se ve afectada hasta que la concentración de dopante es superior el 15% en peso.

Por otro lado, se han observado diferencias en la intensidad del pico a $\theta = 25,2^\circ$ en función del tipo y cantidad de dopante y la ruta de síntesis. Los recubrimientos dopados por la ruta 1 muestran valores de intensidad mayores que los recubrimientos de la ruta 2. Por otro lado, el aumento en la cantidad de dopante provoca un aumento de la intensidad, obteniendo valores máximos para los recubrimientos dopados con Co(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ y V(acac). Estas diferencias en la cristalinidad de los recubrimientos afectarán significativamente a la actividad fotocatalítica como se estudiará más adelante.

6.3.2.1 Recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 depositados por inmersión a velocidad de 35 cm/min y HR 20% se nitruraron mediante un tratamiento en atmósfera de amoníaco anhidro con el fin de sustituir átomos de O de la red de TiO₂ por átomos de N, reduciendo parcialmente a los iones Ti⁴⁺ y creando vacantes de oxígeno que favorezcan la actividad fotocatalítica. El tratamiento de nitruración se realizó siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 6.2.3.3.

Los recubrimientos nitrurados resultaron homogéneos, transparentes y sin grietas con un ligero color amarillo, que pone de manifiesto que el N se ha introducido en la red de TiO₂ (*Figura 6.8*). La coloración amarillenta obtenida tras la nitruración aumenta de intensidad con el aumento del tiempo y/o la temperatura de nitruración.

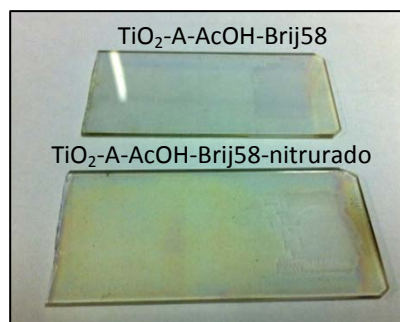


Figura 6.8. Recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 y TiO₂-A-AcOH-Brij58-nitrurado a 500° C/2h.

Se ha determinado el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados a distintas temperaturas y tiempos (Tabla 6.5) obteniendo espesores entre 135 y 163 nm e índices de refracción entre 1,82 y 1,62.

Tabla 6.5. Espesor, índice de refracción y tamaño de cristal de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados a 450 y 500° C durante 1, 2 y 3 horas.

TiO ₂ -A-AcOH-Brij58	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	e (nm)±0,02	n±0,05	D (± 1nm)
	TiO ₂ -A-AcOH-Brij58	450° C	1	163	1,62
2			158	1,63	
3			154	1,69	
500° C		1	148	1,65	11
		2	143	1,7	
		3	135	1,82	

El aumento de la temperatura y/o el tiempo de sinterización producen una disminución en el espesor de los recubrimientos y el consecuente aumento del índice de refracción de los recubrimientos. Este comportamiento se asocia a la densificación de la estructura y el colapso parcial de la porosidad.

Los tamaños de cristal (Tabla 6.5) se encuentran entorno a 10-11 nm y coinciden con los estudios de Martínez-Ferrero y col. [1,3] sobre la influencia de la temperatura de nitruración en recubrimientos de TiO₂ mesoestructurados. Para tratamientos de 4 horas en atmosfera de NH₃, el aumento de la temperatura desde 400 a 500° C no produce variación en el tamaño de cristal (~ 10 nm) de los recubrimientos.

6.3.2.2 Porosidad de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados

Se realizó el estudio de la porosidad mediante “Elipsometría Espectral Porosimétrica” (EEP) a partir de las isotermas de adsorción- desorción de agua para determinar el volumen (V_{poro}) y distribución de tamaño de poro (ρ_{poro}), la superficie específica (S_s) y expuesta (S_{exp}) de los recubrimientos TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados mediante la ruta 1, seleccionados por las elevadas propiedades fotocatalíticas, como se comprobará al final de este Capítulo en el apartado 6.3.6.1.

La *Tabla 6.6* resume el espesor, el índice de refracción, el volumen de poro (V_{poro}), el tamaño de poro (ρ_{poro}), la superficie específica (S_s) y la superficie expuesta (S_{exp}) de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58-0,03 Ca(NO₃)₂, TiO₂-A-AcOH-Brij58-0,01 WCl₆, TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados 500° C/ 2h y TiO₂-A-AcOH-Brij58 sin dopar.

Tabla 6.6 Caracterización porosimétrica de los recubrimientos TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados.

TiO ₂ -A-AcOH-Brij58	Composición	e(nm) ±0,02	n ±0,05	V _{poro} (%) ±5%	(nm) ±10%	S _s (m ² /cm ³) ±10%	S _{exp} (cm ²) ±10%	θ (°)
	Sin dopar		340	1,77	32	3	204	85
0,03Ca		310	1,74	34	4,5	180	70	9,5
0,01W		290	1,75	33	2-10	175	65	18
Nitrurado 500°C/2h		260	1,79	26	11	80	30	22

Los recubrimientos dopados muestran espesores e índices de refracción menores que el recubrimiento sin dopar, excepto para el recubrimiento nitrurado en el que la acumulación de tratamientos aumenta el índice de refracción disminuyendo la porosidad. En cuanto al volumen de poro, se obtienen V_{poro} elevados en todos los casos entre 26 y 30%.

El recubrimiento sin dopar presenta el tamaño de poro más pequeño (3 nm) y una S_s máxima, y por tanto el dopado aumenta el tamaño de poro y disminuye la S_s de los recubrimientos. Comparando los recubrimientos dopados, el dopado con Ca presenta el tamaño de poro más pequeño asociado con una S_s más elevada. Por otro lado, el dopado con W presenta una distribución de tamaño de poro bimodal, con poros de tamaño 2 y 10 nm. El recubrimiento nitrurado muestra un tamaño de poro elevado y una S_s baja coherente con la disminución de la porosidad por la acumulación de tratamientos.

Los recubrimientos dopados muestran ángulos de contacto más bajos que el recubrimiento sin dopar, mostrando que el dopado de los recubrimientos aumenta la hidrofiliidad de los recubrimientos. Este comportamiento coincide con los estudios de Yuan y col. [4] que afirman que el dopado de los recubrimientos disminuye el ángulo de contacto, aumentando la hidrofiliidad y favoreciendo la actividad fotocatalítica.

6.3.3 Recubrimientos dopados de TiO₂-A-AcAc-F127

Se prepararon recubrimientos por inmersión-extracción con los soles TiO₂-A-AcAc-F127 dopados descritos en el apartado 6.3.1, sobre portaobjetos de vidrio a HR del 20% y variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min y se sinterizaron a 450° C durante 1 hora. En todos los casos, se obtuvieron recubrimientos homogéneos, transparentes y sin separación de fases.

En ninguna de las composiciones se alcanzó el espesor crítico por lo que se seleccionó la velocidad 35 cm/min y se prepararon recubrimientos en multicapas en las mismas condiciones utilizando tratamientos intermedios entre capa y capa de 350° C/1h.

La *Tabla 6.7* resume el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos dopados de TiO₂-A-AcAc-F127 a HR 20%.

Tabla 6.7. Espesor e índice de refracción de los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados.

TiO ₂ -A-AcAc-F127	Dopante	Dopante/TISP	Nº capas	e(nm)±0,02	n±0,05
		----	-----	1	164
			2	303	1,73
	CoCl ₂	0,03	1	178	1,61
			2	288	1,74
	Co(NO ₃) ₂		1	183	1,63
			2	266	1,80
	FeCl ₃	0,01	1	178	1,63
			2	296	1,69
	WCl ₆	0,03	1	154	1,6
			2	273	1,76
	V(acac)	0,03	1	181	1,60
			2	324	1,70
	Ca(NO ₃) ₂		1	168	1,60
			2	307	1,79

Los recubrimientos en monocapa presentan espesores entorno a 170 nm e índices de refracción de 1,6, observando que el dopante no varía el espesor ni el índice de

refracción de los mismos. Por otro lado, se observa que el aumento del número de capas aumenta el espesor y disminuye el índice de refracción de los recubrimientos por la acumulación de tratamientos térmicos sucesivos. En cuanto a los recubrimientos en multicapa, se observan espesores entorno a 290 nm obteniendo índices de refracción más altos para los recubrimientos dopados con $Co(NO_3)_2$ y $Ca(NO_3)_2$.

Los recubrimientos sobre sustratos de silicio de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados con $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $V(acac)$ y $Ca(NO_3)_2$ se analizaron por FTIR, identificándose una única banda a 435 cm^{-1} , característica del TiO_2 en forma de anatasa [2]. No se observaron bandas correspondientes a compuestos orgánicos lo que confirma la completa eliminación durante el tratamiento térmico del surfactante.

La Figura 6.9 muestra los espectros FTIR de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados con $Ca(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $V(acac)$ y $FeCl_3$, en relación molar 0,03, y 0,01 para el WCl_6 .

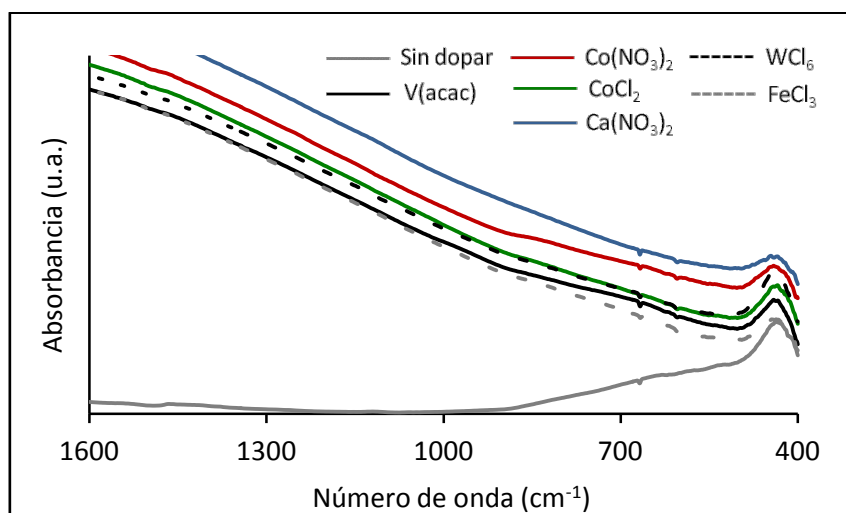


Figura 6.9. FTIR para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados y sin dopar.

La intensidad de la banda a 435 cm^{-1} depende del tipo de dopante. Para los recubrimientos dopados con $Co(NO_3)_2$ y $Ca(NO_3)_2$ la banda es menos intensa y más ancha, indicando una menor cristalización de la fase anatasa, de acuerdo con Al-Salim y col [5], que afirman que el dopado con Ca^{2+} disminuye la cristalización de TiO_2 -anatasa. El recubrimiento dopado con W muestra la banda más estrecha e intensa asociada con una

mayor cristalinidad, coincidiendo con los resultados de Song y col. ^[6] que observan que el dopado con W aumenta la cristalización de TiO_2 anatasa y disminuye el tamaño de cristal.

Se caracterizaron por DRX-ángulo rasante y se calculó el tamaño de cristal para los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ dopado con 0,03Ca (Figura 6.10).

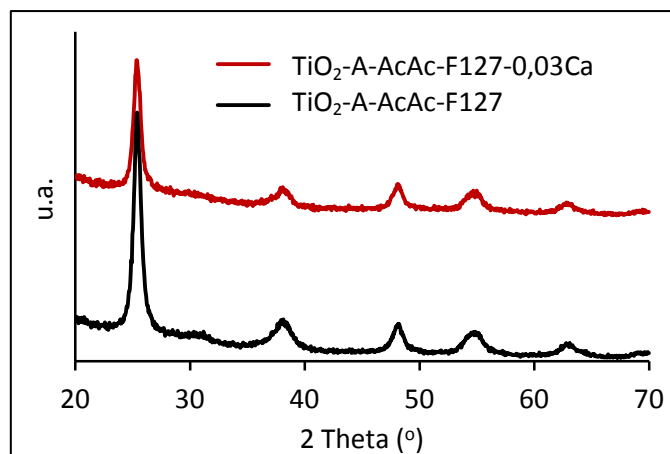


Figura 6.10. DRX-Rasante de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ dopado con 0,03 Ca y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ sin dopar.

Los recubrimientos presentan cristalización del TiO_2 en su forma anatasa asociada a una estructura tetragonal (JCPDS-00-083-2243). El recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ dopado con 0,03Ca muestra picos más estrechos y menos intensos que los recubrimientos sin dopar. Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ sin dopar muestran tamaños de cristal de 9,6 nm (± 1 nm) y los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127-0,03 Ca}$ de 10 nm (± 1 nm), revelando que el dopado no afecta al tamaño de grano de los recubrimiento pero si disminuye la intensidad del pico de difracción sugiriendo que disminuye la cristalinidad de los recubrimientos.

6.3.3.1 Porosidad de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ dopados

Se ha medido la variación del espesor y del índice de refracción en función de la humedad relativa de todos los recubrimientos dopados de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ a HR 20% en multicapas. La Figura 6.11 muestra la variación del espesor y del índice de refracción en función de la HR para el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127-0,03 Ca}$.

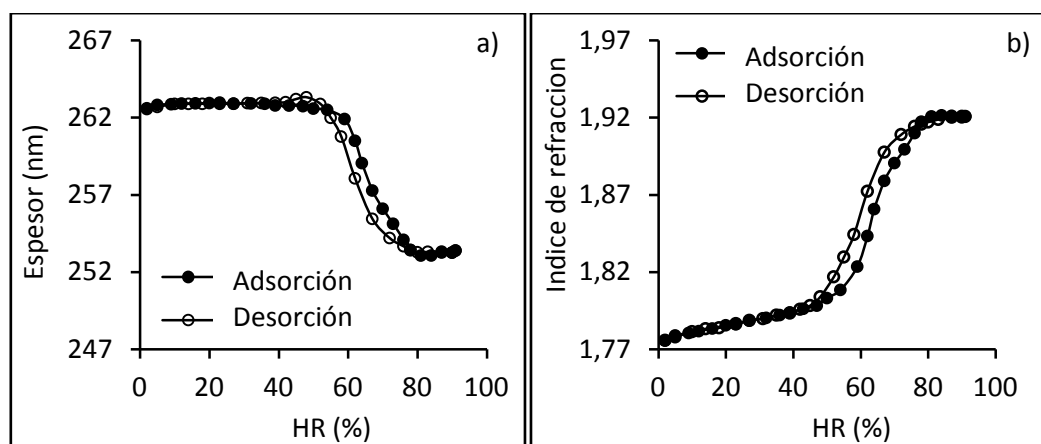


Figura 6.11. Espesor e índice de refracción en función de la HR para los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03Ca.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03Ca muestra un comportamiento típico de mesoporos ^[7], donde a baja HR el espesor y el índice se mantienen constantes hasta producirse un aumento brusco del índice de refracción y una disminución del espesor de la capa a HR del 50%, indicando el llenado de los poros y asociado con la condensación capilar del agua dentro de los poros y la contracción de las paredes de los mismos ^[7]. A HR por encima del 80% los poros se han llenado completamente de agua, y el espesor y el índice de refracción ya no varían. En el proceso de desorción se observa una pequeña histéresis típica de recubrimientos con poros de tamaño meso ^[7].

A partir de los datos de índice de refracción y espesor en función de la HR se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción V_{H_2O}/V_{capa} , el volumen y el tamaño de poro de los recubrimientos en multicapas. La Figura 6.12 muestra la isoterma de adsorción-desorción (a) y la distribución del tamaño de poro (b) del recubrimiento de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03 Ca. La isoterma de adsorción-desorción es reversible de tipo IV (Figura 6.12 a)) con comportamiento típico de materiales con tamaño de poro en el rango del mesoporo ^[7].

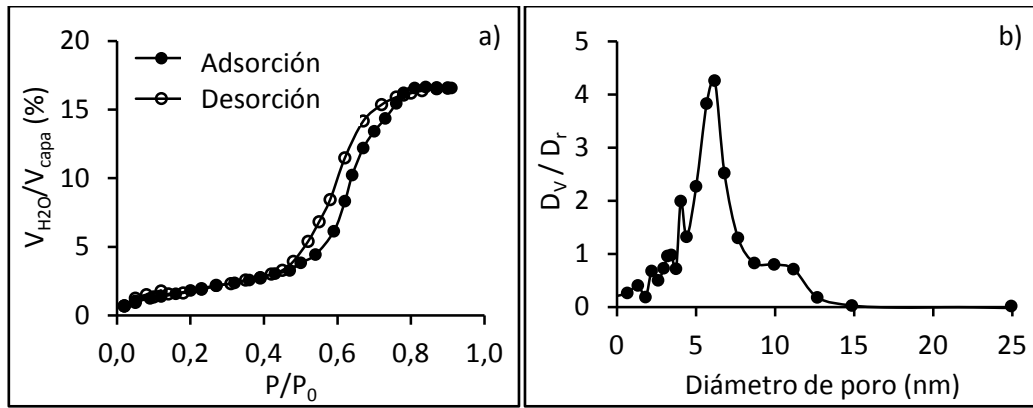


Figura 6.12. Isotherma de adsorción-desorción (a) y tamaño de poro (b) de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127-0,03Ca.

El recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc-F127-0,03 Ca presenta un volumen de poro del 17% y un tamaño de poro de 6,2 nm.

Este mismo estudio se realizó para todos los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados. Con el fin de simplificar los estudios solo se comparan las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados (Figura 6.13).

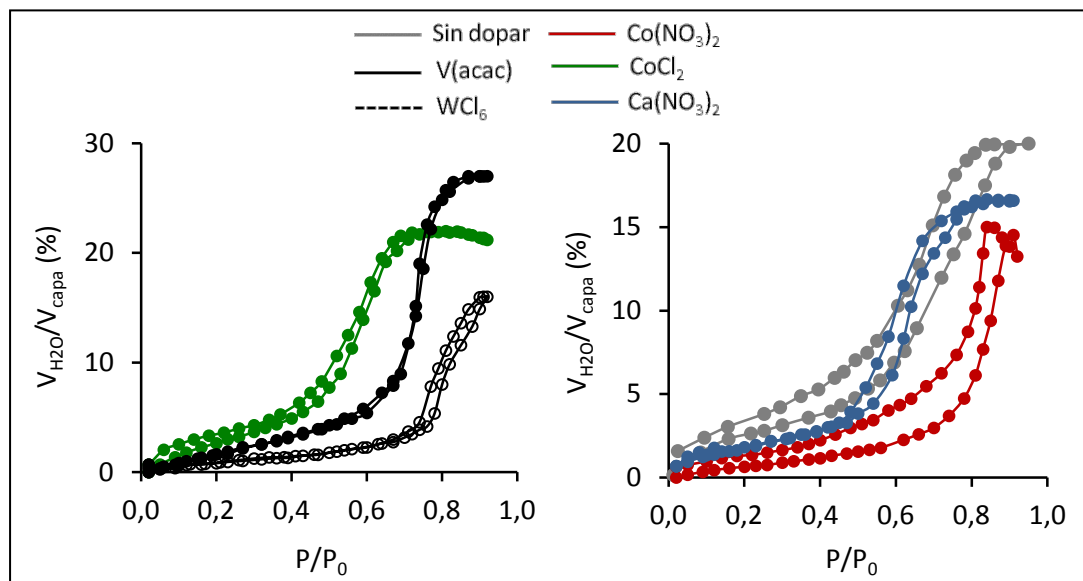


Figura 6.13 Isothermas de adsorción-desorción de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados.

Todas las isothermas presentan ciclos de histéresis mostrando el llenado total de los poros. Sin embargo, se observan diferencias en el V_{poro} y en el valor de P/P_0 donde tiene lugar la condensación capilar, y por tanto en el volumen y el tamaño de poro.

La *Tabla 6.8* resume las propiedades texturales de los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados determinadas mediante los estudios de EEP; espesor (e), índice de refracción (n), volumen de poro (V_{poro}), tamaño de poro (r_{poro}), superficie específica (S_s) y superficie expuesta (S_{exp}). Como dato adicional se adjunta el valor del ángulo de contacto (θ).

Tabla 6.8. Caracterización porosimétrica de los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados.

TiO ₂ -A-AcAc-F127	Composición	e(nm)±0,02	n±0,05	V _{poro} (%)±5%	(nm)±10%	S _s (m ² /cm ³)±10%	θ (°)
	Sin dopar	302,9	1,73	20	5,0-12	55	42,3
	CoCl ₂	288,0	1,74	22	4,9	92	8,4
	Co(NO ₃) ₂	266,2	1,80	15	4,0-16,5	30	7,8
	V(acac)	323,7	1,70	27	9,6	58	9,0
	FeCl ₃	295,6	1,69	25	8,5-12,7	52	12,3
	WCl ₆	273,3	1,76	16	11,0	30	9,1
	Ca(NO ₃) ₂	262,9	1,79	17	6,2	52	7,6
	nitrurada	306,9	1,69	26	4,5-13,5	42	6,0

En la *Figura 6.13* se observa que la condensación capilar del agua en los poros tiene lugar a P/P₀ bajas para el recubrimiento dopado con CoCl₂ asociado con tamaños de poro pequeños en torno a 4,9nm, mientras que los recubrimientos dopados con WCl₆ y Co(NO₃)₂ tiene lugar a P/P₀ altas indicando tamaños de poro grandes, 11 y 16,5 nm respectivamente.

En la *Tabla 6.8* se observa que el tipo de dopante no afecta al espesor de los recubrimientos, en torno a 290 nm, pero si varía el índice de refracción entre 1,69 y 1,8. Se observan índices más altos para los recubrimientos dopados con Co(NO₃)₂ y de Ca(NO₃)₂.

Los recubrimientos dopados con V(acac), FeCl₃ y CoCl₂ muestran los volúmenes de poro más altos entre 22 y 27%. Sin embargo, el dopado de los recubrimientos con W, Co(NO₃)₂ y de Ca(NO₃)₂ disminuye el volumen de poro frente al recubrimiento sin dopar.

Se observan distribuciones de tamaño de poro bimodales para los recubrimientos sin dopar y dopados con Co(NO₃)₂ y FeCl₃, y nitrurados. Los recubrimientos dopados muestran ángulos de contacto más bajos que el recubrimiento sin dopar, mostrando que el dopado de los recubrimientos provoca un aumento de la hidrofiliidad. Este comportamiento coincide con los estudios de Yuan y col. ^[4] que afirman que el dopado de

los recubrimientos disminuye el ángulo de contacto, aumentando la hidrofiliidad y favoreciendo la actividad fotocatalítica.

El estudio de las curvas de adsorción-desorción junto con la Tabla 6.8 muestra que el precursor del dopante produce diferencias en el volumen y distribución de tamaño de poro. El recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127-CoCl}_2$ presenta un V_{poro} mayor y un r_{poro} pequeño que implica una S_s alta, mientras que el caso del $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127-Co(NO}_3)_2$ tiene un V_{poro} menor y una distribución bimodal de tamaño de poro asociada con una S_s más baja.

Estas diferencias en la porosidad de los recubrimientos $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ dopados se confirmaron mediante el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). La Figura 6.14 muestra las imágenes de MET de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ (a), $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ nitrurado a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b) y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127-0,03Ca}$ (c).

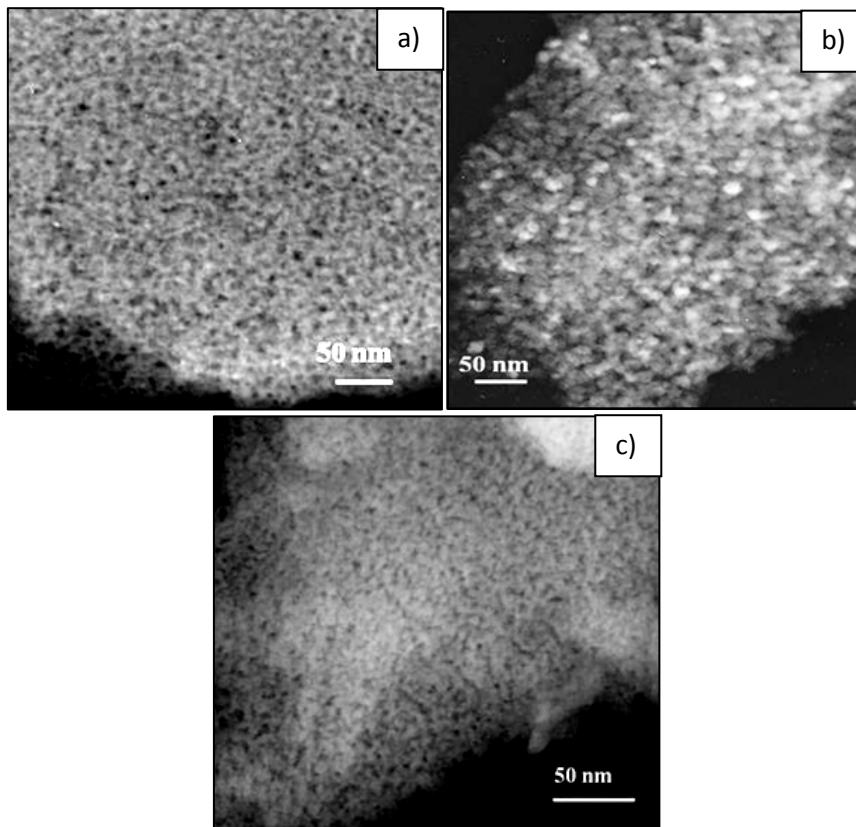


Figura 6.14. MET de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ (a), $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ -nitrurado a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b) y $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127-0,03Ca}$ (c).

El recubrimientos sin dopar muestran una estructura de poros homogénea y sin ordenamiento (Figura 6.14 a). Por otro lado, el recubrimiento $\text{TiO}_2\text{-A-AcAc-F127}$ nitrurado a

500° C/2h (Figura 6.14 b) presenta un cambio en la porosidad frente al recubrimiento sin dopar, posiblemente asociado al efecto de la temperatura del tratamiento de nitruración. El recubrimiento TiO_2 -A-AcAc-F127 dopado con 0,03 Ca (Figura 6.14 c) muestra una distribución similar a la del recubrimiento sin dopar.

Mediante las micrografías de MET realizadas no es posible calcular el tamaño pero si observan diferencias en cuanto al aspecto de la distribución del tamaño de poro. El recubrimiento nitrurado muestra una estructura con una porosidad más abierta y el dopado con Ca muestra una microestructura con poros pequeños, que el recubrimiento sin dopar.

6.3.4 Recubrimientos dopados de TiO_2 -B-Brij58

Se depositaron recubrimientos por inmersión-extracción con los soles TiO_2 -B-Brij58 dopados descritos en el apartado 6.3.1, sobre portaobjetos de vidrio a HR de 20 y 50%, variando la velocidad de extracción entre 5 y 60 cm/min y se sinterizaron a 130° C/ 24h, 350° C/ 3h y 500° C/ 10 minutos, obteniendo recubrimientos homogéneos y transparentes en todos los casos.

No se alcanzó el espesor crítico para ninguna de las composiciones por lo que se prepararon recubrimientos en multicapas en las mismas condiciones y a velocidad de 35 cm/min utilizando como tratamiento intermedio de curado entre capas 130° C/24h y 350° C/ 90 minutos. La *Tabla 6.9* resume el espesor y el índice de refracción de los recubrimientos dopados de TiO_2 -B-Brij58 dopados.

Para los recubrimientos en monocapa, se observa que ni el tipo de dopante ni la HR de deposición afectan al espesor ni al índice de refracción de los recubrimientos dopados. El aumento del número de capas aumenta en coherencia el espesor de los recubrimientos y disminuye el índice de refracción. En cuanto a los recubrimientos en multicapa, se observa que la adición de dopantes disminuye el índice de refracción sugiriendo una mayor porosidad de los recubrimientos dopados frente al recubrimiento sin dopar.

Tabla 6.9. Espesor e índice de refracción de los recubrimientos de TiO₂-Brij58 dopados.

			HR 20%		HR 50%		
TiO ₂ -Brij58	Dopante	Dopante/TiCl ₄	e(nm)±0,02	n±0,05	e(nm)±0,02	n±0,05	
		----	----	176	1,58	176	1,57
			303	1,73	296	1,75	
CoCl ₂		0,03		144	1,63	146	1,54
				355	1,71	253	1,68
Co(NO ₃) ₂				141	1,60	147	1,58
				285	1,68	286	1,60
FeCl ₃			162	1,78	148	1,55	
			340	1,62	248	1,65	
WCl ₆		0,01		143	1,61	140	1,63
				307	1,69	263	1,68
V(acac)		0,03		121	1,60	144	1,59
				309	1,61	277	1,59
Ca(NO ₃) ₂				126	1,60	150	1,54
				315	1,60	262	1,64

Los recubrimientos de TiO₂-Brij58 dopados a HR 20 y 50% depositados sobre sustratos de silicio se analizaron por FTIR (Figura 6.15). Se identificó una única banda a 435 cm⁻¹, característica del TiO₂ en forma de anatasa [2] y se confirma la completa eliminación durante el tratamiento térmico del surfactante por la ausencia de bandas correspondientes a compuestos orgánicos.

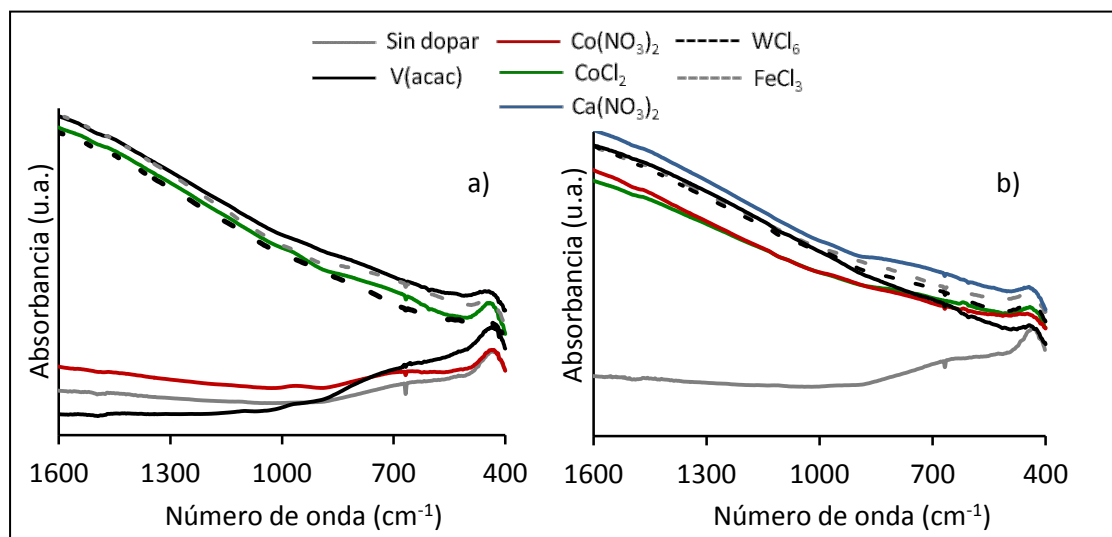


Figura 6.15. FTIR para los recubrimientos de TiO₂-Brij58 a HR 20% (a) y 50% (b) dopados y sin dopar.

Los recubrimientos de TiO₂-Brij58 muestran bandas menos intensas que los recubrimientos de TiO₂-A dopados (Figura 6.9). Los recubrimientos a HR 20% dopados con V(acac), Co(NO₃)₂ y CoCl₂ muestran bandas más intensas, mientras que el dopado con W y Fe muestra las bandas de menor intensidad. En cuanto a los recubrimientos dopados a HR 50%, el recubrimiento sin dopar muestra la banda de mayor intensidad. Este comportamiento indica que la humedad relativa de deposición afecta a la cristalización de la fase anatasa.

Se realizó el estudio de EEP para todos los recubrimientos de TiO₂-Brij58 dopados, pero con el fin de simplificar el análisis de los resultados solo se comparan las isotermas de adsorción-desorción y la caracterización porosimétrica (V_{poro} , Φ_{poro} , S_s y S_{exp}).

La Figura 6.16 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los recubrimientos de TiO₂-Brij58 dopados a HR 20 y 50%.

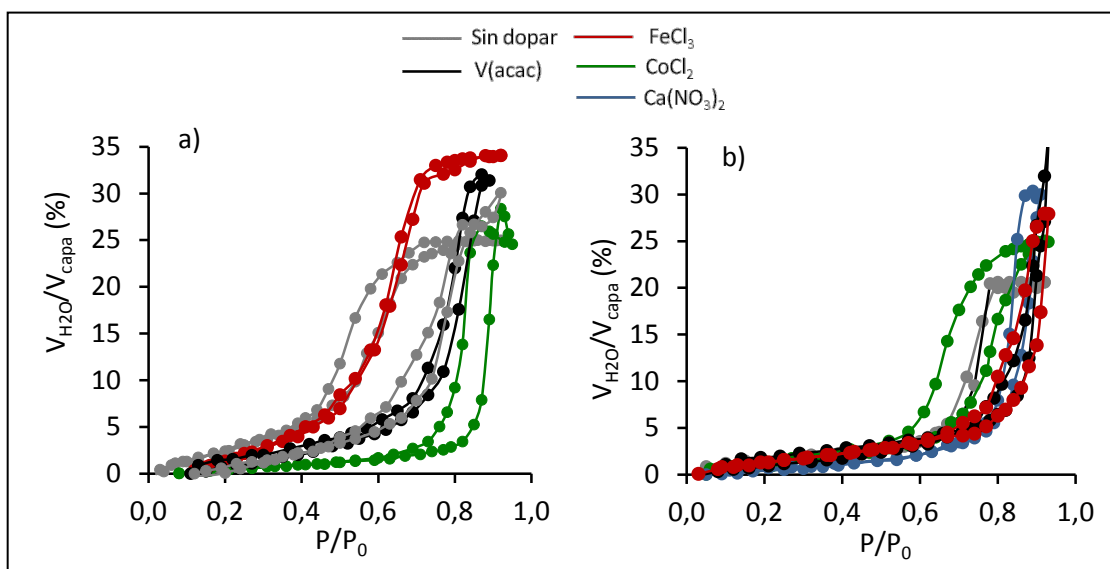


Figura 6.16 Isotermas de adsorción-desorción de los recubrimientos de TiO₂-Brij58 dopados a HR 20 (a) y 50% (b).

Las isotermas de los recubrimientos de TiO₂-Brij58 dopados a HR 20% (Figura 6.16 a)) muestran el cambio de pendiente de $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{capa}}$ a P/P_0 más altos que el recubrimiento sin dopar, asociado con tamaños de poro de mayores. Las isotermas de los recubrimientos sin dopar y dopado con FeCl₃, son las únicas isotermas completas mientras que el resto de dopantes no llegan a completar la isoterma de adsorción indicando que no se produce el llenado de los poros. Este recubrimiento dopado con FeCl₃ muestra el V_{poro} más alto, y

como el cambio de pendiente se produce a P/P_0 más baja, además muestra el menor tamaño de poro de los recubrimientos dopados.

Para las isothermas de los recubrimientos TiO_2 -Brij58 dopados a HR 50% (Figura 6.16 b)) se observa un comportamiento similar al anterior. Las isothermas de los recubrimientos dopados no son completas, excepto para los recubrimientos sin dopar y dopado con CoCl_2 . Este comportamiento se debe a que la adición de dopantes aumenta el tamaño de poro y no se alcanza el llenado de los poros. Además, el cambio de pendiente de $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{capa}}$ tiene lugar a P/P_0 altas, en torno al 80% y el equipo no permite alcanzar valores máximos de 100%. Este problema complica el análisis de las isothermas ya que no es posible determinar el tamaño de poro. De esta forma, solo es posible determinar que los recubrimientos dopados tienen tamaños de poro superiores a 25 nm correspondiendo con el límite de determinación de esta técnica.

En la Tabla 6.10 se resumen los resultados obtenidos en los estudios de EEP para los recubrimientos de TiO_2 -Brij58 dopados a HR 20 y 50%. Para los recubrimientos de TiO_2 -Brij58 dopados a HR 20% se observan espesores en torno a 320 nm e índices de refracción más bajos para los recubrimientos dopados sugiriendo mayor porosidad que el recubrimiento sin dopar, lo que se confirma a partir de las isothermas y de los volúmenes de poro. Los recubrimientos dopados muestran V_{poro} mayores que el recubrimiento sin dopar, y se obtienen V_{poro} máximos para el recubrimiento dopado con FeCl_3 . El análisis del tamaño de poro confirma lo observado en las isothermas, el dopado produce un aumento del tamaño de poro y una disminución de la superficie específica (S_s). El recubrimiento sin dopar presenta un tamaño de poro más pequeño, y por tanto una S_s más alta frente a los recubrimientos dopados con espesores similares. Además, la adición de dopantes aumenta el ángulo de contacto provocando que los recubrimientos de tipo TiO_2 -Brij58 dopados a HR 20% muestren un comportamiento menos hidrofílico.

Tabla 6.10. Caracterización porosimétrica de los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 dopados a HR 20 y 50%.

	Composición	HR 20%						HR 50%			
		e(nm)±0,02	n±0,05	V _{poro} (%)±5%	(nm)±10%	S _s (m ² /cm ³)±10%	θ (°)	e(nm)±0,02	n±0,05	V _{poro} (%)±5%	θ (°)
TiO ₂ -B-Brij58	Sin dopar	302,6	1,73	25	2,8	189	8,2	296,1	1,75	22	9,0
	CoCl ₂	355,2	1,71	28	16,6	36	29,6	252,6	1,68	25	16,8
	Co(NO ₃) ₂	284,8	1,68	29	9,9	60	21,0	286,2	1,60	33	15,4
	V(acac)	309,3	1,61	32	9,8	68	18,0	277,3	1,59	36	8,9
	FeCl ₃	340,4	1,62	34	3,9	174	21,0	247,7	1,65	38	9,3
	WCl ₆	307,9	1,69	30	7,1	89	24,4	262,4	1,68	28	7,1
	Ca(NO ₃) ₂	313,2	1,60	36	10,2	74	19,5	262,0	1,64	30	12,2
	nitrurada	315,0	1,67	31	4,7	147	7,9	261,8	1,69	26	8,0

Los recubrimientos TiO₂-B-Brij58 dopados a HR 50% muestran espesores en torno a 270 nm, y los índices de refracción y los V_{poro} presentan un comportamiento similar al de los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 dopados a HR 20%. La adición de dopantes disminuye el índice de refracción y aumenta el V_{poro}, obteniendo V_{poro} máximos para los recubrimientos dopados con FeCl₃. Con respecto al ángulo de contacto, la adición de dopantes no cambia significativamente la hidrofiliidad de los recubrimientos.

6.3.5 Caracterización de los recubrimientos TiO₂ dopados por UV-visible

Se ha calculado el intervalo de energía prohibida o *band-gap* de los recubrimientos TiO₂ dopados de las composiciones TiO₂-A-AcOH-Brij58 a HR 20%, TiO₂-A-AcAc-F127 a HR 20% y TiO₂-B-Brij58 a HR 20 y 50%, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 6.2.4.3. Se han obtenido los espectros de absorbanza por UV-visible de todos los recubrimientos TiO₂ dopados depositados sobre sustratos de cuarzo.

En la *Figura 6.17* se muestra el espectro de absorbanza para el recubrimiento de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03 Ca a HR 20%.

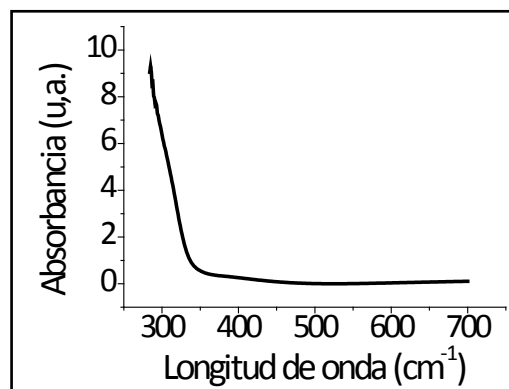


Figura 6.17 Espectro de absorbanza de luz UV-Visible del recubrimiento de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03 Ca a HR 20%.

Para calcular el intervalo de energía prohibida o *band-gap* se representa $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E, donde $(\alpha E)^{1/2}$ es:

$$(\alpha E)^{1/m} = A (E - E_g)$$

donde α es el coeficiente de absorción, E es la energía de un fotón, A es una constante, E_g es la energía del *band-gap* y m es un parámetro que depende de la transición electrónica

del semiconductor, para semiconductores de transición indirecta como el TiO₂- anatasa m es igual a 2.

La energía del *band-gap* (E_g) se calcula a partir de la representación de $\alpha(E)^{1/2}$ frente a E . La Figura 6.18 muestra la representación de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E (a) y la derivada de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E para el recubrimiento de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03 Ca.

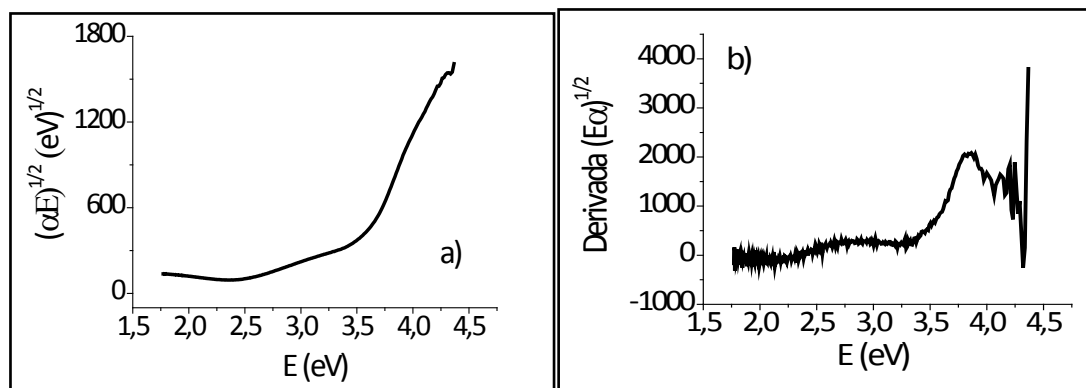


Figura 6.18 Representación de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E (a) y de la derivada de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E para los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127-0,03Ca a HR 20%.

El cálculo del *band-gap* se realiza a partir de distintos criterios de ajuste. El método de ajuste seleccionado en este trabajo se basa en la representación de la derivada de $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E (Figura 6.18 b)). Se toma el punto de inflexión donde se observa el cambio de la pendiente de la curva, se extrapola este punto de inflexión hasta el eje X, y se toma el valor del punto de corte. Este valor corresponde a la energía del *band-gap*.

Los valores de E_g obtenidos para los recubrimientos TiO₂ dopados se resumen en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. *Band-gap* de los recubrimientos de TiO₂ dopados.

Dopante	BAND-GAP (eV)			
	TiO ₂ -A-AcAc-F127	TiO ₂ -A-AcOH-Brij58	TiO ₂ -B-Brij58	
			HR 20%	HR 50%
Sin dopar	3,5		3,4	3,3
CoCl ₂			3,3	3,4
Co(NO ₃) ₂				3,3
V(acac)			3,4	
FeCl ₃	3,4	3,4	3,4	3,3
WCl ₆				
Ca(NO ₃) ₂			3,4	
nitruada	3,4	3,3		

Se observan valores de E_g entre 3,3 y 3,5 eV en función de la composición y del tipo de dopante. Estos valores son superiores a los obtenidos por otros autores para el TiO₂-anatasa, en torno a 3,2 eV. Sin embargo, Tomás y col. ^[8] en sus estudios sobre caracterización óptica de recubrimientos de TiO₂ dopados con Ag⁺ obtienen resultados similares, con valores de $E_g \sim 3,45$ eV. Los autores justifican que este aumento del E_g se debe a los procesos de estrés durante el tratamiento térmico de los recubrimientos. J. Yu y col. ^[9] en su trabajo sobre recubrimientos fotocatalíticos de TiO₂-Ag justifican que el aumento del band-gap de los recubrimientos se produce por la diferencia en los coeficientes de expansión de la capa y el sustrato provocando durante el tratamiento térmico.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 y TiO₂-A-AcOH-Brij58 sin dopar y dopados con Co y V muestran valores de E_g altos, en torno a 3,5 eV. Sin embargo, la adición de W, Ca y la nitruración disminuye ligeramente el E_g entre 0,1-0,2 eV. Los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 a HR 20% dopados muestran un E_g de 3,4 eV, excepto el dopado con Co(NO₃)₂, V(acac), FeCl₃ y WCl₆ que disminuye ligeramente el E_g hasta 3,3 eV. Por otro lado, el dopado de los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 a HR 50% aumenta el E_g , excepto para los recubrimientos dopados con CoCl₂ y Co(NO₃)₂.

Existen multitud de trabajos en la bibliografía que estudian las modificaciones del *band-gap* de recubrimientos de TiO₂ dopados. Algunos autores observan que el dopado del TiO₂ disminuye el intervalo de energía prohibida. Este es el caso de Y. Yang y col. ^[10] que estudian la influencia del dopado con W⁶⁺ de recubrimientos de TiO₂, afirmando que el dopado disminuye el intervalo de energía prohibida desde 3,1 eV (TiO₂ sin dopar) a 2,7 eV (TiO₂-W). Estos autores afirman que el dopado con W introduce estados electrónicos en el intervalo de energía prohibido del TiO₂ formando un nuevo orbital molecular de baja energía. Dholam y col. ^[11] en sus estudios sobre recubrimientos de TiO₂ dopados con Fe³⁺ observan este mismo efecto, ya que el dopado disminuye ligeramente el band-gap en torno a 0,2 eV. Sin embargo, otros autores afirman que el dopado del TiO₂ no modifica el *band-gap* de los recubrimientos, como Barau y col. ^[12] y Žabová y col. ^[13] en los que el dopado del TiO₂ con Fe(NO₃)₃ y con V(acac), respectivamente, no varía significativamente el valor de E_g .

6.3.6 Caracterización fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 dopados

6.3.6.1 Actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58

Los primeros estudios de los recubrimientos de TiO_2 dopado se realizaron sobre la influencia de la ruta de síntesis y la cantidad y el tipo de precursor del dopante en la actividad fotocatalítica mediante la degradación de NM de los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados. La Figura 6.19 muestra la influencia de la ruta de síntesis (ruta 1 y 2) en la degradación de NM de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados con CoCl_2 (a) y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (b) en relación molar dopante/TISP= 0,03.

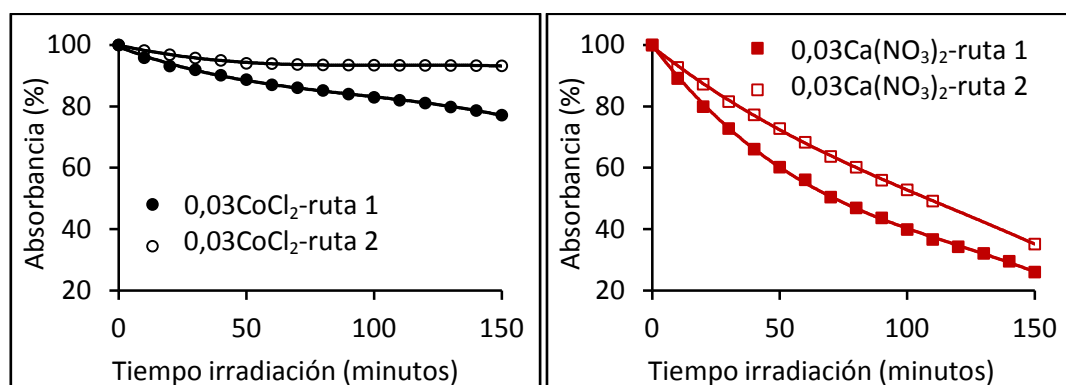


Figura 6.19. Degradación de NM de los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados con CoCl_2 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en relación molar dopante/TISP= 0,03.

Los recubrimientos muestran mayor eficiencia fotocatalítica cuando el dopante se incorpora siguiendo la ruta de síntesis 1. En esta ruta de síntesis, el dopante se incorpora antes de agregar el agua de hidrólisis cuando el recubrimiento aún no posee una estructura consolidada. En la ruta de síntesis 2 el dopante se incorpora al sol tras la adición del agua, cuando el alcóxido ya está hidrolizado y comienza a condensar formando una red cerrada. El dopante verá impedida su incorporación en la red y por ello, el dopado es menos eficiente provocando que la actividad fotocatalítica sea menor. Tomás y col. ^[8] estudian el dopado de recubrimientos de TiO_2 con AgNO_3 por el método sol-gel. El dopante se incorpora al sol de TiO_2 disuelto en una mezcla de solvente y agua. Argumentan que los iones Ag^+ poseen mayor tamaño que los iones Ti^{4+} , de forma que el dopante permanece fuera de la matriz del TiO_2 , disminuyendo la eficiencia fotocatalítica.

A partir de estos resultados se descartó la ruta de síntesis 2 y los ensayos fotocatalíticos sucesivos se realizarán sobre recubrimientos preparados por la ruta de

síntesis 1. La Figura 6.20 muestra la degradación de NM de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$ dopados con CoCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en relación molar dopante/TISP= 0,01 y 0,03.

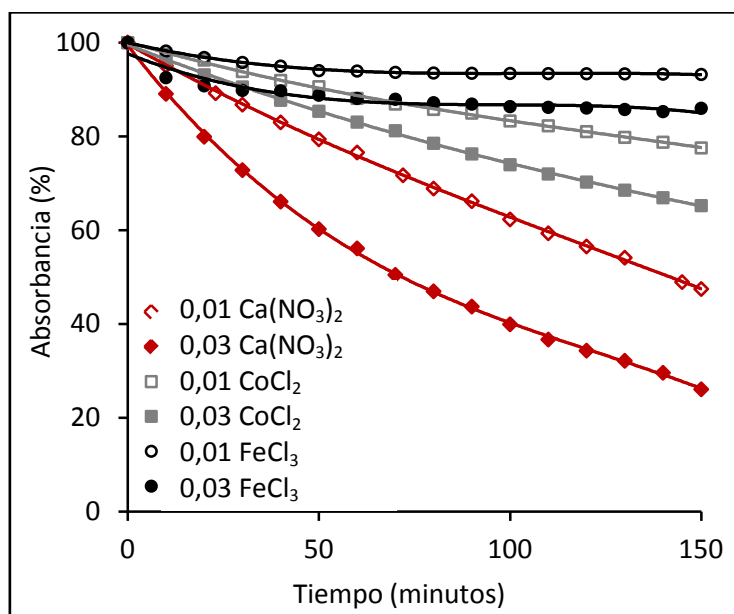


Figura 6.20. Degradación de NM de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$ preparados por la ruta 1, dopados con CoCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en relaciones molares 0,01 y 0,03.

El aumento de la cantidad de dopante provoca un aumento en la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, en todos los casos. Este comportamiento coincide con los resultados reportados por los grupos de Sonawane ^[14], Barau ^[12] y C. Xu ^[15] sobre recubrimientos de TiO_2 dopados con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en cantidades entre 1-4%, 0,7-5%, y 1-3% respectivamente, y estudian la actividad fotocatalítica mediante degradación de naranja de metilo, descomposición de ácido salicílico y degradación de rodamina B, respectivamente. Al aumentar la cantidad de dopante mejora la actividad fotocatalítica obteniendo eficiencias máximas para la máxima cantidad de dopante. A partir de estos resultados se fijó como relación molar óptima de dopante/TISP=0,03.

Por otra parte, se estudió la influencia del tipo de dopante y del tipo precursor. La Figura 6.21 muestra la degradación de NM de los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-A-AcOH-Brij58}$ dopados con CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{V}(\text{AcAc})$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en relación molar dopante/TISP= 0,03.

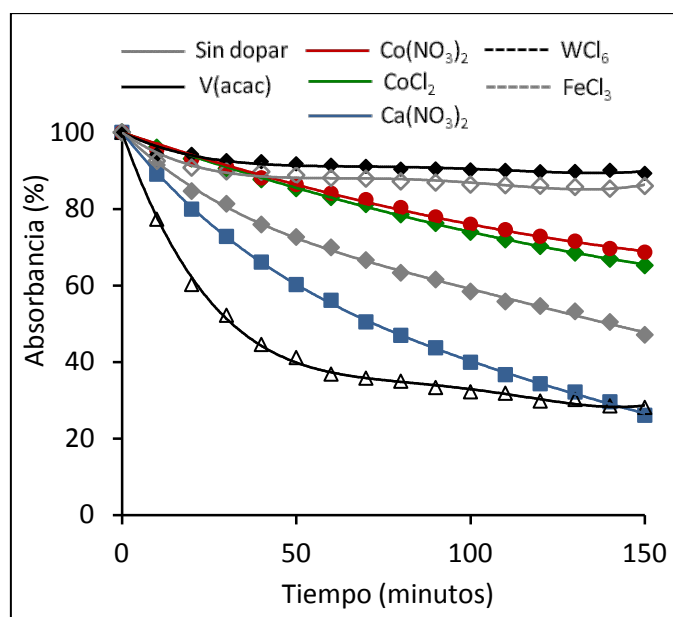


Figura 6.21. Degradación de NM de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con CoCl₂, Co(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, V(acac) y Ca(NO₃)₂ en relación molar 0,03 y 0,01 para WCl₆.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con Ca y W presentan las mayores eficiencias fotocatalíticas. El Ca²⁺ presenta un elevado radio iónico de 0,99 Å, superior al del Ti⁴⁺ que es de 0,68 Å, de forma que se coloca en posiciones intersticiales en la red, deformando la estructura y actuando como impureza dentro de la matriz. Al-Salim y col.^[5] en sus estudios sobre el dopado con Ba, Sr y Ca argumentan que el dopado con Ca provoca una disminución de la cristalización de anatasa y un aumento de la actividad fotocatalítica provocado por el desplazamiento del equilibrio de electrones y huecos.

En cuanto al dopado con W, los iones W⁶⁺ sustituyen fácilmente a los iones Ti⁴⁺ ya que presentan el mismo radio iónico (0,68 Å). Se genera un exceso de carga positiva y el W⁶⁺ acepta electrones para mantener la neutralidad en la red, favoreciéndose la separación de cargas, evitando la recombinación de los pares e⁻/h⁺ y aumentando la actividad fotocatalítica de los recubrimientos^[16]. Bosc y col.^[17] utilizando este argumento para explicar el buen comportamiento fotocatalítico de recubrimientos porosos y ordenados de TiO₂ dopados con WO₃ mediante degradación de tolueno.

La elevada eficiencia de los recubrimientos dopados con W coincide con los estudios de Yao y col.^[18] sobre la actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂ con distintos dopantes (Na₂WO₄, ZnSO₄, Fe₂(SO₄)₃, CuSO₄, AgNO₃, Co(NO₃)₂, Al(SO₄)₃, NiSO₄,

CrCl_3 , NH_4VO_3 y MnSO_4) sobre distintos sustratos (Ti, vidrio, cerámica, aluminio y acero). Los mejores resultados de degradación de naranja de metilo se obtienen para los recubrimientos dopados con W^{6+} sobre sustratos de titanio.

El orden de eficiencia fotocatalítica de los dopantes es el siguiente: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{WCl}_6 > \text{sin dopar} > \text{CoCl}_2 > \text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeCl}_3 > \text{V}(\text{acac})$.

Los recubrimientos dopados con V y Fe muestran las eficiencias fotocatalíticas más bajas. Mediante el dopado con V y Fe se sustituyen iones Ti^{4+} por iones Fe^{3+} o V^{3+} produciendo una deficiencia de carga en la red, que tiende a la estabilidad atrayendo a los iones de signo contrario y actuando como centros de recombinación, y disminuyendo la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. Mu y col. ^[19] explican este efecto en sus estudios de oxidación fotocatalítica de ciclohexano, argumentando que el dopado con cationes de valencia tri (3+) o pentavalente (5+) disminuye la actividad del semiconductor, debido a que estos cationes se comportan como aceptores o donadores de carga, atrayendo a los portadores de carga de signo contrario y actuando como centros de recombinación. Coincidiendo con los resultados obtenidos Iketani y col. ^[20] reportan la importancia del estado de oxidación del vanadio en la actividad fotocatalítica. El dopado con V^{4+} favorece la eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos, sin embargo la formación de V^{5+} presente como impurezas en el recubrimiento, reduce la actividad fotocatalítica.

Se observa que el dopado de los recubrimientos con Co^{2+} no mejora la actividad fotocatalítica frente al recubrimiento sin dopar. La baja eficiencia fotocatalítica de estos recubrimientos se debe a la diferencia de radios iónicos entre el ión dopante y el Ti^{4+} . El Co^{2+} presentan un radio iónico de 0,82 Å, mayor que el radio iónico del Ti^{4+} que es 0,68 Å, dificultando la entrada del dopante y la sustitución de los iones Ti^{4+} presentes en la red. Por otro lado, comparando las eficiencias fotocatalíticas de los recubrimientos dopados con CoCl_2 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ se observa que el precursor del dopante no afecta en la actividad fotocatalítica. Estos resultados están en desacuerdo con los estudios de Q. Yang y col. ^[21] sobre la influencia del precursor de Co^{2+} en la actividad fotocatalítica de polvos de TiO_2 . Como dopante se utilizan distintos precursores: CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ o CoSO_4 , y se obtiene mayor eficiencia fotocatalítica para el dopado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Sin embargo, Brezová y col. ^[22] obtienen resultados similares en sus estudios sobre recubrimientos de TiO_2 dopados con

distintos metales de transición, donde muestran que el dopado con Co(NO₃)₂ no mejora la actividad fotocatalítica mediante degradación fotocatalítica de fenol.

Por último, se ha evaluado el efecto de la nitruración de los recubrimientos de TiO₂ sobre su actividad fotocatalítica, mediante la degradación de NM de los recubrimientos TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados a 450 y 500 ° C durante 1, 3 y 10 horas (Figura 6.22).

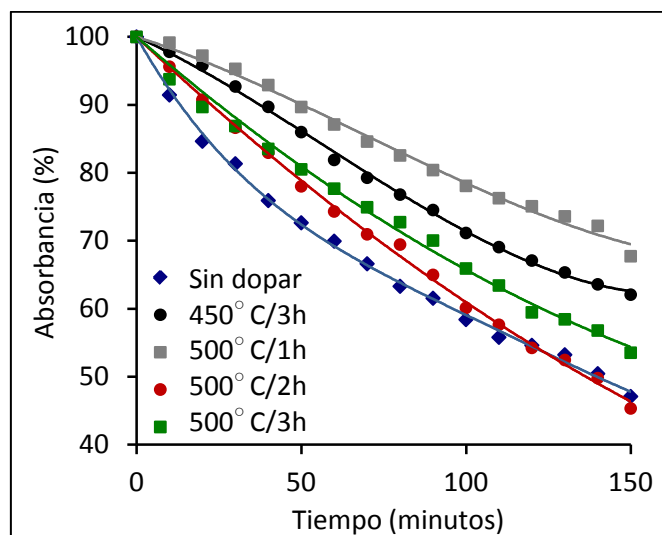


Figura 6.22. Degradación de NM de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados a 450 ° C/ 3h y 500 ° C durante 1, 3 y 10 horas.

Se observa que los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 nitrurados a 500 ° C/ 2h presentan la eficiencia fotocatalítica más alta, pero ninguno de los tratamientos de nitruración mejora la actividad fotocatalítica frente a los recubrimientos sin dopar. El orden de eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos nitrurados es el siguiente: 500 ° C/2h > 500 ° C/3h > 500 ° C/1h > 450 ° C/3h.

El aumento de la temperatura del tratamiento de nitruración aumenta la actividad fotocatalítica de los recubrimientos debido a que aumenta la concentración de N y disminuye proporcionalmente la concentración de O en la estructura. Los recubrimientos nitrurados a 450 ° C/3h y 500 ° C/ 1h muestran eficiencias fotocatalíticas bajas asociadas con la baja concentración de N incorporado a la estructura durante la nitruración. Sin embargo, el recubrimiento nitrurado a 450 ° C/3h muestra una eficiencia fotocatalítica mayor que el nitrurado a 500 ° C/ 1h, debido a que el aumento de la temperatura y/o

tiempo de nitruración disminuye el espesor y aumenta el índice de refracción de los recubrimientos (Tabla 6.5).

El recubrimiento nitrurado a 500° C/ 2h muestra la eficiencia fotocatalítica más alta asociado con la concentración de N y el número de vacantes de O óptimos. El aumento del tiempo de tratamiento hasta 500° C/3h disminuye el espesor y aumenta el índice de refracción provocando la densificación de la estructura y el colapso parcial de la porosidad, y disminuyendo la actividad fotocatalítica (Tabla 6.5).

Coincidiendo con los resultados obtenidos, Martínez-Ferrero y col. ^[1] en sus estudios sobre la influencia de la temperatura de nitruración de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂, obtienen eficiencias fotocatalíticas máximas para los recubrimientos nitrurados a 500° C asociado con la concentración de N y número de vacantes de O óptimas en la estructura. Para nitruraciones a 400° C la incorporación de N es baja y el aumento de la temperatura, entre 500° y 700° C aumenta la concentración de N y disminuyendo la concentración de O en la estructura.

Por último, se han comparado los estudios de NM de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 con mejores eficiencias fotocatalíticas. La Figura 6.23 muestra la degradación de NM de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con 0,03 de Ca(NO₃)₂ y 0,01 de WCl₆ y los recubrimientos nitrurados a 500° C/ 2h frente a los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 sin dopar.

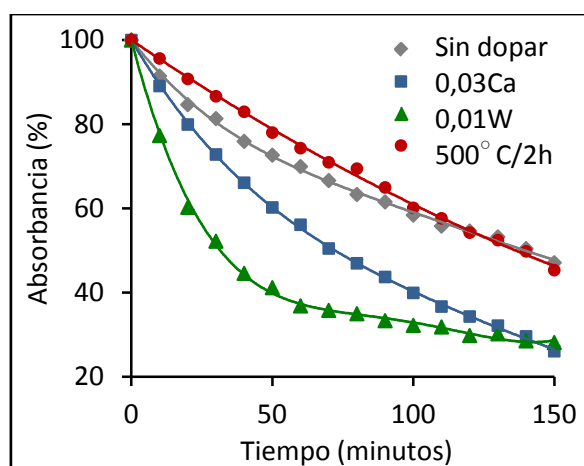


Figura 6.23. Degradación de NM de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 dopados con 0,03 Ca(NO₃)₂ y 0,01 WCl₆ y nitrurados a 500° C/ 2 horas.

Se obtienen eficiencias fotocatalíticas máximas mediante degradación de NM para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 dopados con 0,03 $Ca(NO_3)_2$ y 0,01 de con WCl_6 , seguidos de los recubrimientos TiO_2 -A-AcOH-Brij58 sin dopar y los recubrimientos nitrurados a $500^\circ C/2h$.

El recubrimiento de TiO_2 -A-AcOH-Brij58 sin dopar muestra una S_{exp} a la radiación mayor que la de los recubrimientos dopados con Ca y W, pero su actividad fotocatalítica es menor. Este buen comportamiento fotocatalítico se debe al efecto del dopado con Ca y con W explicado en el caso anterior. Sin embargo, en la *Figura 6.23* se observa que el recubrimiento dopado con W, con una distribución bimodal de tamaño de poro de 2 y 10 nm, presenta una eficiencia fotocatalítica muy elevada descomponiendo el 50% del NM en 40 minutos; a partir de este tiempo de ensayo los poros de menor tamaño alcanzan la capacidad máxima de adsorción y se saturan disminuyendo la eficiencia fotocatalítica de estos recubrimientos.

En cuanto al recubrimiento nitrurado, el tratamiento de nitruración disminuye la porosidad total, aumenta el tamaño de poro y disminuye la S_s . Este comportamiento provoca que la S_{exp} a la radiación y por tanto, la actividad fotocatalítica sean menores que la del recubrimiento sin dopar.

6.3.6.2 Actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados

Se ha evaluado la actividad fotocatalítica de los recubrimientos dopados de TiO_2 -A-AcAc-F127 a HR 20% a partir de la degradación del naranja de metilo (NM) por radiación UV depositados en multicapas (2 capas).

La *Figura 6.24* muestra la degradación fotocatalítica del NM en función del tiempo de irradiación de luz UV para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcAc-F127 sin dopar y TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados.

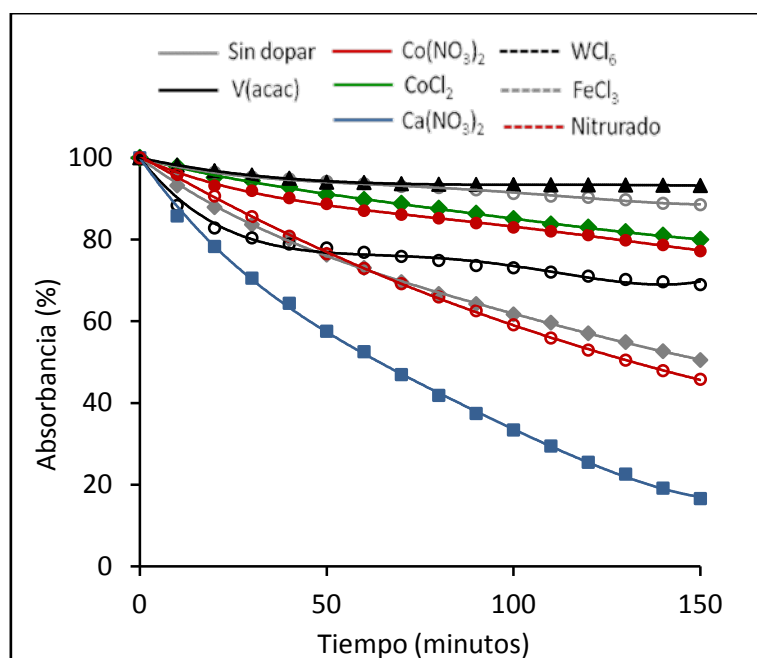


Figura 6.24 Degradación fotocatalítica del NM de los recubrimientos TiO_2 -A-AcAc-F127 y TiO_2 -A-AcAc-F127 dopados.

El recubrimiento de TiO_2 -A-AcAc-F127 dopado con 0,03 Ca muestra la eficiencia fotocatalítica más alta, descomponiendo el 83% del NM en 150 minutos de irradiación UV, seguidos por el recubrimiento nitrurado y el recubrimiento sin dopar. El buen comportamiento fotocatalítico del Ca como dopante coincide con los resultados obtenidos para los recubrimientos de TiO_2 -A-AcOH-Brij58.

El recubrimiento dopado con Ca muestra una alta cristalinidad, un S_p de 6 nm y una S_s de $52 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Y. Chen y D. D. Dionysiou ^[23] en sus estudios sobre recubrimientos porosos de TiO_2 demuestran que el tamaño de poro óptimo para obtener eficiencias fotocatalíticas máximas se encuentra en torno a 4 nm. Los recubrimientos dopados con Ca presentan el tamaño de poro más cercano a 4 nm, además de una alta cristalinidad y S_s elevada, haciendo que este fotocatalizador muestre la eficiencia fotocatalítica más alta. Por otro lado, el buen comportamiento fotocatalítico del Ca como dopante se justifica por las diferencias en los radios iónicos entre el Ca^{2+} y el Ti^{4+} , de forma que los iones Ca^{2+} se colocan en posiciones intersticiales en la red, mejorando sus propiedades fotocatalíticas.

El recubrimiento nitrurado muestra una eficiencia fotocatalítica ligeramente mayor que el recubrimiento sin dopar, a pesar de que el recubrimiento nitrurado tiene una S_s

menor ($42 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) que la del recubrimiento sin dopar ($55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$). Sin embargo, la sustitución parcial de N por O de la red del TiO₂ durante la nitruración se reduce el ancho de banda del TiO₂ y aumenta la actividad fotocatalítica ^[24-25]. Estos resultados coinciden con los mostrados por Martínez-Ferrero y col. ^[1] en sus estudios sobre el dopado con amoníaco de recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ obteniendo máximas eficiencias fotocatalíticas para los recubrimientos nitrurados a $500^\circ \text{C}/4\text{h}$.

Los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados con Co, V y Fe presentan bajas actividades fotocatalíticas, coincidiendo con los resultados obtenidos para los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58. El dopado de los recubrimientos no siempre mejora las propiedades fotocatalíticas de los recubrimientos. Algunos autores como Brezová y col. ^[22] muestran que el dopado de los recubrimientos con Cr, Co y Fe no mejora las propiedades fotocatalíticas en sus estudios mediante la degradación de fenol.

Comparando los recubrimientos dopados con CoCl₂ y Co(NO₃)₂ se observa que el tipo de precursor no afecta en la actividad fotocatalítica. El recubrimiento dopado con CoCl₂ muestra un _{poro} pequeño, en torno a 4 nm asociado con una S_s máxima de $92 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. A pesar de las buenas propiedades texturales del recubrimiento dopado con CoCl₂ presenta una eficiencia fotocatalítica baja asociada a la diferencia de radios iónicos entre el ión dopante y el Ti⁴⁺. El Co²⁺ presentan un radio iónico de $0,82 \text{ \AA}$, mayor que el radio iónico del Ti⁴⁺ que es $0,68 \text{ \AA}$, dificultando la entrada del dopante y la sustitución de los iones Ti⁴⁺ presentes en la red por iones Co²⁺.

6.3.6.3 Actividad fotocatalítica de recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 dopados

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 dopados a HR del 20% se ha evaluado a partir de estudios de degradación fotocatalítica del NM (*Figura 6.25*).

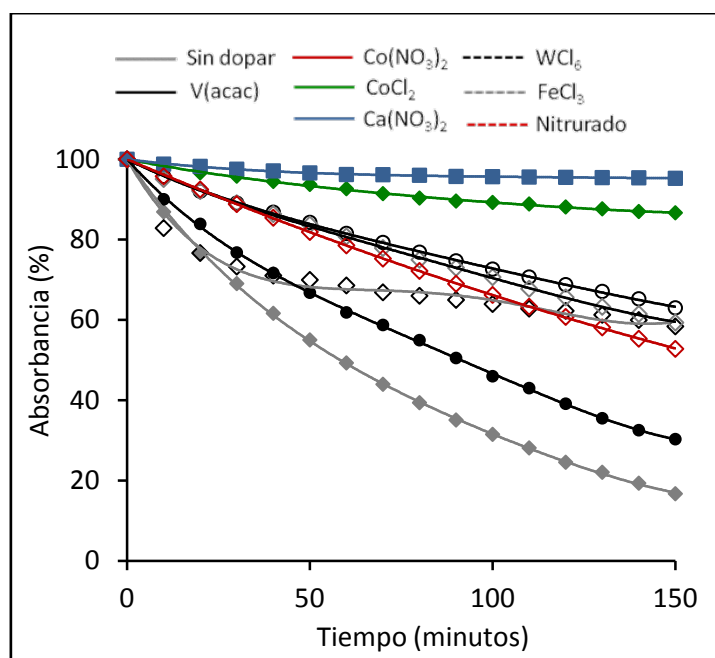


Figura 6.25 Degradación fotocatalítica del NM de los recubrimientos TiO_2 -Brij58 dopados a HR del 20%.

El recubrimiento sin dopar presenta la mejor eficiencia fotocatalítica degradando el 80% del NM en 150 minutos, y por tanto el dopado de los recubrimientos disminuye la actividad fotocatalítica de los recubrimientos. El recubrimiento sin dopar muestra un poro pequeño, en torno a 2,8 nm asociado con una S_s máxima de $189 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y un ángulo de contacto bajo que refleja su alta hidrofiliidad.

El único dopante que presenta una actividad fotocatalítica casi comparable al recubrimiento sin dopar es el recubrimiento dopado con V. Este recubrimiento muestra una alta cristalinidad, un poro de 10 nm, una S_s de $68 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y un ángulo de contacto bajo ($\sim 18^\circ$) que favorecen la degradación de NM frente al resto de dopantes que muestran bajas eficiencias fotocatalíticas. Estos resultados son coherentes con los estudios de Žabova y col.^[13] sobre recubrimientos de TiO_2 dopados con V(acac) donde el dopado mejora la eficiencia fotocatalítica de los mismos.

Por último, se ha evaluado la degradación fotocatalítica de NM en función del tiempo de irradiación de luz UV para los recubrimientos de TiO_2 -Brij58 dopados a HR del 50% (Figura 6.26) y como en el caso anterior el recubrimiento sin dopar muestra la mejor eficiencia fotocatalítica.

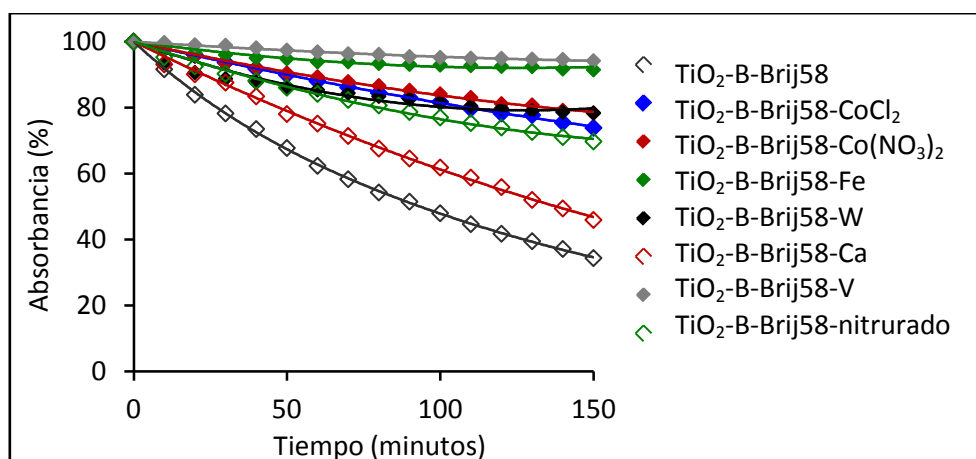


Figura 6.26. Degradación fotocatalítica del NM de los recubrimientos TiO_2 -Brij58 dopados a HR del 50%.

Los recubrimientos dopados muestran bajas eficiencias fotocatalíticas en todos los casos, excepto el Ca, que es el único dopante que muestra una eficiencia fotocatalítica casi comparable a la del recubrimiento sin dopar. Teniendo en cuenta que no es posible calcular el tamaño de poro y la S_s de los recubrimientos dopados es difícil justificar la actividad fotocatalítica de estos recubrimientos. Solo podemos afirmar que los recubrimientos sin dopar y dopado con Ca presentan ángulos de contacto bajos asociados con una alta hidrofiliidad.

A continuación se comparan los cuatro tipos de recubrimientos de TiO_2 estudiados en este capítulo que presentan mejores propiedades fotocatalíticas (Figura 6.27).

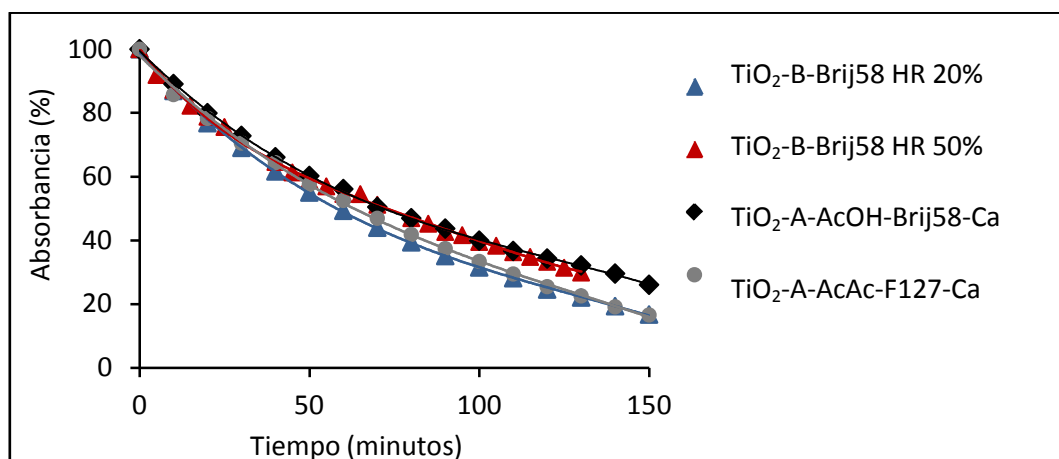


Figura 6.27. Degradación fotocatalítica del NM de los recubrimientos con las mejores propiedades fotocatalíticas.

En la *Figura 6.27* se observa que las mejores eficiencias fotocatalíticas de los recubrimientos de TiO₂-A se obtienen para los recubrimientos dopados con Ca. Sin embargo, las mejores eficiencias fotocatalíticas de la composición de TiO₂-B se observan para los recubrimientos sin dopar. En todos los casos, se obtienen eficiencias fotocatalíticas muy altas, degradando en torno al 80% de la concentración inicial de NM en un tiempo de 150 minutos.

6.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- Se obtienen soles dopados con CoCl₂, Co(NO₃)₂, FeCl₃, V(acac) y Ca(NO₃)₂ en relaciones molares dopante/Ti = 0,01 y 0,03 y 0,01 para el WCl₆. No es posible preparar soles dopados con Fe(NO₃)₃ y V₂O₅ para ninguna de las relaciones molares.

- La incorporación de dopantes ni la ruta de incorporación del dopante no afecta a la estabilidad ni a la viscosidad de los soles.

- Los recubrimientos de TiO₂ dopados alcanzan espesores en multicapa de 300 nm e índices de refracción de 1,6. La adición de dopante produce cambios significativos en el espesor y en el índice de refracción de los recubrimientos.

- El ángulo de contacto disminuye con la adición del dopante aumentando hidrofiliidad para los recubrimientos de TiO₂-A.

- La cristalización del TiO₂ se ve afectada por la incorporación de dopantes, por el tipo de precursor, por la ruta de incorporación y por la cantidad de dopante.

- Todos los recubrimientos TiO₂ con y sin dopante presentan estructuras porosas homogéneas con tamaños de poro en el rango de mesoporos.

- El dopado de los recubrimientos de TiO₂-A-AcOH-Brij58 aumenta el tamaño de poro y disminuye la S_v de los recubrimientos. Los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 dopados con Co(NO₃)₂, FeCl₃ y nitrurado origina distribuciones de poro bimodales. El dopado de los recubrimientos de TiO₂-A-AcAc-F127 con Ca y W disminuye el tamaño de poro y aumenta la S_v. Para los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 a HR 20% el dopado aumenta el tamaño de poro de los recubrimientos, disminuyendo la S_v. Solo se obtiene isothermas completas para los recubrimientos sin dopar y dopado con FeCl₃.

Para los recubrimientos de TiO₂-B-Brij58 a HR 50% la adición de dopantes aumenta el tamaño de poro y desplaza el cambio de pendiente de P/Po a valores de 80%, por lo que no es posible determinar el tamaño de poro de los recubrimientos.

- La actividad fotocatalítica depende del precursor de titanio, la concentración y la ruta de incorporación del dopante. El aumento en la cantidad de dopante y la incorporación del dopante antes del agua de hidrólisis favorecen la actividad fotocatalítica de los recubrimientos.

- Las mejores eficiencias fotocatalíticas se obtienen para los recubrimientos de TiO₂-A dopados con Ca, asociado con tamaños de poro pequeños y S_v máximas y la posición intersticial en la red de los iones Ca²⁺. Para los recubrimientos de TiO₂-B el dopado disminuye la actividad fotocatalítica de los recubrimientos ya que disminuye la S_v de los recubrimientos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. E. Martínez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissière, D. Grosso, A. Fuertes, J. Fraxedas, C. Sánchez. Nanostructured Titanium Oxynitride porous thin films as efficient visible-active photocatalysts. *Advanced Functional Material* 2007;17:3348.
2. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface. *Journal of Molecular Structure* 2004;700(1-3):175.
3. M.C. Wang, H.J. Lin, T.S. Yang. Characteristic and optical properties of iron (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds* 2009;473(1-2):394.
4. Z. Yuan, J. Zahng, B. Li, J. Li. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method. *Thin Solid Films* 2007;515:7091.
5. N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A.J. Mcquillan, A.M. Millsa, M.J. Ryana. Characterisation and activity of sol-gel-prepared TiO₂ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives. *Journal of Material Chemistry* 2000;10(10):2358.
6. H. Song, H. Jiang, X. Liu, G. Meng. Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006;181(2-3):421.
7. C. , D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.B: Bruneau. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* 2005;21:12362.
8. S.A. Tomás, A. Luna-Resendis, L.C. Cortés-Cuautli, D. Jacinto. Optical and morphological characterization of photocatalytic TiO₂ thin films doped with silver. *Thin Solid Films* 2009;518:1337.
9. J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005;60(3-4):211.
10. Y. Yang, H. Wang, X. Li, C. Wang. Electrospun mesoporous W⁶⁺-doped TiO₂ thin films for efficient visible-light photocatalysis. *Materials Letters* 2009;63:331.

11. R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:5337.
12. A. Barau, M. Crisan, M. Gartner, A. Jitianu, M. Zaharescu, A. Ghita, V. Danciu, V. Cosoveanu, I.O. Marian. Photothermal and photocatalytic processes on TiO₂ based materials prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2006;37:175.
13. H. Žabová, J. Sobek, V. Církva, O. Šolcová, Š. Kment, M. Hájek. Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ and V/TiO₂ thin layers using microwave drying and/or microwave calcination technique. *Journal of Solid State Chemistry* 2009;182:3387.
14. R.S. Sonawane, B.B. Kale, M.K. Dongare. Preparation and photo-catalytic activity of Fe–TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics* 2004;85(1):52.
15. C. Xu, J. Hang, X. Tan, T. Yu, Z. Cui, L. Zhao. Preparation, characteristic, and photocatalytic test of Fe-Doped TiO₂ films prepared by a sol-gel drain coating via homemade devices. *Journal of Dispersion Science & Technology* 2010;31:1732.
16. X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001;141(2-3):209.
17. F. Bosc, D. Edward, N. Keller, V. Keller, A. Ayral. Mesoporous TiO₂-based photocatalyst for UV and visible light gas-phase toluene degradation. *Thin solid films* 2006;495:272.
18. M. Yao, J. Chen, C. Zhao, Y. Chen. Photocatalytic activities of Ion doped TiO₂ thin films when prepared on different substrates. *Thin Solid Films* 2009;517:5994.
19. W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat. Room Temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂. *Catalysis Letters* 1989;3:73.
20. K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota, O. Yamaguchi. Sol–gel-derived V_xTi_{1-x}O₂ films and their photocatalytic activities under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering B* 2004;108(3):187.
21. Q. Yang, H. Choi, Y. Chen, D.D. Dionysiou. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;77:300.
22. V. Brezová, A. Blazaková, L. Karpinský, J. Grosková, B. Havlínová, V. Jorík, M. Ceppan. Phenol decomposition using M⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997;109:177.
23. Y. Chen, D.D. Dionysiou. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;62(2):255.
24. A. Huang, L. Cao, J. Chen, F.J. Spiess, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay Y J.D. Freihaut. Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films. *Journal of Catalysis* 1999;188(1):40.
25. J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen. Preparation, Microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2000;17:163.
26. H. Žabová, V. Církva. Microwave photocatalyst III. Transition metal ion-doped TiO₂ thin film on mercury electrodeless discharge lamps: preparation, characterization and their effect on the photocatalytic degradation of mono-chloroacetic acid and Rhodamine B. *Journal Chemical technology and Biotechnology* 2009;84:1624.
27. S.D. Sharma, S. Singh, K.K. Saini, C.H. Kant, V. Sharma, S.C. Jain. Sol-Gel derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;314:40.