

El Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Título

Determinación por espectroscopia Raman del efecto de velocidad de molienda de dióxido de titanio y nanotubos multipared de carbono

Tesis

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Física

Presenta:

Luis Fernando López Vázquez

Director:

Rogelio Gámez Corrales

Co director

Luis Iván Serrano Corrales

Hermsillo, Sonora

Septiembre, 2016

**Con todo mi cariño y amor para las personas dieron todo en la vida para que
yo pudiera alcanzar mis sueños y metas.**

Papá y Mamá

Agradecimientos

A mi director de tesis el Dr. Rogelio Gámez Corrales, por la dedicación, orientación y ayuda para la realización de este trabajo de tesis, por su apoyo que me permitió aprender mucho más que lo estudiado en este proyecto de tesis.

A todos mis profesores de la licenciatura que me enseñaron durante este proceso académico y brindaron consejo cuando los necesitaba.

A mi hermana Mary por brindarme su cariño y apoyo durante mi preparación en estos años de mi vida.

A mis amigos de clase, Arturo, Eduardo, Gaby, Gerry, Roberto y Luis por compartir momentos divertidos y por su apoyo durante el tiempo que pasamos juntos,

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Alan, Chito, Profe, Roldan, Triste, Yesenia y Yumerly por momentos inolvidables y apoyo mientras realizaba mi tesis.

Y a toda mi familia por siempre darme su apoyo incondicional y todo su cariño.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO	Página
CONTENIDO	
LISTA DE FIGURAS.....	<i>iii</i>
LISTA DE TABLAS	<i>vi</i>
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 2	
MARCO TEÓRICO	7
2.1 Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	7
2.1.1 Propiedades del TiO ₂	8
2.2 Nanotubos de Carbono (NTC).....	9
2.2.1 Carbono	9
2.2.2 Propiedades de NTC.....	10
2.3 Molienda	11
2.4 Espectroscopia Raman.....	14
2.4.1 Espectroscopia Raman del TiO ₂	17
2.4.2 Espectroscopia Raman de NTC.....	20
CAPÍTULO 3	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Materiales.....	24
3.2 Metodología.....	25
3.2.1 Molino.....	25
3.2.2 Espectrómetro microRaman.....	26
CAPÍTULO 4	

RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	27
4.1 Análisis.....	31
CAPÍTULO 5	
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO.....	35
CAPÍTULO 6	
BIBLIOGRAFÍA.....	37

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
1.1 Estructura TiO ₂ en fase a) Anatasa b) Rutilo.....	3
1.2 Diferentes tipos de enrollamiento de NTC.....	4
2.1 Estructura celda unitaria a) Anatasa b) Rutilo.....	8
2.2 Representación esquemática del proceso de absorción de fotones por el TiO ₂	9
2.3 Representación esquemática de las formas alotrópicas del carbono Fullerenos,..... Nanotubos de Carbono y Grafito a partir de una hoja de Grafeno	10
2.4 Fotografía del molino planetario Fritsch modelo Pulverisette	14
2.5 Representación de los procesos de dispersión Raleigh, Raman Stokes y Raman..... anti-Stokes	16
2.6 Espectros Raman de las fases Rutilo (a) y Anatasa (b) del TiO ₂	18
2.7 Representación esquemática del movimiento asociado de las diferentes bandas... para el TiO ₂ en fase A) Rutilo y B) Anatasa	19
2.8 Espectros Raman de nanotubos de carbono multipared.....	20
2.9 Representación esquemática de los modos de respiración radial de los nanotubos... de carbono	21
2.10 Representación esquemática de la banda G de un material grafitoso.....	22
2.11 Representación esquemática de la banda D de un material grafitoso.....	22
2.12 Representación esquemática de la banda 2D de un material grafitoso.....	23
3.1 Fotografía del molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 6 empleado en el... proceso de molienda de alta energía	25
3.2 Fotografía del tazón empleado en el molino planetario Fritsch modelo..... Pulverisette 6	26
3.3 Fotografía del espectrómetro microRaman Xplora BX41TF.....	26
4.1 Espectro Raman de NTC/ TiO ₂ a 350 RPM durante 4 Hrs.....	28
4.2 Espectro Raman de NTC/ TiO ₂ a 400 RPM durante 4 Hrs.....	29
4.3 Espectro Raman de NTC/ TiO ₂ a 450 RPM durante 4 Hrs.....	30
4.4 Espectro Raman de NTC/ TiO ₂ a 500 RPM durante 4 Hrs.....	31
4.5 Estudio de los modos normales de vibración Raman de la fase anatasa con..... tratamiento de molienda mecánica a diferentes revoluciones	32

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
4.1 Relación de las bandas I_D/I_G y I_{2D}/I_G en NTC con TiO ₂ 9/1.....	33
4.2 Determinación de los diámetros de los NTC en función de la velocidad de giro...	34

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la energía eléctrica es de gran importancia en nuestras vidas diarias; sin embargo los métodos de obtención más utilizados en la actualidad resultan muy perjudiciales y dañinos para el medio ambiente. Algunos métodos de obtención que no tienen un impacto ecológico muy fuerte son: hidráulica, solar, eólica, entre otros.[1] En el Estado de Sonora debido a que se encuentra en una región desértica es de mucha importancia encontrar materiales que aumenten la producción de energías verdes, como las que se mencionan anteriormente. Tal es el caso de la generación de energía eléctrica utilizando energía solar. Así una estrategia para recuperar esta energía es mediante celdas solares las cuales se suelen basar en dos métodos principalmente: una capa de silicio las cuales se basaban en el efecto fotoeléctrico; y están las capas delgadas de algún

semiconductor con la característica de ser fotocatalizador.[1] En estas últimas consisten en que la luz absorbida por el semiconductor excita un electrón de la banda de valencia hasta la banda de conducción. El electrón de la banda de conducción y el hueco dejado en la banda de valencia perderá rápidamente cualquier exceso de energía recibido de un fotón que tenga igual o mayor energía que el *band gap* del material, relajándose hacia los bordes de sus respectivas bandas. Pero, el semiconductor no será capaz de absorber fotones cuya energía sea menor a la de su *band gap*. [1]

El Dióxido de Titanio (TiO_2) es un semiconductor muy importante que presenta propiedades fotocatalíticas. Además de ser empleado en celdas solares, baterías de iones Litio, etc. En la naturaleza el TiO_2 puede encontrarse comúnmente en tres formas cristalinas, las cuales son en fase anatasa, rutilo y brookita. En aplicaciones fotocatalíticas la fase anatasa, del TiO_2 , resulta ser la más efectiva para el factor de la industria.[2] Las fases cristalinas anatasa y el rutilo pertenecen a un sistema tetragonal, y estas se diferencian en la disposición de los octaedros, para el caso del rutilo comparten aristas a lo largo del eje c, mientras que en el caso de la anatasa presentan una disposición más compleja de octaedros conectados por lados y vértices comunes, en la Figura 1.1 se aprecian estas estructuras.[3]

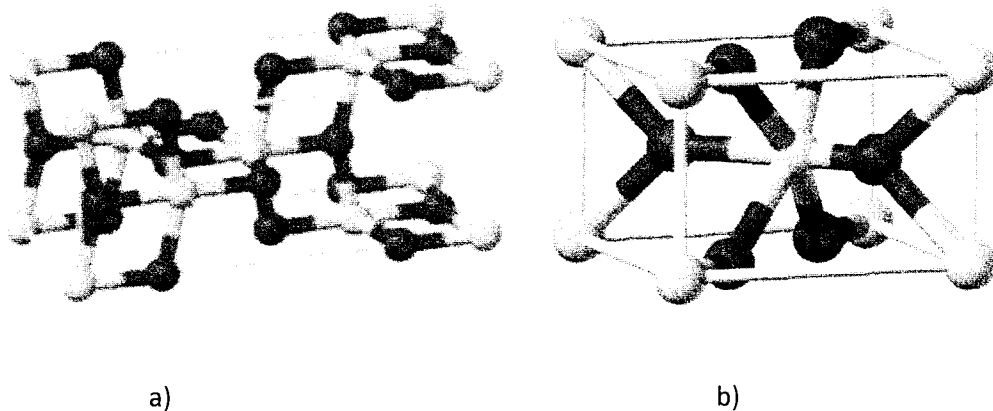


Figura 1.1 Estructura TiO_2 en fase a) Anatasa b) Rutilo.

Los Nanotubos de Carbono (NTC) poseen grandes propiedades como lo son emisores de electrones, para almacenamiento de gases, energía, como sensores de gases, en baterías de ión litio, para pinturas conductoras, nanodispositivos electrónicos, etc. Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono resultan muy interesantes para diseños de nuevos materiales, para reforzar la estructura final del compuesto, esto debido a su módulo de Young de 1.0 TPa.

Los nanotubos de carbonos poseen propiedades eléctricas muy interesantes, estos pueden comportarse como materiales conductores, o por el contrario como semiconductores. Esté comportamiento depende de la forma en el que la lámina de grafeno se enrolla para formar el nanotubo como se puede apreciar en la Figura 1.2.[4]

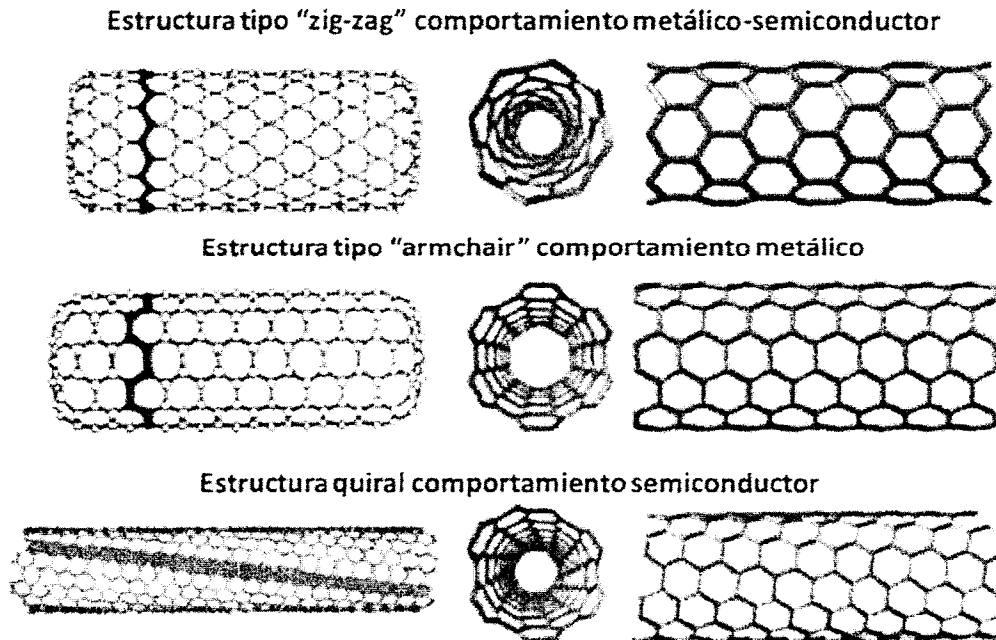


Figura 1.2 Diferentes tipos de enrollamiento de NTC.

Las propiedades mecánicas y eléctricas resultan mejores en los nanotubos de pared simple que en los de pared múltiple, esto se debe a entre otros factores a la disminución del diámetro.[4]

La técnica de molienda mecánica resulta muy útil para la reducción en el tamaño de partículas o también para la combinación de agregados. Esto se debe a que es una técnica en la cual no es necesario utilizar otros materiales para poder realizar lo deseado, como lo puede ser en una técnica química.[5] Además es una técnica muy sencilla de comprender debido a que su base física es simplemente la aceleración y los choques inelásticos.[5] Es una técnica novedosa con la cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento microestructural al que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.[5] Durante el proceso de aleado mecánico los polvos son expuestos a fuerzas de compresión y corte, provocadas por los impactos del medio de molienda, el proceso se realiza con una soldadura de las partículas en seco ocurriendo así la aleación, o en su defecto una transición de fase a una fase termodinámicamente estable o metaestable.[5]

Por otra parte, la técnica de espectroscopia Raman, es una técnica no invasiva, de análisis que se practica directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, y además se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido y gaseoso. Otras técnicas de análisis son más restrictivas como es el caso de la espectroscopia infrarroja la cual requiere una preparación de la muestra, o espectroscopia Ultravioleta visible.[6] Una de las razones por la cual se utilizó en este trabajo de tesis la técnica de espectroscopia Raman para llevar a cabo el estudio de este sistema, es debido a que en el estado sólido además de las bandas vibracionales, el espectro Raman muestra las llamadas vibraciones externas o de la red, por lo que el acoplamiento de los modos internos o intramoleculares determinara el número de bandas que se observara en el espectro. Esto es, si en caso de que acoplamiento

sea pequeño, la simetría de la especie molecular aislada gobernara la forma del espectro, mientras que si el acoplamiento es extenso, la simetría del cristal dictará la forma del espectro. [6]

Xie y col. demostraron que la relación NTC/TiO₂ anatasa afecta a la capacidad de adsorción de los productos finales y por lo tanto influye en la actividad fotocatalítica. También por optimización logran concluir que NTC/TiO₂ representa una eficiencia 2.45 veces mayor que el de TiO₂ puros. Debido a la capacidad de adsorción eficiente y destacada eficiencia fotocatalítica, los nanotubos de carbono con recubrimiento de TiO₂ anatasa podrían ser utilizados para otras aplicaciones deseadas, tales como células fotovoltaicas y fotoquímicos, el sensor y la producción de hidrógeno [7].

En este trabajo estudiaremos mediante espectroscopia Raman el efecto que produce la técnica de molienda sobre los NTC, TiO₂ y la interacción entre ellos, ya que resulta de mucho interés debido a las propiedades de estos materiales que pueden ser utilizadas en muchas áreas de la ciencia.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Dióxido de Titanio (TiO_2)

En 1972, Fujishima y Honda descubrieron el fenómeno de la división fotocatalítica de agua sobre un electrodo de TiO_2 bajo la luz ultravioleta (UV).

La estructura molecular del TiO_2 puede presentarse en dos fases principalmente, las cuales son la Anatasa y el Rutilo, en la figura 2.1 se muestran las celdas unitarias estas dos estructuras y pueden notarse una gran diferencia entre ellas. Estas dos estructuras pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros TiO_6 , donde cada Ti_4^+ ion está rodeado de un octaedro de seis O_2^- iones. Las dos estructuras cristalinas difieren en la distorsión de cada octaedro y por el patrón de montaje de las cadenas de octaedros. [8]

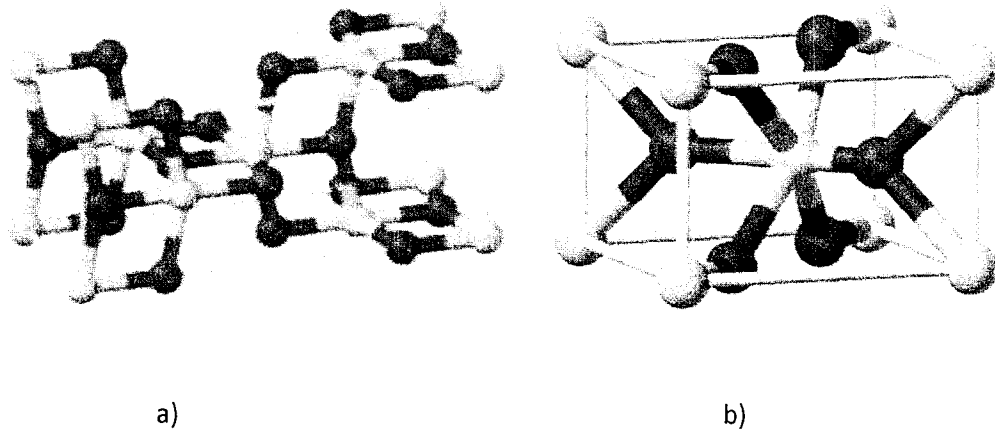


Figura 2.1 Estructura celda unitaria a) Anatasa b) Rutilo.

En el rutilo, el octaedro muestra una ligera distorsión ortorrómbica; a diferencia que en la anatasa, el octaedro está mucho más distorsionado de manera que su simetría es muy poca ortorrómbica. Las distancias Ti-Ti en anatasa son más grandes, mientras que las distancias Ti-O son más cortos que los de rutilo. En la estructura de rutilo, cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (pares de oxígeno borde dos compartición y ocho átomos de intercambio de esquina de oxígeno), mientras que, en la estructura de anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartir un borde y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en las estructuras causan diferentes densidades en masa y estructuras de bandas electrónicas entre las dos formas de TiO_2 [8].

2.1.1. Propiedades del TiO_2

El TiO_2 es un material sensible a la luz, cuando entra en contacto con esta absorbe los fotones incidentes con energía igual o mayor a la de su *band gap* de 3.2 eV para el caso de la fase anatasa y 3.0 eV para el rutilo, el proceso que sigue es el siguiente (Figura 2.2), los electrones de la banda de valencia son excitados hacia la banda de conducción, dejando un hueco positivo en la banda de valencia.

Estos portadores de carga pueden recombinarse, no radiactivamente o radiactivamente (disipación de la energía de entrada en forma de calor), o quedar atrapados y reaccionar con los donantes de electrones o aceptores adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. La competencia entre estos procesos determina la eficiencia para diversas aplicaciones de las nanopartículas de TiO_2 . [8]

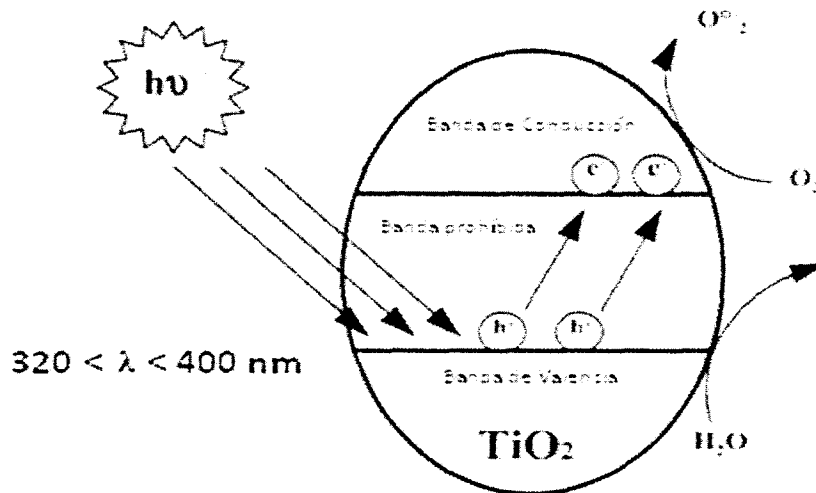


Figura 2.2 Representación esquemática del proceso de absorción de fotones por el TiO_2

2.2. Nanotubos de Carbono (NTC)

2.2.1. Carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la tierra y el universo, debido a sus propiedades electrónicas, este elemento tiene la capacidad de formar enlaces con otros átomos de carbono o bien con otros elementos químicos, siendo estas propiedades las cuales lo convierten en un elemento muy importante, ya que forma estructuras orgánicas, como proteínas, carbohidratos, ácidos nucleicos, entre otros.[9] El carbono es un elemento químico que presenta 2 electrones en su primer nivel de energía $1s^2$ y 4 electrones más en su segundo nivel, distribuidos en $2s^2$ y $2p^2$ cuando el carbono se encuentra aislado y en su estado basal (estado de mínima energía) tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ sin embargo, si las condiciones cambian, los orbitales $2s$ y $2p$ son perturbados por átomos cercanos y

pueden formar orbitales híbridos, los cuales son llamados sp , sp^2 y sp^3 . Los orbitales resultantes permiten hasta cuatro enlaces covalentes. Estas estructuras se conocen como formas alotrópicas del carbono las cuales son (Figura 2.3) grafito, fullerenos, nanotubos, diamante [9]

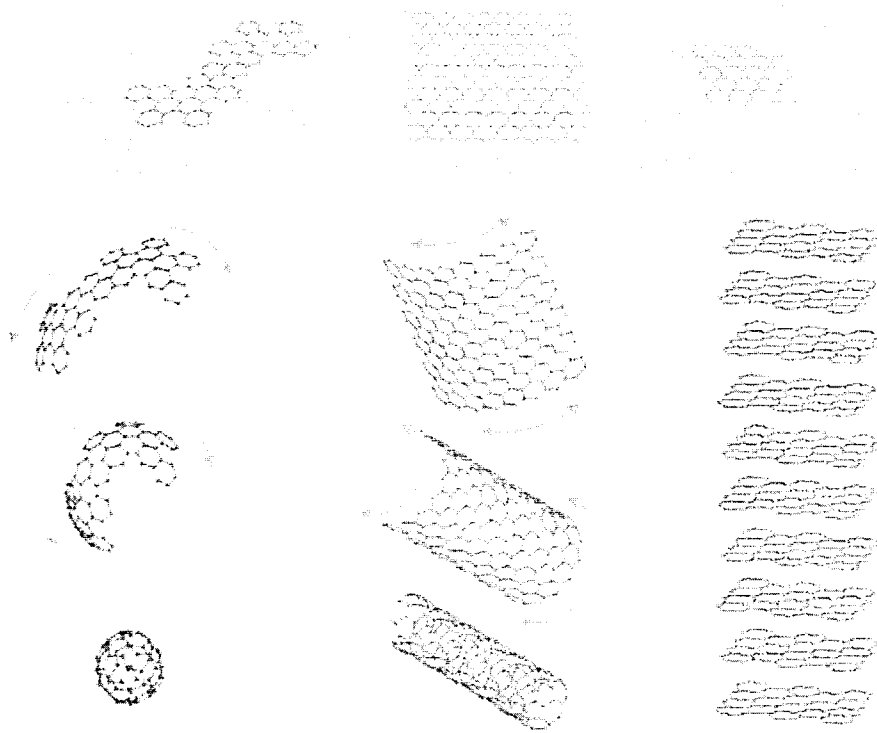


Figura 2.3 Representación esquemática de las formas alotrópicas del carbono Fullerenos, Nanotubos y Grafito a partir de una hoja de Grafeno.

Los Nanotubos de Carbono se forman al realizar un enrollamiento en forma cilíndrica a partir de una hoja de Grafeno.

2.2.2. Propiedades de NTC.

Los NTC se clasifican de acuerdo al número de capas los cuales se llaman: *Nanotubos de pared múltiple* y *Nanotubos de pared simple*

Nanotubos de pared múltiple.- Son aquellos formados por capas concéntricas de forma cilíndrica, o una capa enrollada sobre su propio eje en

varias ocasiones, y estas capas están separadas entre sí por una distancia correspondiente a la distancia interplanar del grafito.[10]

Nanotubos de pared simple.- Son los que se describen como una sola capa bidimensional de grafeno, con la forma de cilindro con radios nanométricos.[11]

Algunas de las propiedades interesantes de los nanotubos de carbono son:

- Alta conductividad eléctrica
- Alta resistencia a las deformaciones
- Alta conductividad térmica
- Bajo coeficiente de expansión térmica

Entre otros, estas propiedades pueden variar dependiendo si se tratan de nanotubos de pared simple o pared múltiple [12].

2.3. Molienda

En la actualidad en la física de estado sólido, la reducción en el tamaño de partículas toma mucha importancia en las operaciones tecnológica, o bien cambiando el estado de agregación. Esto para reducir los defectos del material y para aumentar las operaciones con diferentes reacciones químicas.[5]

Rittinger propuso que la energía requerida para la reducción del tamaño de una partícula es directamente proporcional al área de la nueva superficie creada

$$E = C_R \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right)$$

donde C_R es una constante, x_1 es el tamaño inicial y x_2 el tamaño final de la partícula.[13]

Pero esta ley ignora la energía absorbida por deformaciones elásticas y requiere de tiempos muy largos para la creación de nuevas superficies.

Sobre la base de la teoría del estrés para la deformación el plástico Kirpičev e independientemente Kick propusieron que la energía requerida para la reducción del tamaño de una partícula, es directamente proporcional al logaritmo natural del cociente del tamaño inicial con el final.[14] [15]

$$E = C_k \ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right)$$

El principal problema con esta teoría, es que se requiere la misma cantidad de energía para reducir una partícula de 10 μm a 1 μm que cuando la reduces 1 m a 10 cm. [16] Esta simplificación no puede ser aceptada especialmente en molienda fina y ultrafina.

Bond sugirió una fórmula más satisfactoria, donde la energía total específicamente para cualquier tamaño inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de la partícula.[17]

$$E = C_B\left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}}\right)$$

Es común que las tres teorías no tomen en cuenta la distribución del tamaño de las partículas y que tampoco tomen en cuenta la interacción entre las partículas y la energía consumida por la deformación.

Muchos intentos se han probado para encontrar la fórmula general para las propuestas de Rittinger, Kick- Kirpičev y Bond. Estos intentos concluyeron en que las tres propuestas pueden ser consideradas con la misma ecuación diferencial, la cual es: [18],[19],[20]

$$\frac{dE}{dx} = -C \frac{1}{x^N}$$

Con;

$N=2$, $C=C_R$ para Rittinger

$N=1$, $C=C_K$ para Kick- Kirpičev

$N=1.5$, $C=C_B$ para Bond

Existen diferentes tipos de molinos como son:

- Molino de vibración
- Molino planetario
- Molino mezclador
- Molino triturador

En esta ocasión se utilizó el molino tipo planetario, el cual se le dio este nombre debido a que cuenta con un tazón el cual cuenta con un movimiento similar con el de los planetas, ya que el tazón y el soporte de este rotan en direcciones opuestas, por consecuencia las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones similares y opuestas.

El principio de este molino es la aceleración centrífuga en lugar de la aceleración gravitacional, el (o los) material (es) dentro del tazón cuentan con dos movimientos relativos: un movimiento de rotación alrededor del eje del molino y un movimiento alrededor del eje del tazón (Figura 2.4).

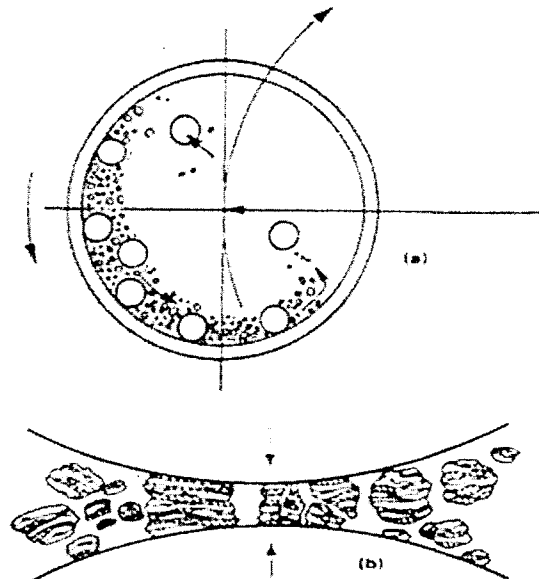
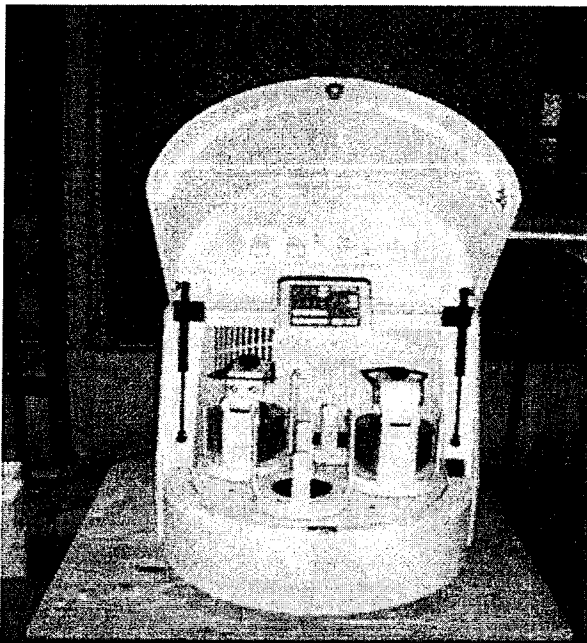


Figura 2.4 Fotografía del molino planetario Fritsch modelo Pulverisette. (a) Movimiento relativo del tazón de molienda y (b) representación esquemática del proceso de molienda mecánica de alta energía.

Del mismo modo que existen diferentes tipos de molino, también existen muchas variables que influyen en el proceso de molienda como lo son:

- Tipo de molino
- Tiempo de molienda
- Temperatura del molino
- Material a moler
- Material y número de balines
- Condiciones de operación del molino (frecuencia, etc.)
- Si es molienda en seco o húmedo [5].

2.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información en muy poco tiempo respecto a la estructura de una material. El fenómeno se basa en el efecto Raman el cual fue descrito por el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, debido a esta aportación se le otorgó el premio nobel de física en el año 1930. El efecto Raman o dispersión Raman se basa en un fenómeno de dispersión de luz que permite el estudio de las vibraciones moleculares de los átomos [10].

El efecto Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de cierta frecuencia sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y analizar, generalmente la luz incidente es del rango visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano. Mucha de la luz dispersada por la muestra presenta la misma frecuencia incidente, pero una pequeña parte presenta un cambio, resultado de la interacción con el material. Las nuevas frecuencias se les llaman frecuencias Raman, características del sistema e independientes de la luz incidente.[6]

Las variaciones de frecuencias que se pueden observar en la dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía, esto se debe a que los iones y átomos enlazados en la molécula se encuentran constantemente a vibraciones y rotaciones. A cada vibración y rotación le corresponde un valor de energía, ya que estos movimientos se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa y el comportamiento dinámico de las partículas [6].

Al incidir un haz de luz con una energía $E_0 = h\nu_0$, y resulta que esta es mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la molécula, al chocar con ella la mayor parte la atraviesa, pero una pequeña parte es dispersada (~ 1 fotón por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión se debe a que el fotón de incidencia lleva a la molécula a un nivel de energía superior momentáneamente no permitido, pero rápidamente pasa a uno de los niveles energéticos permitidos, al momento de pasar a este nivel emite un fotón, la frecuencia de este dependerá de la diferencia de energía entre el estado en el que encontraba la molécula y el nuevo.[10]

Si el resultado de interacción fotón-molécula es una dispersión de un fotón de la misma frecuencia que el incidente decimos que es un choque elástico, este tipo de interacción da lugar a la dispersión de Raleigh. Por otro lado si de la interacción resulta un fotón dispersado a una frecuencia distinta a la del incidente, se dice que el choque es inelástico, en este caso surgen dos posibilidades: [10]

1. El fotón dispersado tiene una frecuencia menor al de incidencia, se realiza una transferencia de energía del fotón a la molécula, hace pasar de un estado de energía no permitido a un estado de mayor que al inicio, entonces aquí el fotón dispersado tiene una frecuencia $\nu_0 - \nu_r$, a este caso se le llama dispersión Raman Stokes.
2. El fotón dispersado tiene una frecuencia mayor al de incidencia, se produce una transferencia energética de la molécula al fotón, esto quiere decir que la molécula en un inicio se encontraba en un estado de mayor energía que el de su estado fundamental y después del choque pasa a su estado

fundamental, así el fotón dispersado tiene una frecuencia $\nu_0 + \nu_r$, en esta ocasión se le llama dispersión Raman anti-Stokes.

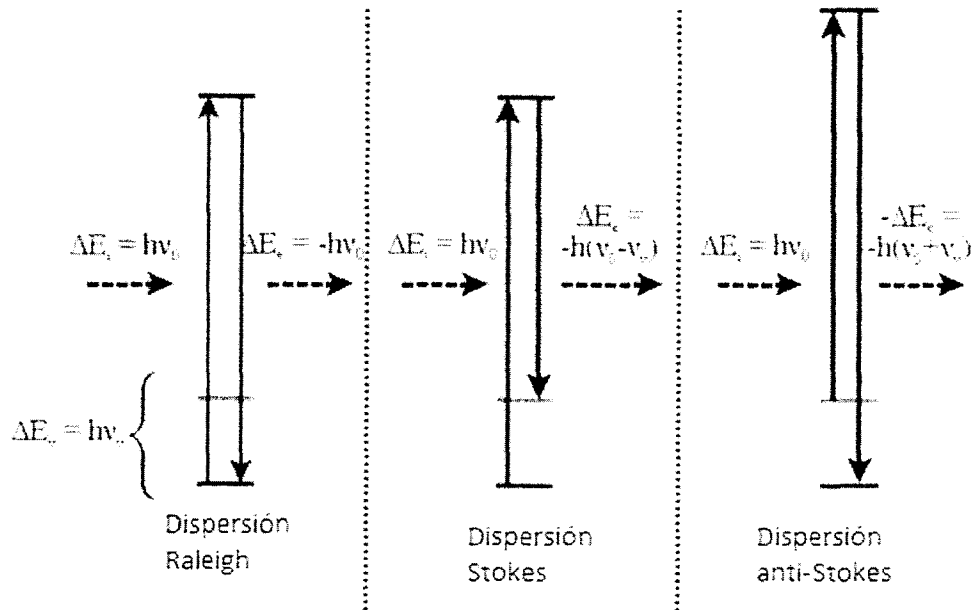


Figura 2.5 Representación de los procesos de dispersión Raleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

En un espectroscopio Raman, la muestra se ilumina con un láser, la luz incidente se recoge con una lente y después pasa por un monocromador, las longitudes de onda cercana a la del láser, debidas a la dispersión de Raleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz se dispersa en un detector. Los primeros espectrómetros Raman se manejaban mediante rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un gran rechazo del láser, además aquí los detectores para la configuración de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, debido a estos los tiempos de adquisición de datos eran muy largos. Pero los instrumentos modernos en muchas partes emplean filtros de muesca o borde para el rechazo del láser, así como espectrógrafos y detectores CCD.

Es una técnica no destructiva, es decir, la muestra no sufre ninguna alteración, por lo que es muy confiable para poder realizar varias mediciones a

una misma muestra; el análisis es de una profundidad de unos cuantos nanómetros, por lo tanto se le considera una técnica de carácter superficial.

En estado sólido, la espectroscopia Raman espontanea se utiliza para caracterizar materiales, medir temperatura, obtener orientación cristalográfica, entre otras cosas. También se pueden observar excitaciones de bajas frecuencias de sólidos, como plasmones, magnones, y excitaciones de brecha en superconductores [10].

2.4.1. Espectroscopia Raman del TiO_2

La espectroscopia Raman del TiO_2 dependerá de la fase en la que este se encuentre (ver Figura 2.5) [8], esto es rutilo, anatasa, brookita. De esta manera los espectros mostrados en la Figura 2.5 son espectros representativos de las fases rutilo y anatasa del compuesto dióxido de Titanio (cabe resaltar que no se presenta en este trabajo de tesis la fase brookita).

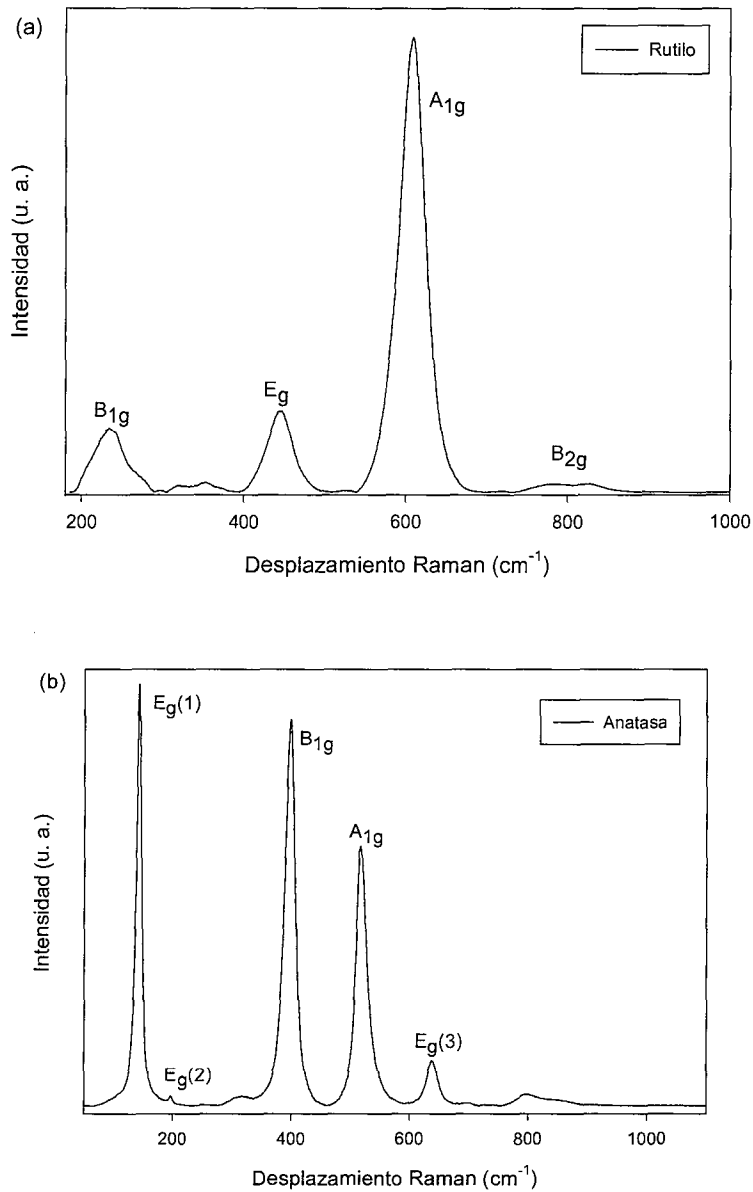


Figura 2.6 Espectros Raman de las fases (a) Rutilo y (b) Anatasa del TiO₂. Ambos espectros fueron tomados de la base de datos ruff.info

Las bandas características del TiO₂ en fase Rutilo se encuentran localizadas alrededor de B_{1g} 235, E_g 443, A_{1g} 608 y B_{2g} 819.15 cm⁻¹; mientras que las bandas del TiO₂ en fase Anatasa se localizan en los valores E_g(1) 143, E_g(2) 199, B_{1g} 396, A_{1g} 514 y E_g(3) 636 cm⁻¹. [21]

En el caso del rutilo las únicas moléculas que vibran son los oxígenos, la asociación a los movimientos de las diferentes bandas se muestra en la Figura 2.6.[22]

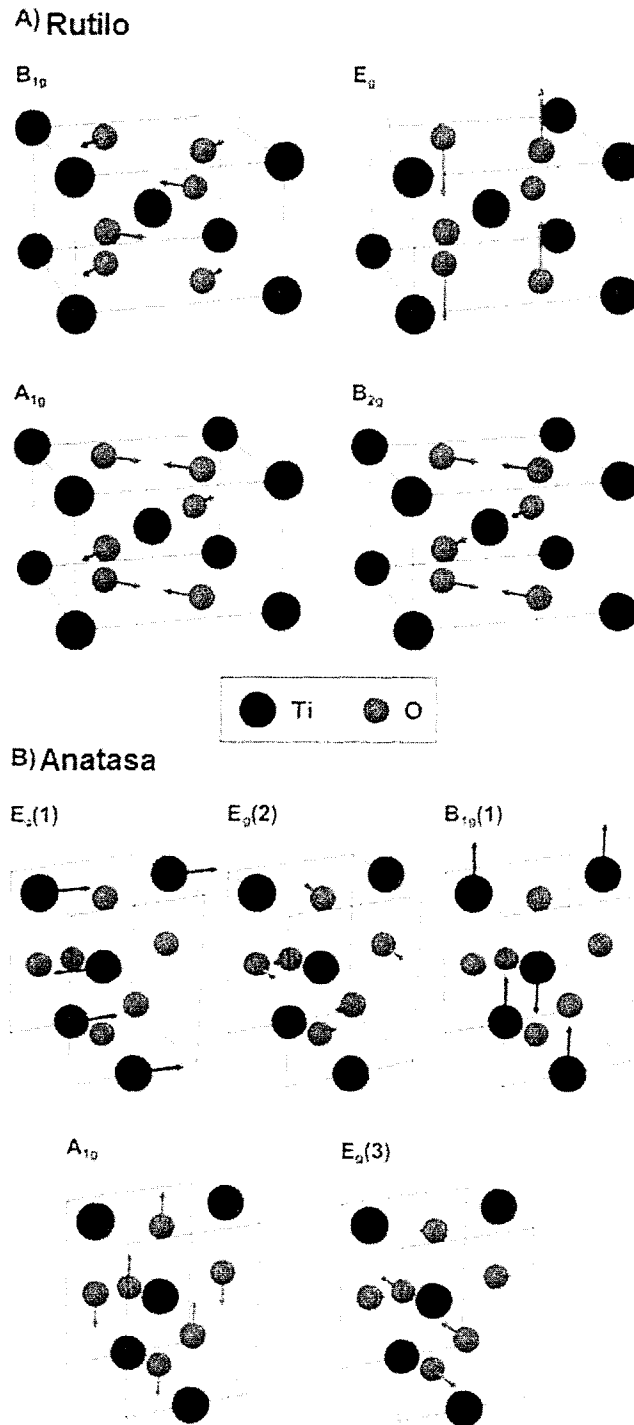


Figura 2.7 Representación esquemática del movimiento asociado de las diferentes bandas para el TiO_2 en fase: A) Rutilo y B) Anatasa

2.4.2. Espectroscopia Raman de NTC

La espectroscopia Raman de NTC es una de las herramientas de caracterización más sensibles para estas nanoestructuras, y requiere de muy poco trabajo o ningún trabajo en la preparación de la muestra. La Figura 2.6 muestra un espectro Raman característico de nanotubos de carbono multipared, donde se pueden identificar 3 zonas típicas, con fenómenos físicos característicos de cada una de las regiones: zona de modos de respiración radial, seguido por una zona de primer orden y finalizando por una zona de doble resonancia.

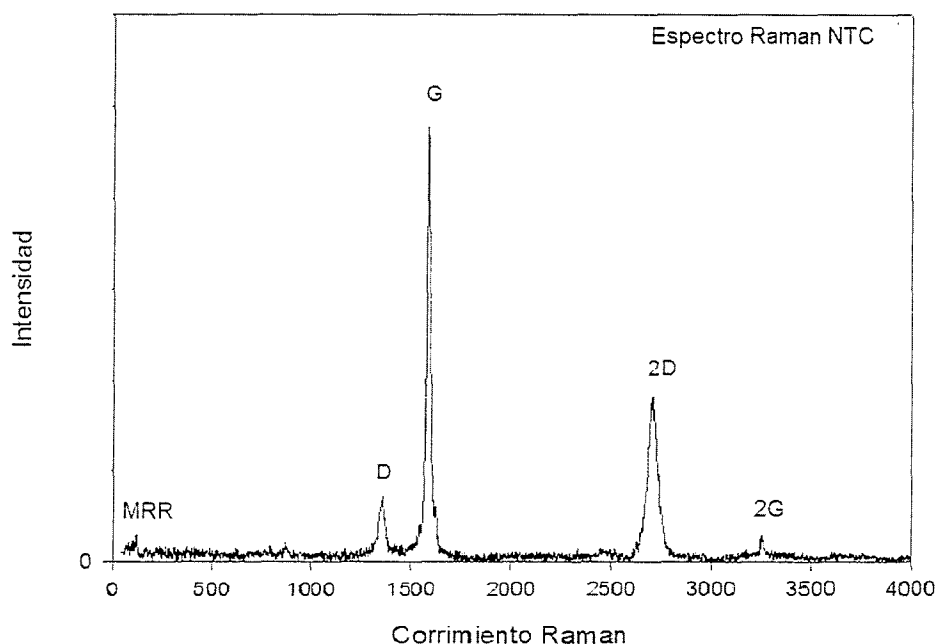


Figura 2.8 Espectros Raman de nanotubos de carbono multipared. Se pueden identificar 3 zonas típicas, con fenómenos físicos característicos de cada una de las regiones: zona de modos de respiración radial, seguido por una zona de primer orden y finalizando por una zona de doble resonancia.

Los modos de respiración radial (MRR) son únicos en los NTC y estos no se observan en otros materiales carbonosos. Cuentan con la propiedad muy importante donde la frecuencia es inversamente proporcional al diámetro del nanotubo, con diámetros entre 0.5nm y 5.0nm. Correspondientes a un rango de

vectores de onda entre 50 cm^{-1} y 500 cm^{-1} aproximadamente. En la Figura 2.7 se muestra como se presenta este tipo de vibración.[11]

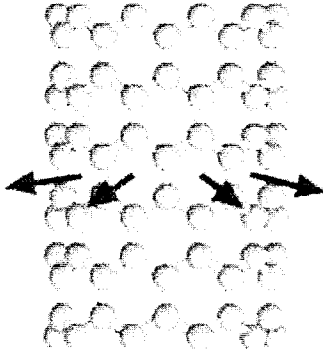


Figura 2.9 Representación esquemática de los modos de respiración radial de los nanotubos de carbono.

Las principales características del espectro Raman de materiales carbónicos con fases hexagonales, se encuentran en las bandas G y D, las cuales se encuentran en torno a 1560 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} respectivamente. Donde la banda G nos da información del grado de cristalinidad que tienen las muestras mientras más intensa y delgada sea, la muestra será más cristalina.[23] La formación de esta banda es el siguiente (Figura 2.8):

1. Creación de un par electrón-hueco.
2. Dispersión inelástica de un fotón.
3. Recombinación de par electrón-hueco.

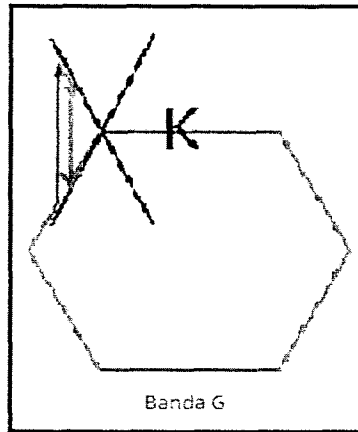


Figura 2.10 Representación esquemática de la banda G de un material grafitoso.

La banda D se le atribuye a los defectos del material como lo es la pérdida de simetría en la red hexagonal, o impurezas que se encuentren en la muestra. Si el material se encuentra en un alto grado de cristalinidad, esta banda no aparece o es de muy baja intensidad. Su proceso de formación es el siguiente (Figura 2.9):[23]

1. Creación de un par electrón-hueco.
2. Dispersión inelástica con un fotón.
3. Dispersión elástica con un defecto.
4. Recombinación electrón-hueco.

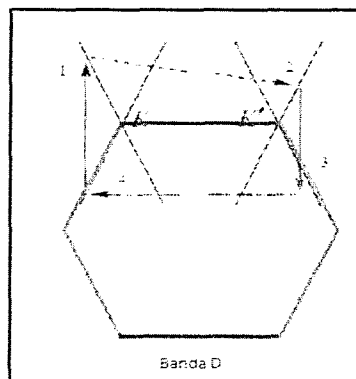


Figura 2.11 Representación esquemática de la banda D de un material grafitoso.

La banda 2D aparece en torno a 2700 cm^{-1} , tradicionalmente era conocido como un sobre tono de la banda D; sin embargo hoy en día se sabe que su origen es diferente y es relacionado con la intervención de dos fonones en el proceso de dispersión. Esta banda es asociada a la interacción fonón-fonón entre capas. Su proceso de formación es el siguiente (Figura 2-10): [23]

1. Creación de un par electrón-hueco.
2. Dispersión inelástica con un fonón de borde de zona q .
3. Dispersión inelástica con un fonón de borde de zona $-q$.
4. Recombinación electrón-hueco.

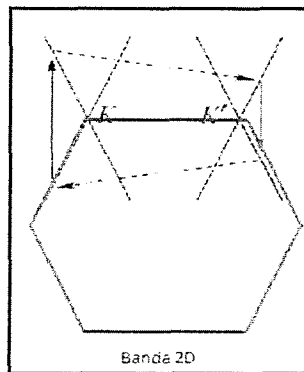


Figura 2.12 Representación esquemática de la banda 2D de un material grafitoso.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán los materiales y metodología utilizados en el estudio de compuestos de nanotubos de carbono multipared y nanopartículas de Dióxido de Titanio, así como las técnicas de medición (espectroscopia micro Raman) y de síntesis (molienda mecano-térmica).

A continuación se mostraran las especificaciones los materiales y equipos utilizados para poder estudiar la interacción entre los nanotubos de carbono y el dióxido de titanio.

3.1. Materiales

Los nanotubos de carbono utilizados se obtuvieron de la marca Sigma-Aldrich en una base mayor al 90% de carbono los cuales fueron nanotubos de carbono multipared, de diámetro 2 nm a 3 nm y largo 110 nm a 170 nm, estos no tuvieron preparación previas para ser empleados en el estudio de interacciones con nanopartículas de TiO_2 en fase Anatasa, antes de ser introducidos en el tazón del molino planetario.

3.2. Metodología

El procedimiento empleado en este estudio fue el siguiente: Primeramente se tomaron balines de metal con diámetros de 3.9116 y 3.3782 mm, los cuales se pesaron, a una relación 20/1 entre los balines y los materiales (NTC y TiO_2). Y entre estos los Nanotubos de Carbono y TiO_2 se realizó una relación 9/1 respectivamente. Todos estos materiales se depositaron en un tazón de molienda como se muestra en la Figura 3.2. Después el tazón de molienda fue llevado al molino planetario donde se definió un tiempo fijo el cual se mantuvo constante (4 horas) y se variaron las revoluciones de molienda (350 rpm, 400 rpm, 450 rpm y 500 rpm) con la finalidad de controlar la energía suministrada durante el proceso de molienda, debido que en el molino los balines chocan entre sí y con la pared del tazón para lograr pulverizar los materiales y después unirlos física o químicamente.

3.2.1. Molino

Para realizar la técnica de molienda se utilizó un molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 6 figura 3.1, ubicado en las instalaciones del Departamento de Física, de la Universidad de Sonora

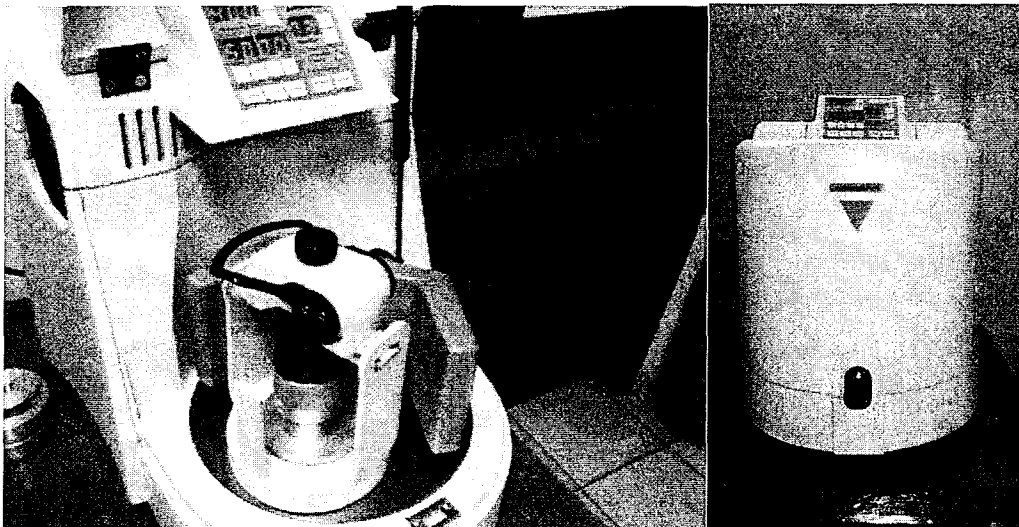


Figura 3.1 Fotografía del molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 6 empleado en el proceso de molienda mecánica de alta energía.

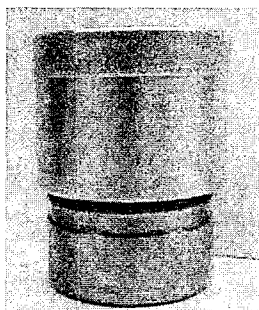


Figura 3.2 Fotografía del tazón empleado en el molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 6.

3.2.2. Espectrómetro microRaman

En la obtención de los espectros Raman se utilizó en Espectrómetro microRaman Horiba Jobin Yvon, con una fuente de excitación laser 532 nm y un detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olympus BX41TF con resolución espacial $<1 \mu\text{m}$. El instrumento mencionado anteriormente se encuentra montado en el laboratorio del Departamento de Física, Edificio 3R planta baja, de la Universidad de Sonora.



Figura 3.3 Fotografía del espectrómetro microRaman Xplora BX41TF.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se presentaran los resultados principales obtenidos en el estudio de las interacciones de nanotubos de carbono multipared (NTC) y nanopartículas de Dióxido de Titanio (TiO_2) utilizando espectroscopia microRaman. De ahora en adelante se denotara al sistema como NTC/ TiO_2 .

La técnica experimental de espectroscopia micro Raman resulta muy confiable para este tipo de materiales debido a que se caracteriza por ser muy fácil de utilizar en el estudio de materiales y nanomateriales, aunado al hecho de ser no invasiva. [24]

En la Figura 4.1 se muestra el espectro Raman de los nanotubos de carbono con la incorporación mecánica de nanopartículas de TiO_2 , la velocidad que se aplico fue constante de 350 rpm durante un periodo de 4hrs. En el espectrograma de la Figura 4.1 se aprecian las bandas D (1332 cm^{-1}), G (1563 cm^{-1}), la banda 2D (2677 cm^{-1}) y la banda 2G (3212 cm^{-1}) características de los compuestos carbonoso, [24] mientras que a 150 cm^{-1} se puede apreciar la banda principal de TiO_2 , así como a 390 cm^{-1} , 512 cm^{-1} y 618 cm^{-1} las bandas

características del TiO_2 en fase anatasa [25]. La intensidad en la banda principal del TiO_2 no permite observar los modos de respiración radiales de los nanotubos de carbono debido a que se encuentran enmascarando la señal.

Por otra parte, hay que enfatizar que en este trabajo para el caso del sistema compuesto de NTC/TiO_2 se empleó siempre un tiempo de molienda constante de 4hrs.

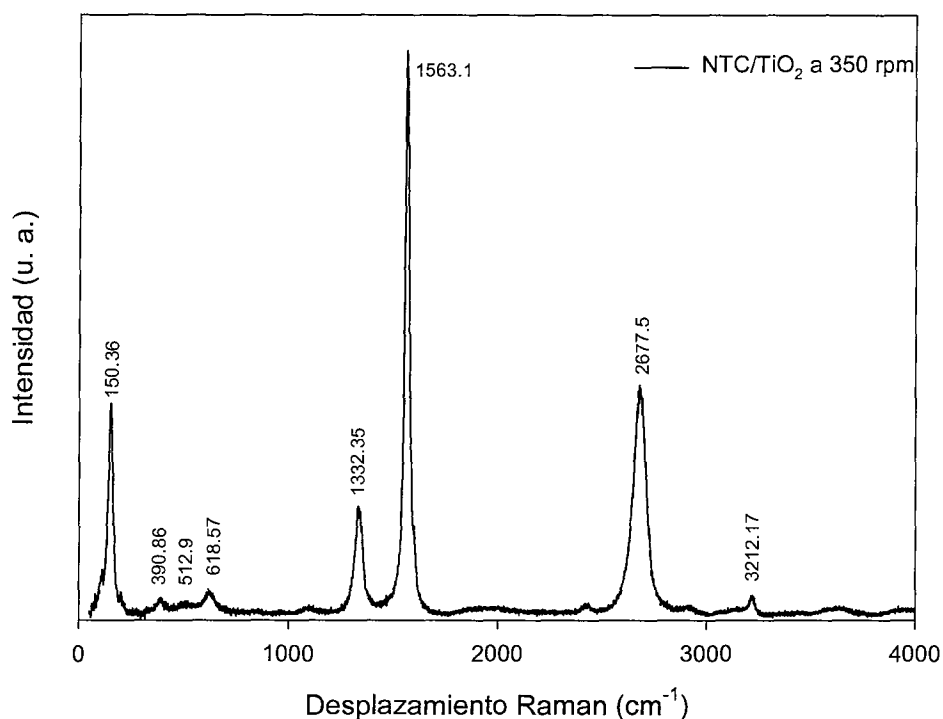


Figura 4.1 Espectro Raman de NTC/TiO_2 a 350 RPM durante 4 Hrs.

En la Figura 4.2 se muestra el espectro Raman representativo de NTC/TiO_2 con un tratamiento a 400 rpm durante 4 horas. En el espectrograma de la Figura 4.2 se aprecian las bandas D (1336 cm^{-1}), G (1560 cm^{-1}), la banda 2D (2676 cm^{-1}) y la banda 2G (3213 cm^{-1}) características de los compuestos carbonoso, mientras que a 150 cm^{-1} se puede apreciar la banda principal de TiO_2 , así como a 381 cm^{-1} , 504 cm^{-1} y 623 cm^{-1} las bandas características del TiO_2 en fase anatasa [25]. De manera similar que en el caso de los espectros al sistema de 350 rpm (Figura 4.1),

los modos de respiración radial de los NTC no se presentan debido a la mayor intensidad de dispersión del TiO_2 . Por otra parte, cabe mencionar que todos los espectros que se presentan en este trabajo de tesis fueron deconvolucionados utilizando una función Gaussiana.

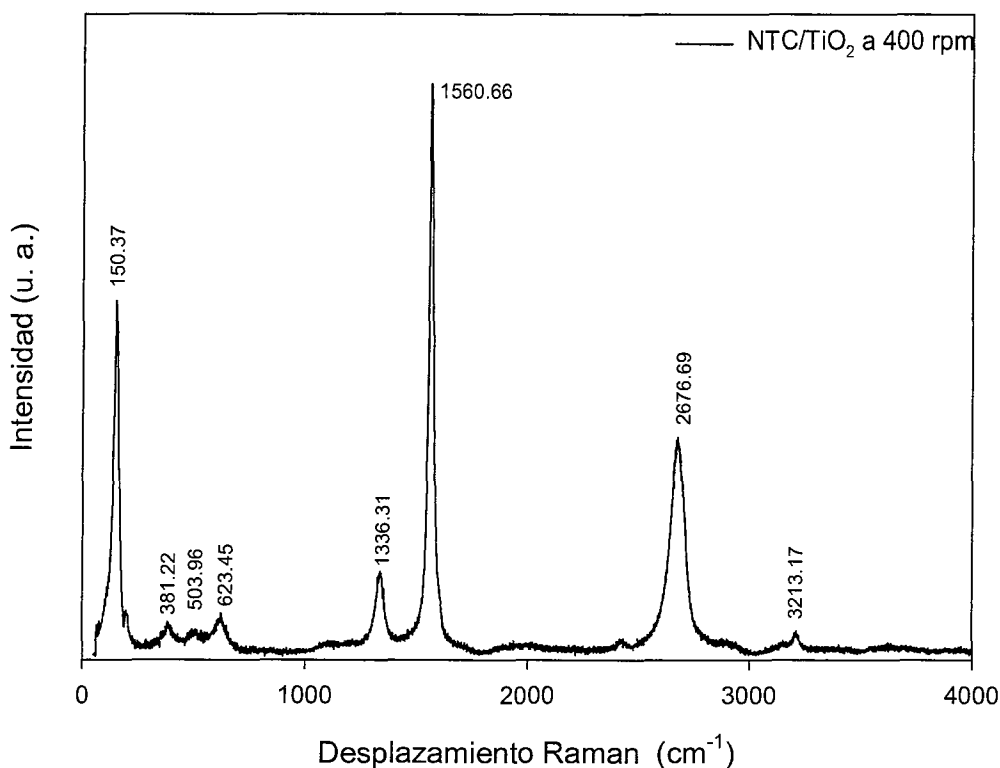


Figura 4.2 Espectro Raman de NTC/ TiO_2 a 400 RPM durante 4 Hrs.

En la Figura 4.3 se presenta el espectro Raman típico de NTC/ TiO_2 con un tratamiento a 450 rpm durante 4 horas. En el espectrograma de la Figura 4.3 se aprecian las bandas D (1337 cm^{-1}), G (1563 cm^{-1}), la banda 2D (2679 cm^{-1}) y la banda 2G (3216 cm^{-1}) características de los compuestos carbonoso, mientras que a 145 cm^{-1} se puede apreciar la banda principal de TiO_2 , así como a 392 cm^{-1} , 510 cm^{-1} y 626 cm^{-1} las bandas características del TiO_2 en fase anatasa [25]. A diferencia de los espectros Raman anteriores, para este sistema aparece una banda centrada en 254 cm^{-1} , y es asociada en la literatura con dispersión de

segundo orden, es decir la aparición de un fonón en el fenómeno de dispersión inelástica.[25] Por otra parte, y de manera similar que en el caso de los espectros correspondientes al sistema de 350 rpm (Figura 4.1), los modos respiración radial de los NTC no se presentan debido a la mayor intensidad de dispersión del TiO_2 .

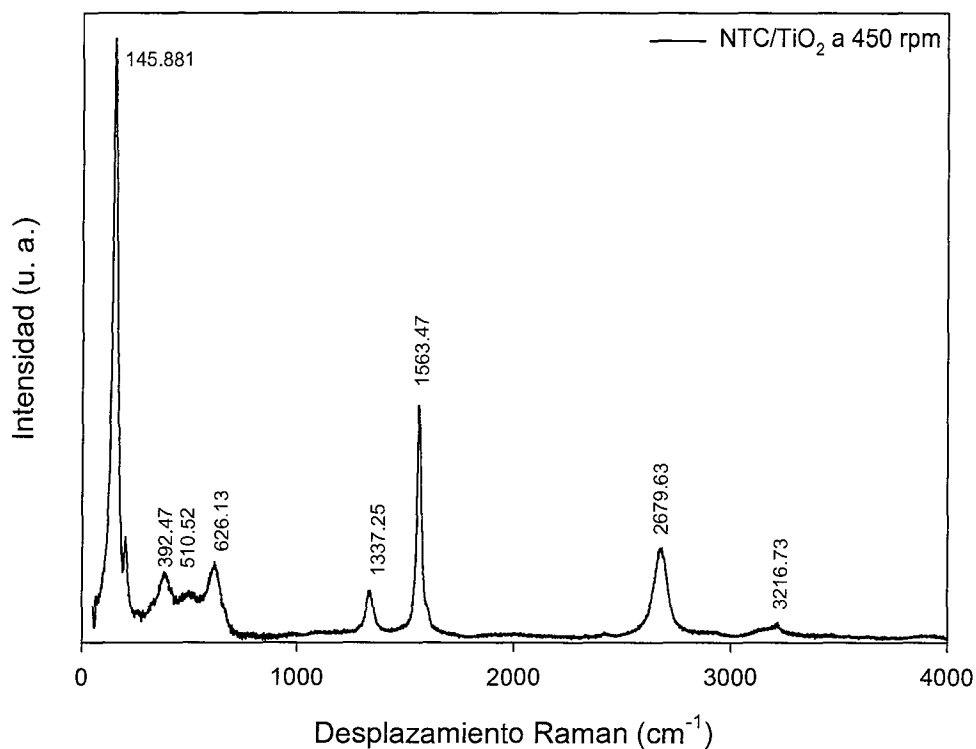


Figura 4.3 Espectro Raman de NTC/ TiO_2 a 450 RPM durante 4 Hrs.

En la Figura 4.4 se presenta el espectro Raman típico de NTC/ TiO_2 con un tratamiento a 500 rpm durante 4 horas. En el espectrograma de la Figura 4.4 se aprecian las bandas D (1337 cm^{-1}), G (1564 cm^{-1}), la banda 2D (2679 cm^{-1}) y la banda 2G (3216 cm^{-1}) características de los compuestos carbonoso, mientras que a 145.5 cm^{-1} se puede apreciar la banda principal de TiO_2 , así como a 392.6 cm^{-1} , 509.7 cm^{-1} y 626.7 cm^{-1} las bandas características del TiO_2 en fase anatasa [25]. De manera análoga al espectro Raman de la Figura 4.3, para este sistema aparece también una banda centrada en 254 cm^{-1} .

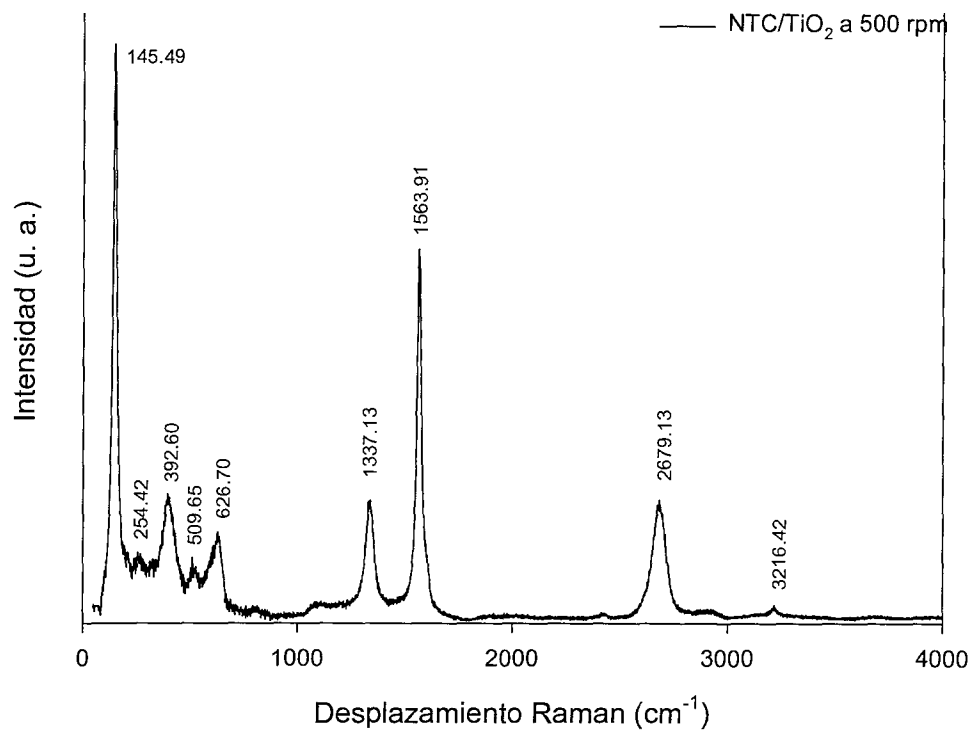


Figura 4.4 Espectro Raman de NTC/TiO₂ a 500 RPM durante 4 Hrs.

4.1. Análisis

En la Figura 4.5 se presentan los diferentes modos normales de vibración Raman de la fase anatasa que se describieron anteriormente, y que fueron bosquejadas en las Figuras 4.1 a la 4.4, en función de la velocidad. Se puede apreciar en la Figura 4.5 que a partir de 400 rpm aparece una asimetría en la banda de alrededor de 620 cm⁻¹, al hacer una deconvolución más precisa, se puede apreciar la aparición de una segunda banda, el valor promedio se presenta con símbolos de estrella, y se puede observar pequeñas variaciones de manera sistemática que hacen un desplazamiento hacia valores de desplazamientos Raman más bajos. Este modo normal de vibración del TiO₂ es asociado normalmente a la

intervención de un fonón en el proceso de dispersión inelástica. Esto es, es un efecto de segundo orden.

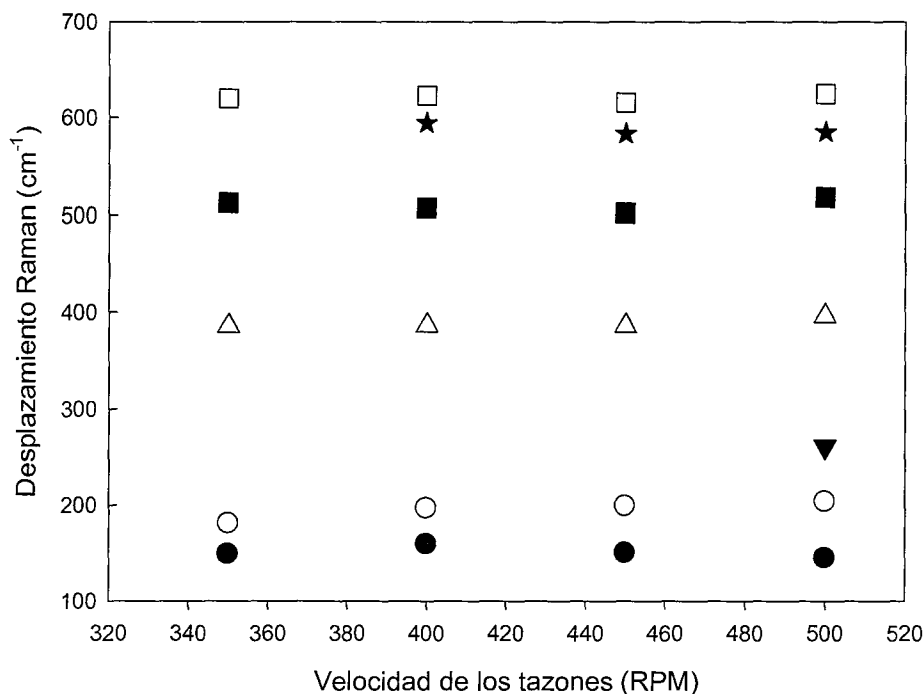


Figura 4.5 Estudio de los modos normales de vibración Raman de la fase anatasa con tratamiento de molienda mecánica a diferentes revoluciones

Como una manera de cuantificar el efecto de la molienda mecánica sobre los nanotubos de carbono multipared, se estudió las razones entre las intensidades de las bandas D (I_D) y la banda G (I_G), así como también de las bandas 2D (I_{2D}) y la banda G. La tabla 4.1 muestra las razones de intensidades I_D/I_G e I_{2D}/I_G , columna 2 y 3 respectivamente, en función de la velocidad de molienda. En la tabla 4.1 se puede observar que a medida que se incrementan las revoluciones, la razón de intensidades I_D/I_G presenta un incremento. Recordemos que la razón I_D/I_G es una medida relativa del número de defectos que se encuentran sobre los NTC. Mientras que por otra parte, la razón I_{2D}/I_G disminuye a medida que los rpm aumentan, pasando de 0.41 para el caso de 350 rpm a 0.33 para el de 500rpm, indicando una destrucción a largo alcance de la red cristalina,

es decir de las paredes de los NTC, en este caso de las paredes más externas, y que se encuentran expuestas.

Tabla 4.1 Relación de las bandas I_D/I_G y I_{2D}/I_G en NTC con TiO_2 9/1

RPM	Relación I_D/I_G	Relación I_{2D}/I_G
350	0.201847	0.414019
400	0.154525	0.388641
450	0.222470	0.402973
500	0.329422	0.330361

No solamente se ve aumentado el número de defectos localizados en las paredes externas de los NTC, sino también el diámetro. Para ellos se optó por determinar los diámetros de los NTC, por medio de los modos de respiración radial (MRR). En donde se tiene que los MRR son vibraciones totalmente simétricas asociada de los átomos de carbono, la cual es en dirección radial en relación al enrollamiento del nanotubo (ver Figura 2.7). Resultados teóricos y experimentales mostraron que frecuencia de los MRR es inversamente proporcional al diámetro del nanotubo, siguiendo la ecuación

$$\omega_{MRR} = \frac{A}{d_t} + B$$

Los parámetros A ($cm^{-1} \times nm$) y B (cm^{-1}) son determinados experimentalmente y son diferentes dependiendo de las condiciones.

1. Nanotubos en substratos de SiO_2 (A=248, B=0)
2. Bultos de Nanotubos (A=239, B=0)
3. En solución acuosa (A=218, B=16)

Tabla 4.2 Determinación de los diámetros de los NTC en función de la velocidad de giro.

Tiempo	RPM	Diámetro
0	0	2.25 nm
4 hrs	150	2.16 nm
8 hrs	350	2.03 nm

Los valores utilizados fueron los correspondientes a la condición 1, dando como resultado valores en los diámetros obtenidos para los NTC de 2.03 nm, en dicho proceso se utilizaron nanotubos prístinos con un proceso mecánico independiente de TiO_2 como marco comparativo para el estudio de los MRR y la molienda mecánica, es innecesario mostrar los espectros de los cuales se obtuvieron estos resultados debido a no ser la base principal de este trabajo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO

En este trabajo se llevó a cabo un estudio experimental de los modos normales de vibración Raman de un sistema de nanotubos de carbono multipared y nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa, previo tratamiento de molienda mecánica. Con el objetivo de poder determinar el efecto de la velocidad de molienda, es decir de la energía suministrada al sistema, se mantuvo controlada la razón de pesos entre los NTC y TiO_2 a 9/1 respectivamente, así como también se controló el tiempo de molienda a 4 horas. Los modos normales de vibración Raman permitieron determinar la reducción de tamaños sobre el material de TiO_2 a medida que aumentaban las rpm en el molino planetario, al mismo tiempo que los NTC presentaban un aumento en las razones de intensidades de la banda D respecto a la banda G, indicativo de una modificación en las paredes externas. Así mismo se observaron cambios en los diámetros de los NTC.

Por otra parte se observó en el caso de los espectros Raman que no únicamente se presentaban esos efectos en los dos materiales como se ha descrito anteriormente, sino que también se observa la aparición de una banda localizada en 254 cm^{-1} , concordando con los valores que se presentan en la literatura

científica en donde se asocia a la intervención de un fonón en el proceso de dispersión inelástico (Raman), fenómeno denominado de segundo orden. Esto es, se presenta el fenómeno de confinamiento de un fonón en las partículas nanométricas del TiO_2 .

Estos hechos posiblemente son indicativos de una mayor interacción de los dos materiales involucrados, conforme aumenta la velocidad de molienda.

Un estudio más a profundidad del fenómeno de confinamiento del fonón en material semiconductor del TiO_2 es requerido llevar a cabo como perspectiva de trabajo a futuro. Esto con el objetivo de poder determinar la posibilidad de correlación entre la interacción NTC- TiO_2 .

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

1. Sánchez-de-Armas, M.d.R., *Simulación de la actividad del colorante en el proceso de capacitación de energía en celdas solares sensibilizadas*, in *Departamento de Química Física*. 2010, Universidad de Sevilla: Sevilla. p. 256.
2. Mohamed A. Barakat, R.K., *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles*, ed. Sanjar K. Sharma. Vol. 1. 2016, Saudi Arabia: Springer. 29.
3. Adán-Delgado, M.C., *Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromaticos en medio acuoso empleando luz solar*, in *Departamento de Química Física Aplicada*. 2008, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 264.
4. Campo-Perfecto, T., *Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono y nanohilos de silicio: Aplicaciones tecnológicas*, in *Departamento de Química Física Aplicada*. 2012, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 195.
5. Baláz, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Vol. 1. 2008, Slovakia: Springer. 413.
6. Perez-Pueyo, R., *Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos*, in *Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions*. 2005, Universitat Politècnica de Catalunya: Catalunya. p. 182.
7. Yi Xie, S.H.-H., Seung Hwa-Yoo, Ghafar Ali, Sung Oh-Cho, *Synthesis and Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Nanoparticles-coated Carbon Nanotubes*. Springer, 2009. **5**: p. 603-607.
8. Xiaobo Chen, S.S.M., *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications*. American Chemical Society, 2007. **107**: p. 2891-2959.

9. Aragón-Guajardo, J.R., *Espectroscopia micro Raman de segundo orden de grafito mineral*, in *Departamento de Física*. 2013, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora.
10. González-Martínez, J.R., *Obtención de grafeno a partir de grafito mineral y su caracterización mediante espectroscopia Raman*, in *Departamento de Física*. 2013, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora. p. 53.
11. Ado Jorio, G.D., Mildred S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in Synthesis, Structure, Properties and Applications*, ed. Springer. Vol. 11. 2001, Berlin. 720.
12. Dai, H., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties*. Acc. Chem, 2002. **35**: p. 1035-1044.
13. Von Rittinger, P.R., *Lehrbuch der Aufbereitungskunde 1867*, Berlin: Ernst & Korn.
14. Kirpicev, V.L., *Similarity in elastic phenomena*. 1874: p. 152-158.
15. Kick, F., *A critique of industrial methods of measurement of strength*. Dingers Polytechnik, 1883. **247**: p. 1-15.
16. Rhodes, M., *Introduction to Particle Technology*. 1998.
17. Bond, F.C., *The third theory of comminution*. Transactions of AIME, Minerals Engineering, 1952. **193**: p. 1568-1569.
18. Holmes, J.A., *A contribution to the study of comminution: a modified form of Kick's law*. Transactions of Institute Chemical Engineers (London), 1957. **35**: p. 125-138.
19. Charles, R.J., *Energy-size reduction relationships in comminution*. Transactions of AIME, 1957. **208**: p. 80-88.
20. Hukki, R.T., *Proposal for a Solomonian settlement between the theories of von Rittinger, Kick and Bond*. Transactions of AIME, 1961. **220**: p. 403-408.
21. Junya Shen, H.W., Yu Zhou, Naiqing Ye, Guobao Li, Linjiang Wang, *Anatase/rutile TiO₂ nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries*. RSC Adv., 2012. **2**: p. 9173-9178.
22. Otakar Frank, M.Z., Barbora Laskova, Jenő Kürti, János Koltai, Ladislav Kavan *Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012. **14**: p. 14567-14572.
23. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. ELSEVIER, 2007. **143**: p. 47-57.
24. Paulo T. Araujo, M.T., Mildred S. Dresselhaus, *Defects and impurities in graphene-like materials*. Materials, 2012. **15**: p. 12.
25. Paul Clemens, X.W., Bobby L. Wilson, Renard L. Thomas, *Anatase Titanium Dioxide Coated Single Wall Carbon Nanotubes Manufactured by Sonochemical-Hydrothermal Technique*. Scientific Research, 2013. **3**: p. 21-32.

T 170020