

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**



***Síntesis de recubrimientos fotocromáticos a  
partir de  $SiO_2$  y Ag.***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**INGENIERO QUIMICO**

**PRESENTA**

**JORGE CERVANTES LUJAN**

**DIRECTOR**

**DR. GERARDO CESAR DÍAZ TRUJILLO**

**Tijuana B.C.**

**Mayo 2012**

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	4
<b>2. JUSTIFICACION</b>	5
2.1 Hipótesis	5
<b>3. ANTECEDENTES</b>	6
3.1 Materiales	6
3.2 Materiales Cerámicos	9
3.3 Materiales Fotocrómicos	16
<b>4. OBJETIVOS Y METAS</b>	31
4.1 Objetivo general	31
4.2 Objetivo específico	31
4.3 Metas	32
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	33
5.1 Formulación de Materiales	33
5.2 Métodos	34
5.3 Caracterización Espectroscopia	35

<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	42
<b>7. CONCLUSIONES</b>	51
<b>8. BIBLOGRAFÍA</b>	52
<b>9. LISTA DE TABLAS</b>	56
<b>10. LISTA DE FIGURAS</b>	55

# 1. INTRODUCCION

¿Qué es un material? A lo largo de los años el ser humano se ha enfocado a definir y perfeccionar el tipo de materiales con los cuales convive el día a día, estos son definidos como *“todo aquello necesario para construir cosas”*.

Los materiales se pueden clasificar en cuatro grupos: Metales, Cerámicos, Poliméricos y Compuestos, cada uno de ellos cuenta con características y propiedades exclusivas para cada uno de los grupos. Estos grupos pueden tener entre cada una de sus características tales como ductilidad, maleabilidad, porosidad, conductividad entre otras, también cuentan con características acústicas y térmicas.

Los materiales fotocromicos son aquellos que al tener alguna interacción con una fuente de energía ya sea solar o eléctrica, tienen la capacidad de cambiar de color, este tipo de materiales se pueden encontrar dentro de los materiales cerámicos, poliméricos y compuestos.

Aplicaciones de este tipo de materiales la podemos encontrar en materiales termocromicos (capacidad de almacenar calor), electrocromicos (entre sus aplicaciones cuenta con sistemas de LED´s diseñados bajo este principio). Dentro del área de los materiales cerámicos se pueden obtener vidrio foto crómico, materiales vitroceramicos en forma de recubrimiento.

## **2. JUSTIFICACION**

El presente trabajo de investigación es realizado con la finalidad de elaborar un sistema binario el cual posea capacidad fotocromica, mediante la técnica de Sol-Gel, a partir de un Nitrato de Plata, todo esto mediante la elaboración de diferentes combinaciones entre ambos reactivos, los cuales serán caracterizados espectroscópicamente.

La importancia de este trabajo radica en dos ejes, como primera parte se obtiene una nueva línea de investigación dentro del Cuerpo Académico de Química Aplicada, relacionada en el área de materiales fotocromicos, para sus aplicaciones como recubrimientos vitroceramicos.

Finalmente el presente trabajo está orientado a tener aplicaciones para las siguientes industrias tales como la industria médica, de energías renovables, sanitaria, para el desarrollo de nuevos catalizadores (soporte).

### **2.1.HIPOTESIS**

Los materiales fotocromicos, elaborados a partir de Tetra Etil Ortosilicato y halogenuros de plata, en su variación de recubrimientos pueden tener la capacidad de absorber energía para a partir de irradiación solar.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Materiales.

Probablemente, la importancia de los materiales en nuestra cultura es mayor que habitualmente se cree. Prácticamente cada segmento de nuestra vida cotidiana está influido en mayor o menor grado por los materiales, como por ejemplo transporte, vivienda, vestimenta, comunicación, recreación y alimentación. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han sido íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. En efecto, las primeras civilizaciones se conocen con el nombre del material que alcanzo mayor grado de desarrollo por ejemplo: Edad de Piedra, Edad de Bronce [Callister, 1999]. Entendamos por material a *todo aquello que el ser humano necesita para construir cosas* esta definición incluye fundamentalmente a los sólidos, pero también a líquidos (por ejemplo cristales líquidos que se utilizan para hacer pantallas de LCD) [Gonzales-Viñas, 2003].

Los materiales se pueden clasificar dentro de cinco grupos: metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos (tabla 1) cada uno de estos tipos poseen estructuras y propiedades distintas.

De de esta manera esta cada grupo de materiales presenta características y propiedades particulares las cuales se describen en la tabla 1.

<b>Material.</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Propiedades.</b>
------------------	---------------------	---------------------

<b>Polímeros</b>		
<b>Poliétileno</b>	Empacado de alimentos	Fácilmente conformable en delgadas películas flexibles e impermeables
<b>Epóxicos</b>	Encapsulado de circuitos integrados	Eléctricamente aislante y resistente a la humedad.
<b>Fenólicos</b>	Adhesivos para unir capas de madera laminada	Fuertes, resistentes a la Humedad.
<b>Compuestos</b>		
<b>Grafito en matriz Epoxica</b>	Componentes para aeronaves	Relación elevada resistencia-peso.
<b>Carburo de Tungsteno-Cobalto</b>	Herramientas para corte de carburo	Alta dureza y de buena resistencia al impacto.
<b>Acero recubierto de Titanio</b>	Recipientes de Reactores	Tiene el bajo costo y la alta resistencia del acero, con la resistencia a la corrosión del Ti

Tabla 1. Aplicaciones y propiedades de los algunos materiales

Metales.		
<b>Cobre.</b>	Alambre conductor eléctrico.	Alta conductividad eléctrica, buena formabilidad.
<b>Hierro fundido gris</b>	Bloques para motor de automóvil	Moldeable, maquinable, absorbe vibraciones.
<b>Aleación de aceros</b>	Llaves	Endurecidas de manera significativa mediante tratamientos térmicos.
Cerámicos		
$SiO_2 - Na_2 - CaO$	vidrio para ventana	Ópticamente útil, aislante térmico
$Al_2O_3, MgO$	Refractario para contener el metal fundido	Aislantes térmicos, se funden a alta temperatura, relativamente inertes ante metal fundido.
<b>Titanio de Bario</b>	Transductores para Equipo de audio.	Convierten sonido en electricidad (comportamiento piezoeléctrico).

### 3.1.1. Metales.

Los metales y sus aleaciones, incluyendo acero, aluminio, magnesio, zinc, hierro fundido, titanio, cobre y níquel, generalmente tiene como característica una buena conductividad eléctrica y térmica, una resistencia relativamente alta, una alta rigidez, ductibilidad y resistencia al impacto. Son particularmente útiles en aplicaciones estructurales o de carga.

### 3.1.2. Polímeros.

Producidos mediante un proceso conocido como polimerización, es decir, creando grandes estructuras moleculares a partir de moléculas orgánicas, los polímeros incluyen al hule, los plásticos y muchos tipos de adhesivos. Los polímeros tienen baja conductividad eléctrica y térmica, reducida resistencia y no son adecuados para utilizarse a temperaturas elevadas. Los polímeros termoplásticos, en los cuales las largas cadenas de moléculas no están conectadas de manera rígida, tienen buena ductilidad y conformabilidad; los polímeros termoestables son más resistentes, aunque más frágiles porque las cadenas moleculares están fuertemente enlazadas. Los polímeros se utilizan en muchas aplicaciones incluyendo dispositivos electrónicos.

Estos materiales son fácilmente deformables, resistentes a medios agresivos y no presentan las propiedades mecánicas de los metálicos y los cerámicos. Su principal inconveniente es que se deterioran a temperaturas relativamente bajas (a 200-300 °C se inutilizan). Una de sus grandes ventajas es su baja densidad, lo que los hace interesantes en industrias tales como la automotriz y aeronáutica.

### **3.1.3. Compuestos.**

Los materiales compuestos se forman a partir de dos o más materiales, produciendo propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de manera individual. El concreto, la madera chapada y la fibra de vidrio son ejemplos típicos –aunque algo burdos- de materiales compuestos. Con materiales compuestos podemos producir herramientas de corte duras; y a la vez resistentes al impacto, que de otra manera se harían añicos.

## **3.2. Materiales cerámicos.**

Un material cerámico es aquel compuesto inorgánico constituido por un metal (o metaloide), y uno o más no metales. Se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, por lo que estos materiales tienen electrones de valencia con una ubicación determinada, a diferencia de los metales (en el enlace metálico se presenta una nube de electrones). Generalmente poseen gran dureza, buenas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico, estabilidad química, temperaturas de fusión elevadas, excelente estabilidad dimensional a grandes temperaturas, suficiente resistencia a la compresión, pero son frágiles y su ductilidad es casi nula. Algunos son cristalinos y otros vítreos (amorfos), su estructura es más complicada que la de los metales.

Su utilización es variada dependiendo de los constituyentes, pudiendo realizarse productos como: ladrillos (para construcción y refractarios), losetas, tejas, alfarería, crisoles, moldes, cemento (portland, sores, Keene, de alto contenido de alúmina), yeso, cal, abrasivos, herramientas de corte, componentes eléctricos y electrónicos, imanes, combustibles nucleares, huesos artificiales y vidrio en sus diferentes tipos.

El ladrillo, el vidrio, la porcelana, los refractarios, y los abrasivos tienen baja conductividad eléctrica y térmica y a menudo son utilizados como aislantes. Los cerámicos son fuertes y duros, aunque también muy frágiles o quebradizos. Las nuevas técnicas de procesamiento han conseguido que los cerámicos sean lo suficientemente resistentes a la fractura para que puedan ser utilizados en aplicaciones de carga, como los impulsores en motores de turbina

Algunos de los materiales cerámicos contienen enlaces covalentes. Un ejemplo es la forma cristobalita del  $\text{SiO}_2$  o sílice que es una materia prima importante para los productos cerámicos (Figura 1). La disposición de los átomos en la celda unitaria proporciona la coordinación adecuada, equilibra la carga y, además, asegura que no se viole la direccionalidad de los enlaces covalentes. [William C, 2000]

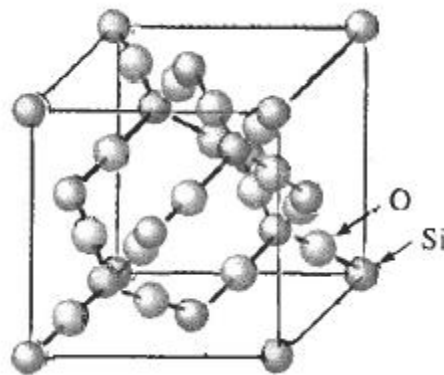


Figura 1. Estructura cristalina de la Cristobalita una de las formas de la sílice. [Smith, William]

En el sílice, el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cuatro vecinos cercanos (cuatro átomos de oxígeno), creando así una estructura tetraédrica. Los tetraedros de silicio-oxígeno son las unidades estructurales de la sílice, de las arcillas y de silicatos vítreos. Los tetraedros de sílice  $\text{SiO}_4^{4-}$  se comportan como grupos iónicos; los iones de oxígeno en las esquinas de los tetraedros son atraídos por otros iones o también, uno a más iones de oxígeno pueden ser compartidos por dos tetraédricos a fin de satisfacer el equilibrio de las cargas. En la figura 2 se resumen estas estructuras.

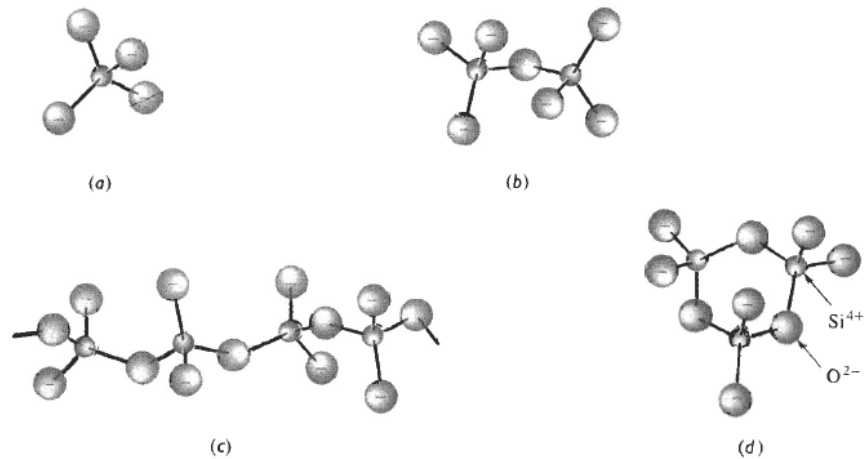


Figura 2. (a) Isla de ortosilicato, (b) isla de pirosilicato, (c) cadena y (d) anillo. Los iones positivos son atraídos hacia los grupos de silicatos.[Askeland Donald R.]

Se tienen compuestos de Silicatos cuando dos iones  $Mg^{+2}$  están disponibles para combinarse con un tetraedro, se producen un compuesto  $Mg_2SiO_4$  o forsterita. Los dos iones  $Mg^{+2}$  satisfacen los requisitos de carga y equilibran los iones  $SiO_4^{-4}$ . Los grupos  $Mg_2SiO_4$ , a su vez producen una estructura cristalina tridimensional. De modo similar los iones  $Fe^{+2}$  pueden combinarse con los tetraedros de sílice para producir  $Fe_2SiO_4$ . El  $Mg_2SiO_4$  y el  $Fe_2SiO_4$  forman una serie de soluciones solidas conocidas como *olivinas* u ortosilicatos.

Dos tetraedros de silicato pueden combinarse compartiendo un vértice para producir un tetraedro doble, es decir, un ion  $Si_2O_7^{-6}$ . Este grupo iónico puede a su vez combinarse con otros iones para producir pirosilicatos, es decir, compuestos de tetraedros dobles tal y como se muestra en la figura 3.

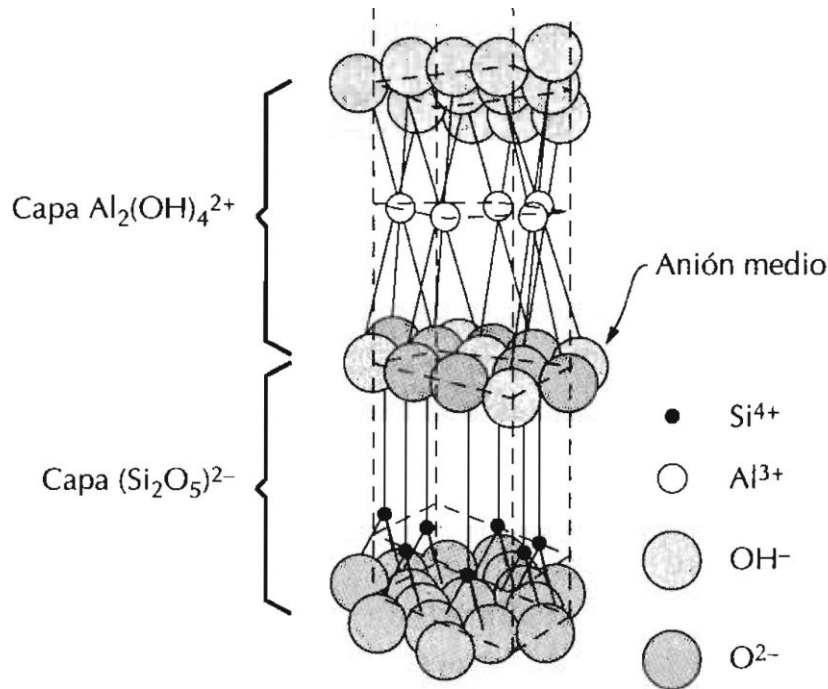


Figura 3. Estructura de la arcilla caolinita.[ Callister, William].

### Estructuras de anillo y de cadena.

Cuando dos vértices del tetraedro se comparten con otros grupos tetraédricos, se forman anillos y cadenas con el tipo de fórmula  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ , en la cual  $n$  indica el número de grupos  $\text{SiO}_3^{2-}$  de la cadena o del anillo. Gran cantidad de materiales cerámicos tienen esta estructura de metasilicato. La Wolastonita está constituida por anillos de  $\text{Si}_3\text{O}_9$ ; el berilio ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) contiene anillos grandes de  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ; y la enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) tiene una estructura de cadena.

### Defectos puntuales

En los materiales cerámicos se forman soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales. Los sistemas NiO-MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  y MgO-FeO, presentan una serie completa de soluciones sólidas sustitucionales y tienen diagramas de fases isoformas.

De la misma manera las olivinas  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$  (Figura 4), poseen un rango completo de solubilidad, con los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  reemplazándose completamente entre si dentro de la estructura del silicato. Las soluciones solidas pueden proporcionar propiedades físicas fuera de lo común; por ejemplo, al agregar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se produce el rubí, que puede servir como un laser. [Askeland, 1998]

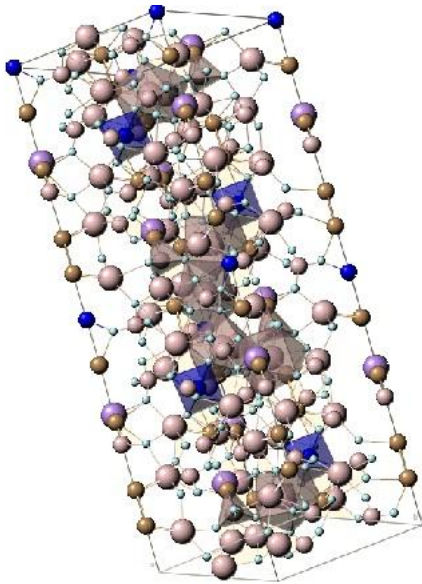


Figura 4. Estructura de la olivina Cerite-  
 $(\text{La}),(\text{La,Ce,Ca})_9(\text{Fe,Ca,Mg})(\text{SiO}_4)$   
 $3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_4(\text{OH})_3$ , [The Canadian  
Minerologist],

### **Dislocaciones.**

En algunos materiales cerámicos, incluyendo el LiF, el zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el MgO se observan dislocaciones. Sin embargo, estas no se mueven con facilidad, debido a un vector de Burgers grande, a la presencia de relativamente pocos sistemas de deslizamiento, y a la necesidad de romper enlaces ionicos fuertes para después obligar a los iones a deslizarse frente a los de carga opuesta. Debido a que no ocurre ningún deslizamiento las grietas no se redondean por la deformación del material que se encuentra en la punta de la grieta y, en consecuencia, su propagación continúa. El material cerámico es frágil. [Askeland, 1998]

### **Defectos superficiales**

Los límites de grano y las superficies de las partículas son defectos superficiales importantes en los cerámicos. Típicamente, los cerámicos con un grano de tamaño fino tienen mayor resistencia que los cerámicos de grano más grueso. Los granos más finos ayudan a reducir los esfuerzos que se desarrollan en sus bordes debido a la expansión y la contracción anisotrópica. Normalmente, se produce un tamaño de grano fino utilizando desde el principio materias primas cerámicas de partículas finas. [Askeland, 1998]

### **Porosidad.**

Los poros pueden ser considerados como un tipo especial de defecto superficial. En un material cerámico los poros pueden estar interconectados o bien cerrados. La porosidad aparente mide los poros interconectados y determina la permeabilidad es decir, la facilidad con la cual pasan los gases y otros fluidos a través del componente cerámico. [Askeland, 1998]. Igual que en los metales, las estructuras de los materiales cerámicos contienen una diversidad de imperfecciones. En lo que se refiere a propiedades físicas, como a la conductividad eléctrica, los defectos puntuales son de especial importancia. Las propiedades mecánicas están determinadas por superficies, incluyendo bordes de grano, superficies de partícula y poros.

#### **3.2.1.1. Vidrio**

Un vidrio es un material sólido que se ha endurecido y vuelto rígido sin cristalizar. En cierta forma, el vidrio es parecido a un líquido subenfriado. Sin embargo, por debajo de la temperatura de transición del vidrio se reduce la velocidad de contracción volumétrica por enfriamiento y el material se puede considerar un vidrio y no un líquido subenfriado. Las estructuras vítreas se producen al unirse los tetraedros de sílice u otros grupos iónicos, para producir una estructura reticular no cristalina, pero sólida. Los vidrios son sólidos no cristalinos que contienen otros óxidos, principalmente CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales influyen en las propiedades del vidrio. Un vidrio típico de cal y sosa está formado aproximadamente 70% en peso de SiO<sub>2</sub> el resto es

principalmente  $\text{Na}_2\text{O}$  (sosa) y  $\text{CaO}$  (cal). Posiblemente las dos principales propiedades de estos materiales con su transparencia óptica y la facilidad con que pueden fabricarse [Callister, 1999; Askeland, 1998].

### **Propiedades de los vidrios.**

Los materiales vítreos, o sea no cristalinos, no solidifican de la misma manera que los materiales cristalinos. Al enfriar el vidrio se hace cada vez más viscoso de forma continua a medida que la temperatura disminuye; no existe una temperatura definida a la cual el líquido se transforma en sólido, tal como ocurre en los materiales cristalinos. De hecho una dependencia del volumen específico (o volumen por unidad de peso, o sea, el recíproco de la densidad) con la temperatura. En el caso de los materiales cristalinos, existe una disminución discontinua en volumen a la temperatura de fusión,  $T_m$ . Sin embargo, para los materiales vítreos, el volumen disminuye continuamente con la reducción de temperatura; la temperatura a la cual se produce un ligero cambio en la pendiente, se denomina temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Por debajo de esta temperatura, se considera que el material es un vidrio; por encima primero es un líquido subenfriado, y finalmente un líquido.

Las características viscosidad-temperatura del vidrio también son importantes en las operaciones de conformado de los vidrios. En la figura 4 se representa el logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida, y vidrios de alto contenido de sílice, vidrios de borosilicato y vidrios de cal y sosa. Sobre la escala de viscosidad, se indican varios puntos importantes en la fabricación y procesamiento de vidrios:

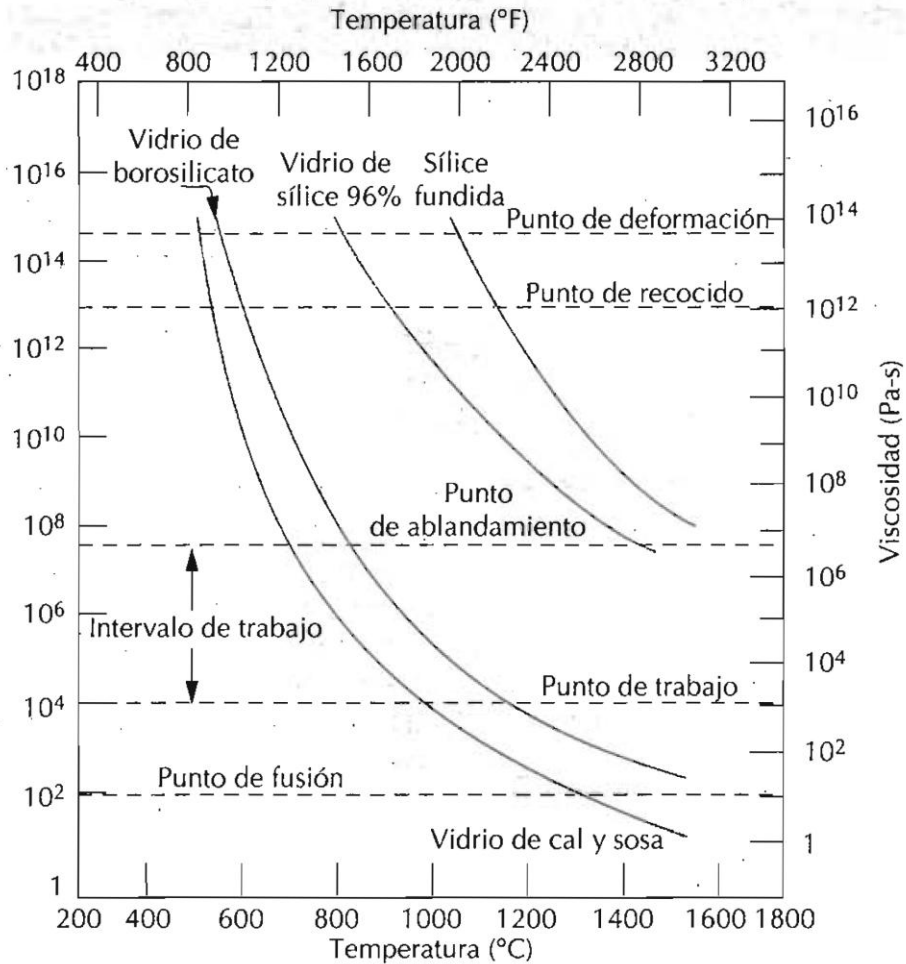


Figura 5. Logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida y para varios vidrios de sílice. [E.B. Shand, 1968].

- El **punto de fusión** corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad es 10 Pa-s (100 P); el vidrio es suficientemente fluido para ser considerado como un líquido.
- El **punto de trabajo** representa la temperatura a la cual la viscosidad es 10<sup>3</sup> Pa-s (10<sup>4</sup> P); el vidrio es fácilmente deformado a esta viscosidad.
- El **punto de ablandamiento**, temperatura a la cual la viscosidad es 4 x 10<sup>6</sup> Pa-s (4 x 10<sup>7</sup> P), es la temperatura máxima a la cual una pieza de vidrio puede ser manipulada sin producir alteraciones dimensionales significativas.
- El **punto de recocido** es la temperatura a la cual la viscosidad es 10<sup>12</sup> Pa-s (10<sup>13</sup> P); a esta temperatura, la difusión atómica es suficientemente rápida para que cualquier tensión residual pueda ser eliminada en aproximadamente 15 min.

e. El **punto de deformación** corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad alcanza valores de  $3 \times 10^{13}$  Pa-s ( $3 \times 10^{14}$  P); para temperaturas por debajo del punto de deformación, la fractura ocurre antes que la deformación plástica. La temperatura de transición vítrea estará por encima del punto de deformación.

### 3.3. Materiales fotocromicos

“El fotocromismo es una transformación reversible de una especie química sencilla siendo inducida en una o dos direcciones por medio de radiación electromagnética dentro de dos estados teniendo diferentes espectros de absorción”. Los cambios en la radiación pueden ser inducidos por medio de UV, UV visible y por medio de IR. La reversibilidad es un criterio muy importante tal y como se muestra en la figura 5. [Dürr,2006]

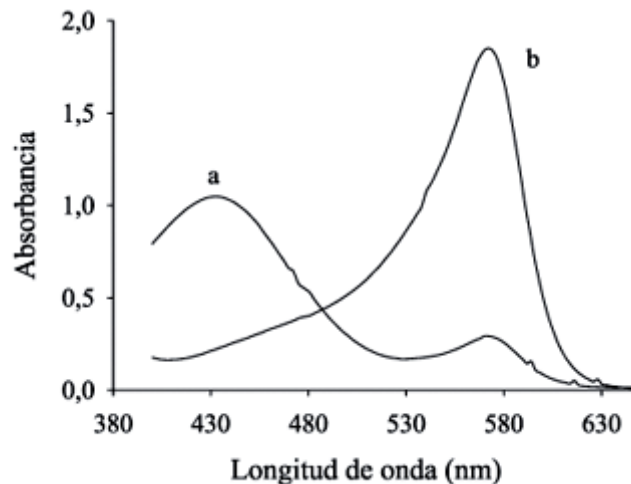


Figura 6. Patrones de absorción antes, durante y después de la radiación. [Dürr, 2003]

El fotocromismo es un fenómeno el cual puede ser descrito como la absorción de energía electromagnética que causa un cambio reversible en el color de un material en particular. La palabra reversible implica que el material regresa a su estado basal después de dejar de ser irradiado. Ciertos Vidrios contienen cristales muy pequeños de Haluros de Plata que exhiben este comportamiento.[Araujo, R.J, 1971]

El material de partida A es el material de partida para el producto P, inducido por radiación electromagnética. La reacción de regreso  $P \rightarrow A$  puede ocurrir térmicamente. Una clasificación general acerca de los tipos de materiales fotocromicos se muestra en la siguiente tabla 2.

Tabla 2. Tipos de Materiales Fotocromicos.

<b>Sistema.</b>	<b>Característica.</b>
<b>Fotoreversible.</b>	En este sistema la fase coloreada P se somete a luz inducida este reacciona y regrese a la forma A (proceso unimolecular).
<b>Termo reversible</b>	En este sistema el color de P se revierte térmicamente a A .
<b>Fotocromicos inversos</b>	Sistemas en los cuales la forma inicial A pueden ser absorbidas a longitudes de onda grandes y la forma P a longitudes de onda cortas
<b>Multi fotocromico</b>	En estos sistemas más de dos formas fotoquímicas o termoquímicas pueden existir.

Tomando los posibles sistemas fotocromicos que se pueden encontrar presentes las siguientes modificaciones a nivel molecular las cuales se describen en la tabla 3.

Tabla 3. Cambios en propiedades en compuestos y materiales fotocromicos.

<b>Propiedad.</b>	<b>Cambio reversible en</b>	
	<b>Estructura Molecular.</b>	<b>Estructura Supra molecular en matrices.</b>
<b>Óptica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Espectro de absorción.</li> <li>- Espectro de emisión</li> <li>- Índice de refracción</li> <li>- Constante dieléctrica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Espectro de absorción.</li> <li>- Espectro de emisión</li> <li>- Índice de refracción</li> <li>- Constante dieléctrica.</li>   <li>- Dispersión de la luz.</li> <li>- Reflectividad.</li> </ul>
<b>Química.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación de quelatos.</li> <li>- Disociación de iones.</li> <li>- Entalpia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación de quelatos.</li> <li>- Disociación de iones.</li> <li>- Entalpia.</li> <li>- Catálisis.</li> <li>- Activación de enzimas</li> <li>- Permeabilidad de membranas.</li> </ul>
<b>Eléctrica.</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conductividad.</li> <li>- Fotoconductividad.</li> <li>- Capacitancia.</li> </ul>
<b>Bulk</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transición de fase.</li> <li>- Solubilidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transición de fase.</li> <li>- Solubilidad.</li> <li>- Viscosidad.</li> <li>- Densidad</li> <li>- Elasticidad.</li> <li>- Humectabilidad.</li> </ul>

## Propiedades foto físicas.

La radiación electromagnética puede ser considerada como una banda así como una partícula de acuerdo con el teorema del dualismo de Broglie's. Esto puede ser utilizado para explicar un comportamiento en específico de la radiación interactuando con las moléculas o con sistemas ópticos. Utilizando cualquiera de estos dos modelos el momento lineal  $p$  y la longitud de onda  $\lambda$  se pueden relacionar de la siguiente forma:

$$p = \frac{h}{\lambda} = m * c \text{ (constante de Planck } h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s)}$$

Donde :

m: es la masa en kg.

c: velocidad de la luz en  $\text{m s}^{-1}$

Utilizando la ecuación de Einstein la ecuación queda de la siguiente forma.

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} = h * \varpi * c \therefore (c = \lambda * \nu)$$

Donde la energía E está en Joules puede correlacionarse con la frecuencia  $\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ , Hz), la longitud de onda  $\lambda$  (nm), y el número de ondas  $\varpi = 1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). En principio, las reacciones fotoquímicas, se pueden llevar cabo mediante radiaciones en el espectro visible (380-780 nm) o ultravioleta (200-380 nm). Frecuentemente lámparas de arco de mercurio son utilizadas en este rango de ancho de banda.

## Interacciones entre radiación y materia.

En cualquier caso la radiación electromagnética pasando por medio muestra dispersión, esto significa que el índice de refracción depende de la longitud de onda. La onda electromagnética polariza a la molécula. En moléculas que no cuentan con un momento dipolar el vector de incidencia E de la onda electromagnética puede inducir un momento, que se puede alternar con la frecuencia de la radiación. En moléculas con un momento dipolar permanente se encuentran orientadas contrariamente con la

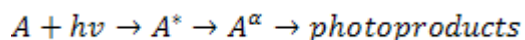
incidencia del vector E de la onda electromagnética se disminuye en el medio por el efecto de ambos. De esta forma el índice de refracción es mayor a 1.

A ciertas longitudes de onda la distribución de la densidad electrónica puede ser cambiada permanentemente por la interacción de la radiación con las moléculas. Las moléculas se excitan y la intensidad de la radiación se disminuye (absorción). En moléculas orgánicas las transiciones  $\pi-\pi^*$  ó  $n-\pi^*$  son normales. Las transiciones  $\sigma-\sigma^*$  causan rompimiento en la cadenas de carbonos (disociación). Un cambio en el solvente promueve un cambio de esta energía de forma diferente. Incrementando la interacción entre orbitales y las moléculas del solvente disminuyen la energía en los estados de la molécula. En la siguiente secuencia los orbitales  $\pi-$ ,  $\pi^*-$  y los orbitales  $n$  dan una mayor interacción con el solvente por su larga extensión en el área circundante. En cuanto mas polar sea el solvente es mas la influencia tiene sobre la distribución de la densidad electrónica y disminuye la energía en los estados.

### Propiedades fotoquímicas.

- Procesos foto químicos primarios.

Las moléculas en su estado excitado  $S_1$  ó  $T_1$  pueden mostrar un gran número de procesos foto químicos primarios.



En general los procesos foto químicos son considerados como reacciones de pseudo primer orden. Las moléculas de una de las especies son excitadas por los fotones. La ley de velocidad del primer paso del proceso foto químico, seguido por el proceso fotofísico es considerado como de primer orden. Después de la absorción de energía la molécula se desactiva del estado de mayor excitación  $A^*$  hacia el primer estado excitado electrónicamente (ya sea  $S_1$  ó  $T_1$ ) de acuerdo al camino más preferente foto físicamente hablando. El subsecuente proceso foto químico primario puede ser clasificado en cuatro diferentes grupos:

I. Proceso de desactivación mono molecular espontaneo.



Por ejemplo:  $Br_2 \rightarrow Br + Br$

En dos moléculas estables.  $A^\alpha \rightarrow B + C$

Por ejemplo:  $CH_2O^\alpha \rightarrow CO + H_2$

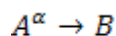
En dos iones  $A^\alpha \rightarrow A^+ + C^-$

Por ejemplo: leuconitrilo de triarilmetano.

En forma de catión y anión  $A^\alpha \rightarrow A^+ + e^-$

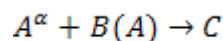
Por ejemplo: trifenilamina en n-hexano.

## II. Rearreglos.

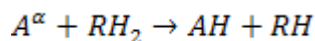


Por ejemplo: trans-cis foto isomeración.

## III. Reacciones con otros reactantes.

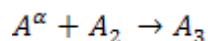


Por ejemplo: foto adición, foto dimerización.



Por ejemplo: foto reducción.

## IV. Foto polimerización.



En cualquier tipo de reacción está determinada por el proceso foto físico, el cual se encuentra asociado con la reacción, la molécula excitada por si misma y el solvente. En general las foto reacciones toman diferentes caminos dependiendo donde se inicie la reacción del sistema de singulete o triplete.

En principio las reacciones fotoquímicas tienen como objetivo:

1. Con un alto "turnover" como sea posible.
2. Con el mayor rendimiento como sea posible.
3. Con tiempo de reacción cortos como sea posible.

4. Y con pocos subproductos como sea posible.

Usualmente es muy difícil cumplir con todos los objetivos. Por esta razón las reacciones deben de ser examinadas y optimizadas con la salvedad de tener diferentes puntos de vista. Los más esenciales se muestran a continuación. [Gauglitz, 2006]

a. Dependencia de la absorción en el producto inicial.

Las reacciones fotoquímicas pueden tener lugar cuando un reactivo absorbe fotones. por lo tanto el espectro de absorción del producto inicial debe de ser conocido, con el objetivo de encontrar el ancho de banda optimo al irradiarlo con diferentes solventes. Debido a la excitación tiene diferentes transiciones  $\pi-\pi^*$  ó  $n-\pi^*$  estas pueden causar diferentes tipos de foto reacciones de naturaleza las bandas de absorción deben de ser determinadas. Además es necesario conocer el espectro de absorción de los intermediarios y productos finales, esto entre otras cosas a una mala elección del ancho de banda en la radiación lo cual puede generar degradación o ruido.

b. Elección del disolvente.

El disolvente debe de ser transparente para permitir el paso de la radiación. Además cualquier otro producto debe de ser evitado, el cual puede ser formado por reacciones entre el solvente o el reactivo ó los productos finales asi como los intermediarios. Ya que las rutas de reacción dependen de la polaridad del solvente, la elección debe de hacerse con cuidado.

c. Elección de la fuente de luz.

En general las lámparas de inmersión son utilizadas. La irradiación no debe ser monocromática, esto debido a que en solución no es necesario elegir un ancho de banda en particular. Las interacciones entre el solvente y el soluto pueden causar grandes bandas de absorción. Si se utilizan lámparas de arco, las diferentes líneas pueden ser elegidas utilizando un filtro ya sea liquido o de vidrio como material. Frecuentemente únicamente la parte UV de la radiación es la que no se muestra, esto puede ser prevenido utilizando un vidrio de Duran el cual absorbe la radiación en anchos de banda  $\lambda \leq 300$  nm. Para prevenir los efectos térmicos, las lámparas deben de

ser cubiertas con una segunda capa de vidrio con una solución que actué como filtro. Con esto se puede decir, que distintos rangos de banda pueden ser seleccionados. En algunos casos, es necesario definir el ancho de banda lo más exacto posible. Las foto isomerizaciones son un buen ejemplo. Su equilibrio está influenciado por la radiación a un ancho de banda.

d. Elección de la concentración.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer el número de fotones absorbidos por una muestra es proporcional a:

- I. el camino óptico  $d$  y el número de moléculas absorbidas (concentración  $a$ ) y
- II. La constante de proporcionalidad  $\epsilon$  (absortividad), donde  $\epsilon$  es una propiedad específica de cada molécula.

e. Monitoreo de la reacción.

Si cualquier tratamiento fotocinético la reacción debe de ser monitoreada de una forma muy eficiente. El método elegido debe de ser rápido y de igual forma exacto. Usualmente la espectroscopia de absorción en el ultravioleta y en el visible cumple con ambos requisitos. De esta forma es un método de elección.

f. Procedimiento de reacción.

Para evitar la falta de homogeneidad en la muestra la agitación es necesaria. De otra forma concentraciones locales de los foto productos pueden ser muy altas. Esto también puede ocurrir en productos no deseados. En el caso de los sólidos, la irradiación de los sistemas fotocromáticos en polímeros o irradiación por medio de LASER afecta el gradiente de concentración de los diferentes compuestos lo cual debe de ser tomado en cuenta.

Métodos fisicoquímicos tales como UV, CD, IR, RMN, fluorescencia o espectroscopia acoplada a masas, son necesarias para seguir la ruta de la reacción. De esta forma en cuanto más compleja sea la combinación de reactivos se deben utilizar otros métodos como cromatografía de gases o líquidos, para proporcionar información acerca de la "historia" de los diferentes reactantes, en la Figura 7 a se esquematiza los diferentes

rutas para obtener el mecanismo de reacción de un sistema fotocromico. [G. Gaulitz, 2006]

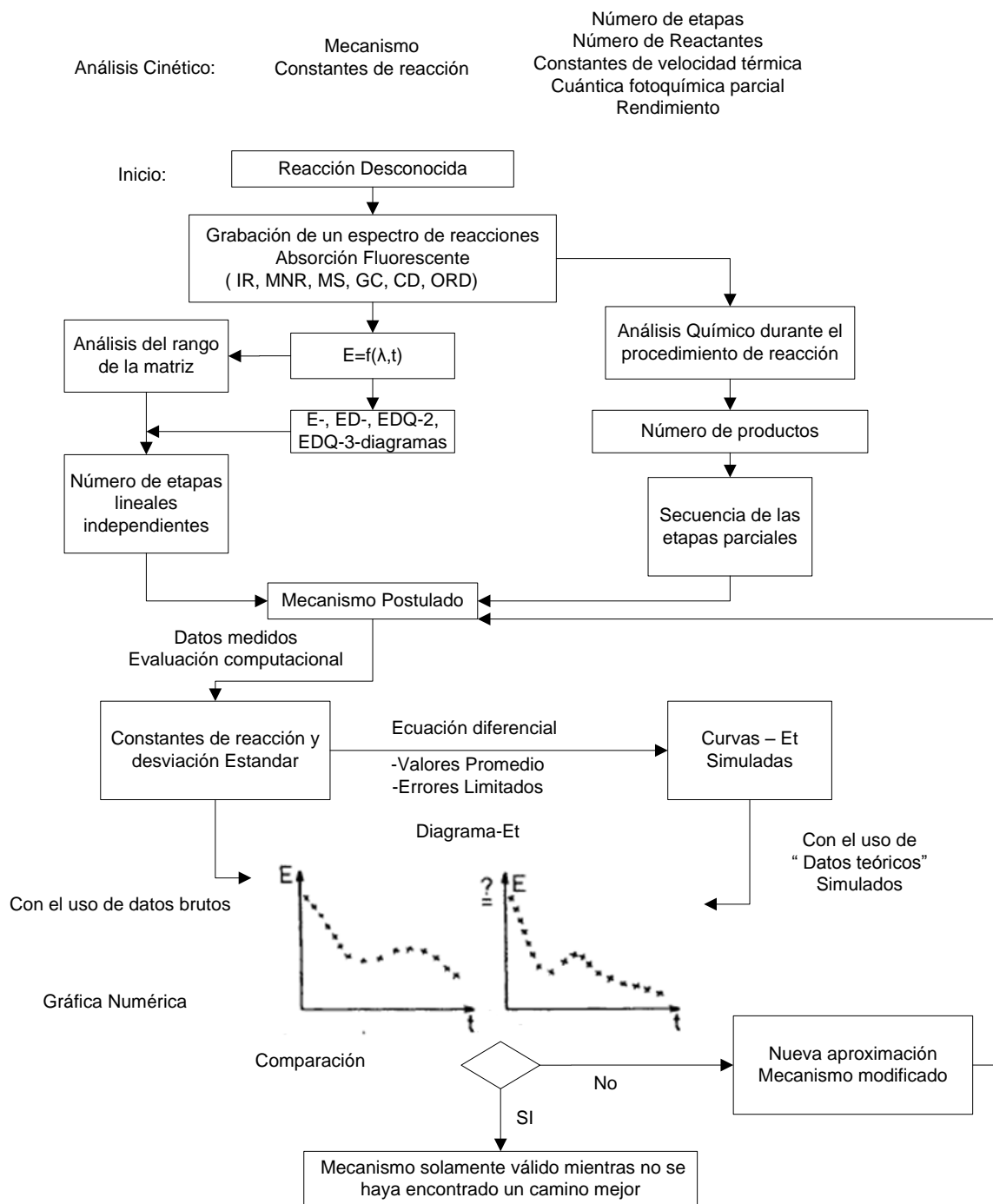


Figura 7. Diagrama de flujo para realizar análisis para obtener mecanismo de reacción de un sistema fotocromico. [G. Gaulitz, 2006]

Los vidrios inorgánicos fotocromicos han encontrado una amplia gama de aplicaciones en lentes de auto ajuste. Estos lentes ajustan su transmitancia de acuerdo con la intensidad de la radiación solar.

### **Propiedades fundamentales técnicas de los vidrios fotocromicos dopados con halogenuros de plata.**

En la figura 7, se muestra como la transmitancia de un vidrio fotocromico cambia debido a la radiación solar. Sin la radiación solar la transmitancia del vidrio excede el 90% en la región del espectro visible, la diferencia de un 100% de transmitancia radica en que debido a las perdidas por reflexión con en cantidades acerca del 4% en la superficie si el índice de refracción del vidrio es  $n \approx 1.5$ . [Hoffman, H.F., 2006]

Si la muestra es irradiada con el espectro solar perpendicularmente en la superficie, la transmitancia decrece hasta alcanzar un valor de alrededor del 24% a temperatura ambiente para este tipo de vidrios. De manera de poder contestar la pregunta ¿en que rango del espectro solar, es el responsable por el obscurecimiento? Comparamos el espectro como se muestra en la figura 8 con el espectro de la parte no irradiada del vidrio de la figura 8. Obviamente el obscurecimiento puede ser causado por los fotones los cuales son absorbidos por la parte no obscurecida del vidrio, por ejemplo fotones con ancho de banda entre 300 y 430 nm, la densidad de la luz de los fotones con  $\lambda < 300$  nm son demasiado pequeños en el espectro solar.

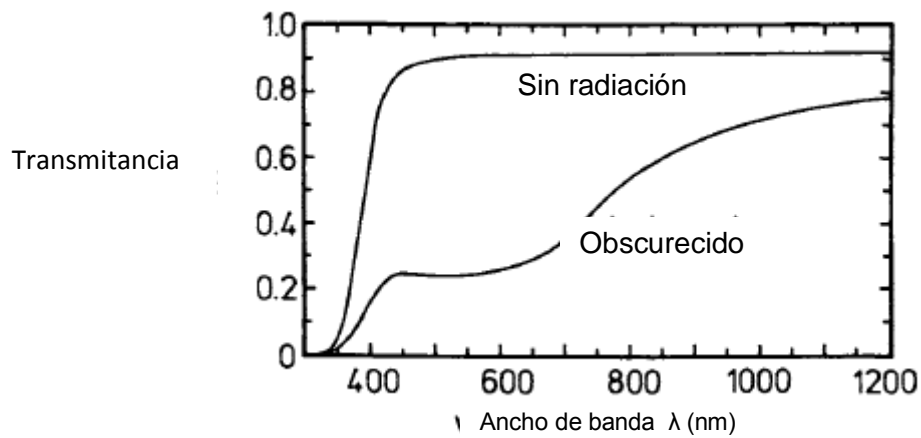


Figura 8. Transmitancia de un vidrio fotocromico comercial (grosor en función del ancho de banda  $\lambda$ , antes y después del radiación solar) acerca de 15 minutos bajo una incidencia normal a 20°C. [Hoffman, H.F.,]

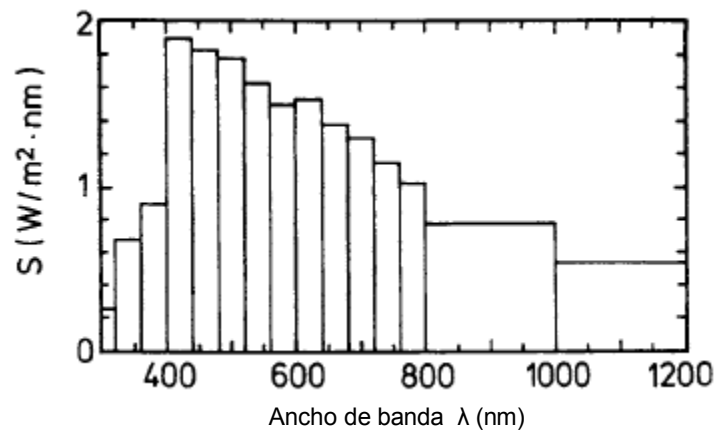


Figura 9. Densidad promedio del espectro S, del sol para una masa de aire 1 para una incidencia normal tomando en cuenta la tierra en función del ancho de banda  $\lambda$ . [Hoffman, H.F.,]

Fotocromismo basado en halogenuros de plata es posible debido a una gran variedad de tipos de vidrio, en la tabla 4 se muestran composiciones típicas publicadas en patentes y journals. Los componentes principales de estos vidrios son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  junto con óxidos alcalinos o metales alcalinos de tierras raras los ejemplos 12 y 13 en la tabla 4 representan dos composiciones con un gran contenido de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ó  $\text{ZnO}$  lo cual es remarcable. Otros óxidos pueden ser agregados en pequeñas cantidades. La base de los vidrios de la tabla 4 se convierta en vidrios fotocromicos mediante la adición de iones de cloruro o bromuro de plata. Estos iones deben ser agregados para fundirse con las concentraciones de algunas decimas del porcentaje en masa esto con el objetivo de que el vidrio se convierta en fotocromico. Los iones de flúor y yodo no son necesarios como se puede observar en la tabla. De cualquier forma, generalmente se añade  $\text{CuO}$  en un orden de 1 en 100 del porcentaje en masa. El cobre tiene un papel importante debido a que incrementa las tasas de obscurecimiento y regeneración del vidrio fotocromico.

Compositions of different photochromic glasses (Quantities are given in parts by the mass, which is for all examples approximately mass%, since the sum of components of each glass is close to 100).

No:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Source:	ref.2	ref.9	ref.9	ref.10	ref.11	ref.3	ref.3	ref.3	ref.12	ref.12	ref.13	ref.14	ref.14	ref.15	ref.15
Year:	1962	1979	1979	1982	1985	1970	1970	1970	1966	1966	1969	1977	1977	1972	1972
SiO <sub>2</sub>	60.1	56.46	54.0	55.6	55.2	10.5						3.8	9.3	8.7	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	18.15	16.5	16.4	20.6	30.3	54.0	55.0	81.4	14.9	70.0	21.3	33.0		16.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	8.19	8.9	8.9	7.4	14.9	22.8	8.0		1.98	15.0	1.0		28.8	24.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0.8	0.6							34.6	34.2
PbO			0.6	5.0	0.03	23.9		29.6		69.4	1.25				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											2.5	49.7	23.0		
Li <sub>2</sub> O		1.81	2.37	2.65	4.3			0.3		0.26					
Na <sub>2</sub> O	10.0	4.08	1.88	1.85	0.8		5.1			0.10				6.6	6.38
K <sub>2</sub> O		5.72		0.01	6.1	3.5	1.3		6.11	1.02				7.9	8.14
MgO			2.42				14.9	2.0						3.2	
CaO				0.2									0.9	7.0	4.42
SrO															
BaO			9.7	6.7		1.0		2.0			10.0			6.6	
ZnO									10.2	9.90	1.15		44.0		
ZrO <sub>2</sub>		4.99	1.9	2.2	4.0	3.2									2.94
TiO <sub>2</sub>		2.07			1.4	8.1								0.47	2.94
WO <sub>3</sub>												0.8			
CdO												0.7			
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												23.6			
Ag <sup>+</sup>	0.40	0.252	0.14	0.16	0.25	0.5	0.3	0.55	0.3	0.19	0.5	0.75	0.6	0.11	0.079
F <sup>-</sup>	0.19		0.19	0.19			0.3	1.4		0.37	0.3	0.5	0.3	0.4	0.47
Cl <sup>-</sup>	0.10	0.195	0.59	0.24	0.35	1.2	0.2	0.4				0.30	0.8	0.5	0.47
Br <sup>-</sup>	0.17	0.155	0.18	0.145	0.095	2.1	0.5	0.7	1.03	1.0	0.5			0.2	0.35
I <sup>-</sup>									1.17	1.14					
CuO	0.017	0.006	0.015	0.035	0.009	0.008	0.01	0.03		0.005	0.1	0.032	0.024	0.2	0.039

Tabla 4. Composición de diferentes tipos de vidrios fotocromicos ( cantidades dadas en fracción masica) [Hoffman, H.F., 2006]

Algunas trazas de Paladio u oro en el orden de ppm son añadidos para proporcionar color tal como metales de tierras raras como neodimio son usados en estas cantidades para obtener un tipo especial de tinta la cual no es totalmente transparente o completamente obscura. La coloración también puede ser alcanzada por otros medios como el intercambio de iones ó tratamientos térmicos bajo condiciones reductivas. Cerio puede ser añadido con el objeto de disminuir la transmitancia en UV. Usualmente el índice de refracción  $n_d$  de vidrios comerciales es ajustado a valores ligeramente por arriba de 1.5. Sin embargo, composiciones para vidrios con altos índices de refracción con  $n_d > 1.6$  son también conocidos en la literatura correspondiente, debido a que contienen grandes cantidades de iones con grandes polaridades como  $La^{+2}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ,  $Ta^{+5}$  y  $Pb^{+2}$ .

Para la producción comercial de lentes blancos para adaptarse a lentes de sol, el lote de vidrio fotocromico es fundido en un tanque a temperaturas de entre 1200 y 1450 °C, dependiendo de la composición. El lote puede incluir algunos agentes como  $As_2O_3$  o  $Sb_2O_3$  en un orden del 0.1% en masa o menos. El enfriamiento del vidrio fundido a una temperatura ambiente sucede rápidamente y se obtiene un material el cual no muestra casi ningún efecto fotocromico. El material se convierte en fotocromico, después de un tratamiento térmico en un rango de temperatura comprendido entre 500-730°C en un intervalo de tiempo de una hora dependiendo de la composición. Durante el tratamiento térmico, partículas de halogenuros de plata se forman en el vidrio. Estas partículas son responsables por la reacción fotocromica del vidrio bajo la radiación UV.

La formación de partículas de halogenuros de plata puede ser observada mediante espectroscopia de absorción la figura 9 muestra el coeficiente de absorción de una muestra fotocromica antes y después del tratamiento térmico. En base a un enfriamiento más rápido a partir de la fundición se observa un inusual incremento del coeficiente de absorción al disminuir el ancho de banda.

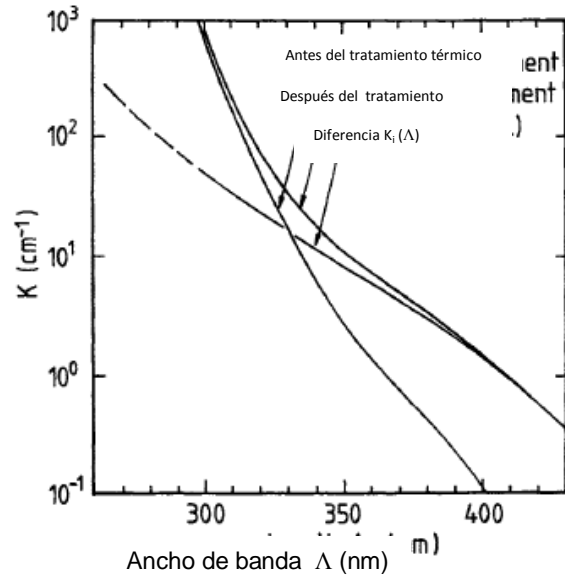


Figura 10. Coeficiente de absorción,  $K$  para un vidrio de aluminio-boro-silicato en función del ancho de banda, antes y después de tratamiento térmico ( 1 hora @  $700^\circ\text{C}$ ). [Hoffman, H.F.,]

## **4. OBJETIVOS Y METAS**

### **4.1 Objetivo General**

El presente trabajo de investigación pretende sintetizar el sistema cerámico binario: SiO<sub>2</sub>-Ag, mediante la técnica Sol-Gel partiendo de Tetra Etil Ortosilicato (TEOS) como fuente de SiO<sub>2</sub> e introduciendo ión Plata como agente dopante utilizando solución de AgNO<sub>3</sub>. La inclusión de ión Plata, dependen considerablemente de la cinética de reacción por lo cual se lleva a cabo un seguimiento de proceso por medio de análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) y una vez incluida la plata, el identificar el estado de oxidación de la misma mediante análisis de XPS. Se requiere determina concentración de ión Plata, tiempo de reacción y proceso térmico.

### **4.2 Objetivos Particulares.**

Dentro del campo de investigación, se abren las puertas para el estudio de los materiales Cerámicos con actividad fotocromica y promover su aplicación en recubrimientos de cerámicos de uso en paneles solares y en general en áreas donde se requiera control microbiano.

- I. Investigar y diseñar formulaciones para el sistema de los sistemas SiO<sub>2</sub>-Ag.
- II. Preparación de materiales muestra utilizando como fuente de materia prima de grado reactivo Tetra Etil Ortosilicato (TEOS) y el Nitrato de Plata (AgNO<sub>3</sub>) como materia prima alterna de Ag<sup>+</sup>, considernado los parámetros de Concentración de ión Plata, Tiempo de Reacción y Tratamiento Térmico.
- III. Dar seguimiento a las reacciones mediante Espectrocopia de Infrarrojo (IR).
- IV. Determinar el estado de oxidación de ión plata por XPS.

### **4.3 Metas**

1. Obtener una variedad de materiales cerámicos del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ .
2. Extender línea de investigación dentro de la Universidad Autónoma de Baja California en el laboratorio de desarrollo de Materiales, para ser incluido dentro del Cuerpo Académico de Química Aplicada
3. Posteriormente, se fortalece la investigación realizada hasta hoy, promoviendo la investigación como una opción de formación terminal de estudiantes de licenciatura.
4. Seguir difundiendo la investigación a nivel nacional e internacional con publicaciones y participaciones en congresos.
5. Formación de recursos humanos que permitan promover la investigación dentro de las acciones del Cuerpo Académico de Química Aplicada mediante la colaboración estrecha de sus integrantes.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. Síntesis de Materiales del Sistema SiO<sub>2</sub> – Ag<sub>2</sub>O

Se parte de una relación SiO<sub>2</sub>/ AgNO<sub>3</sub> en donde la fuente de SiO<sub>2</sub> es Tetraetilortosilicato (TEOS) y de AgNO<sub>3</sub>, actuando en proporciones 3.3 y 5.5/0.010.

Las soluciones acuosas fueron preparadas a partir de Nitrato de Plata (AgNO<sub>3</sub>) y agua destilada llevadas a 50 mL, tomando como partida concentraciones de referencia, de 0.010, 0.015, 0.025, 0.050, 0.075 y 0.1 Molar. Las soluciones orgánicas de Tetraetilortosilicato (TEOS) (ALDRICH, 99.99%) fueron preparadas con una concentración de 3.3 M, llevando a un aforo de 50 mL con alcohol absoluto (SIGMA-ALDRICH; agua <.200%), agitando, ambas soluciones por un periodo de 15 minutos a una velocidad normal. Posteriormente, se realiza la mezcla Soluciones orgánica/acuosa y lleva a digestión por un tiempo de 24 Hs. con agitación permanente, monitoreando la mezcla en pH inicial básico y su estado heterogéneo conformado por dos capas.

Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla tiende a presentarse homogénea y pH ligeramente básico, el cual se lleva hasta acidez con solución acuosa diluida de HNO<sub>3</sub> y se mantiene la agitación por un periodo de 2 Hs., controlando el pH sin dejar que regrese a su basicidad original. Finalmente, la solución homogénea ácida, se lleva a un recipiente para permitir la evaporación de la fase de alcohol presente y de esta forma permitir que se genere el respectivo gel, el cual se logra después de 15 días en recipiente parcialmente cubierto a temperatura ambiente y libre de contaminación. Una vez que el material es de una consistencia sólida, se lleva a una temperatura de 38 °C por 8 días. El material libre de humedad, se lleva a tratamiento térmico en intervalos que iniciaron de 100 ° hasta 800 °C a una velocidad de 5°C/min.

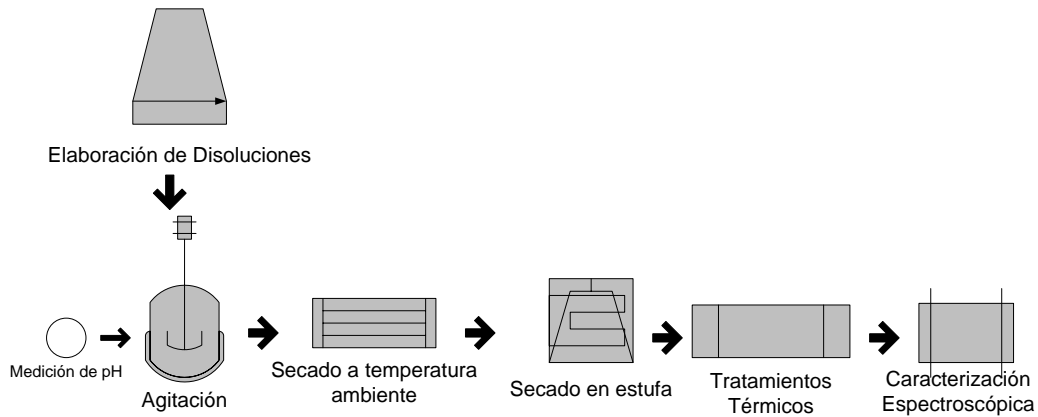


Figura 11. Diagrama de Flujo para el proceso de elaboración de muestras.

## 5.2. MÉTODOS

La determinación de las propiedades Químicas, Físicas y Tecnológicas de los materiales tanto cerámicos como vítreos, resulta esencial para interpretar el comportamiento y delimitar las aplicaciones de dichos materiales. El disponer de una caracterización microestructural completa requiere de múltiples y variados aspectos, como son: el tipo de elementos de que está constituido el material, el estado de oxidación, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el grado de orientación reticular, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, el nivel de homogeneidades químicas y la distribución de los distintos componentes, el estado de la superficie y sus posibles alteraciones, el tamaño de grano, temperaturas de fusión y/o de sinterización lo más exacto posible, etc.

Dado que no existe un método específico para estudiar los materiales del tipo cerámico que pueda aportar esta serie de datos simultáneamente, es necesario recurrir a un conjunto de técnicas instrumentales que permitan obtener resultados para hacer un análisis y posterior evaluación del material elaborado. En este caso el campo de investigación es amplio y variado, para una caracterización más completa de los

materiales obtenidos para evaluar la calidad y aplicaciones de estos materiales se han determinado:

a) Caracterización Química

## **5.3. Caracterización Química**

### **5.3.1. Espectroscopia Infrarroja**

La espectroscopia Infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas, estructuras cristalinas y cristales, utilizando para ello diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones.

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de una haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracionales de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

Existiendo tres zonas de espectro infrarrojo las cuales son:

- i. Infrarrojo cercano (0.78-1.1  $\mu\text{m}$ )
- ii. Infrarrojo medio (1.1-15  $\mu\text{m}$ )
- iii. Infrarrojo lejano (15 – 100  $\mu\text{m}$ )

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. La Espectroscopia Infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm<sup>-1</sup>) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados

Los espectros son a menudo complicados, y rara vez se puede asignar cada banda una molécula a grupos específicos. Únicamente en las moléculas mas simples se pueden asignar todas las bandas con movimientos atómicos específicos. Sin embargo un conocimiento incompleto de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos.

Casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistemas de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo. [Nakamoto 1997 y Rubinson & Rubinson 2002].

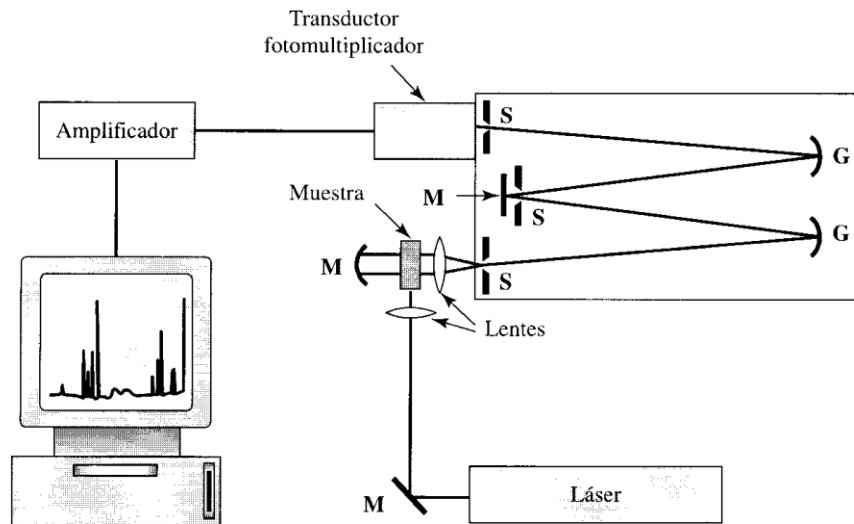


Figura 12. Funcionamiento de un espectroscopio Infrarrojo [Rubinson & Rubinson 2002]

### 5.3.2. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones.

El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%,

- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error  $< \pm 10 \%$ ), información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\Pi^* \rightarrow \Pi$ .
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es una espectroscopia semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el anodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

Esta espectroscopia utiliza rayos X para excitar electrones desde los orbitales moleculares hasta un continuo (fotoelectrones). XPS no mide la absorción mientras se hace un barrido a través del borde de absorción como en la espectroscopia XAS. Se usa una fuente de energía fija de rayos X para excitar los electrones de la muestra y se mide la energía cinética de los fotoelectrones expulsados. La energía cinética depende de la energía de enlace de los electrones (o de su función trabajo en un sólido) en el material, siendo característico de cada especie química. XPS permite

estudios muy detallados de los niveles de energía de los electrones en diferentes sustancias químicas (sólidos, líquidos o gases). La fuente de radiación X puede ser un tubo de rayos X (con ánodo de Al o de Mg) o una fuente de radiación sincrotrón. Esta última fuente es muy útil por sus características de intensidad y que se puede modular a una energía variable. Esta modulación permite hacer estudios específicos para superficies, permite mejor resolución y mayor sensibilidad. El método XPS requiere alto vacío y debe trabajar con superficies muy limpias (Fontal 2005).

### **Interacción de la radiación X sobre la materia.**

Para conocer la técnica XPS se ha de comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir:

- i) que pueda atravesarlo sin interacción alguna,
- ii) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía.
- iii) que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo.

El segundo proceso es conocido como Compton scattering y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS.

Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación).

Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy superior a la umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite.

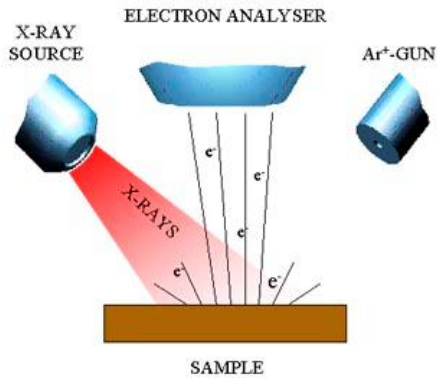
El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido,  $10^{-16}$  s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$K_B = h\nu - KE$$

donde  $K_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la energía de enlace. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo. • Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

a)



b)

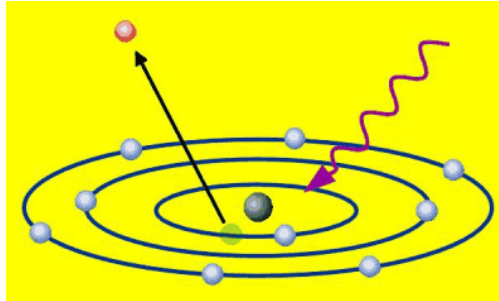


Figura 13. a) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones, b) El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y este es emitido.

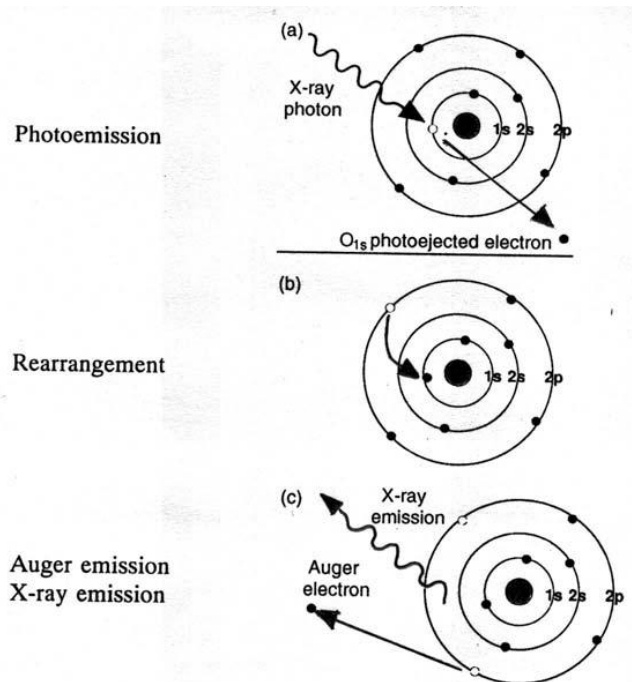


Figura 14. (a) Un fotón transfiere su energía a un electrón, el cual es emitido. (b) El exceso de energía en el átomo se compensa con la ocupación del hueco de baja energía por un electrón de un nivel energético superior. (c) Otra forma para liberar el exceso de energía de átomo resulta en la emisión de un electrón Auger o emitiendo un fotón de rayos X.

## 6. RESULTADOS

Se ha logrado obtener una serie de materiales homogéneos, que se ha dirigido para ser estudiados mediante la Espectroscopia: Infrarroja (IR), Electrónica Auger (AES) y Fotoelectrones de Rayos X (XPS), para llevar a cabo la identificación de los diferentes grupos funcionales y elementos químicos presentes en las diferentes condiciones de síntesis.

### 6.1 Espectroscopia Infrarroja

En principio se inicia la caracterización de la serie de materiales obtenidos en relación molar: 3.3 y 5.5/0.01 de  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$  aplicando Espectroscopia de Infrarrojo en los diferentes procesos utilizados; sin tratamiento térmico, únicamente sobre material libre de humedad, posteriormente al material tratado térmicamente de  $100^\circ$  a  $800^\circ\text{C}$  a fin de determinar la presencia o ausencia de compuesto que contenga Plata durante cada síntesis. En las Figuras 15 y 16 se presentan la serie de espectros obtenidos en cada sistema tratado a diferente proceso térmico que fue de  $100^\circ$  a  $800^\circ\text{C}$ ., que van desde una longitud de onda de  $4000$  a  $484\text{ cm}^{-1}$ , se aprecian en orden descendente bandas anchas atribuidas a grupo funcional de O-H del agua, se corrobora en el espectro correspondiente al material tratado a  $800^\circ\text{C}$ ., en donde no se encuentra y se atribuye a la eliminación del agua. Las bandas presentes entre  $3075$ - $2850\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a stretching vibration (Tensión vibracional) del enlace C-H unido a un doble enlace de = C-H.

Se identifican de igual manera las bandas atribuidas a Tensión de modo simétrico y asimétrico de enlaces;  $-\text{C}-\text{H}_3-$  y  $-\text{C}-\text{H}_2-$  a:  $1625$ ,  $1583$ ,  $1545$  a  $1515\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al grupo carbonilo, C-H estas bandas aparecen como una doblete y a baja frecuencia que la de un enlace C=O que se presenta a  $1700\text{ cm}^{-1}$  lo que indica tanto una modificación entre un intervalo de longitud de  $1943$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  de C=O en conjunto con enlaces C=C. Las bandas a;  $1493$ ,  $1452$ ,  $1372\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a la vibración de estiramiento de enlaces de N-O. Las bandas entre;  $1160$ ,  $1095$   $1082$  y  $1005\text{ cm}^{-1}$ , se puede atribuir a la presencia de enlaces Si-O-C y  $1095\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen

a enlaces Si-O-Ag y el  $1082\text{ cm}^{-1}$  corresponden a enlaces Si-O a partir de TEOS. Como dato interesante, es la banda situada en  $953\text{ cm}^{-1}$  y que se asigna a enlaces Si-O-C y Si-Ag-O-C, en este, caso la Plata se consolida para formar parte del grupo de sílice probablemente a través de la presencia del grupo carbonilo. La banda a  $794\text{ cm}^{-1}$  podría corresponder a enlace Ag-O-Si, dado que al estar presente la plata en el enlace, puede estar incluido en la red de sílice o como ión externo a red. Finalmente, la banda profunda a  $483\text{ cm}^{-1}$ , se puede atribuir a dos tipos de enlaces; Si-O-Ag y Ag-O-Ag.

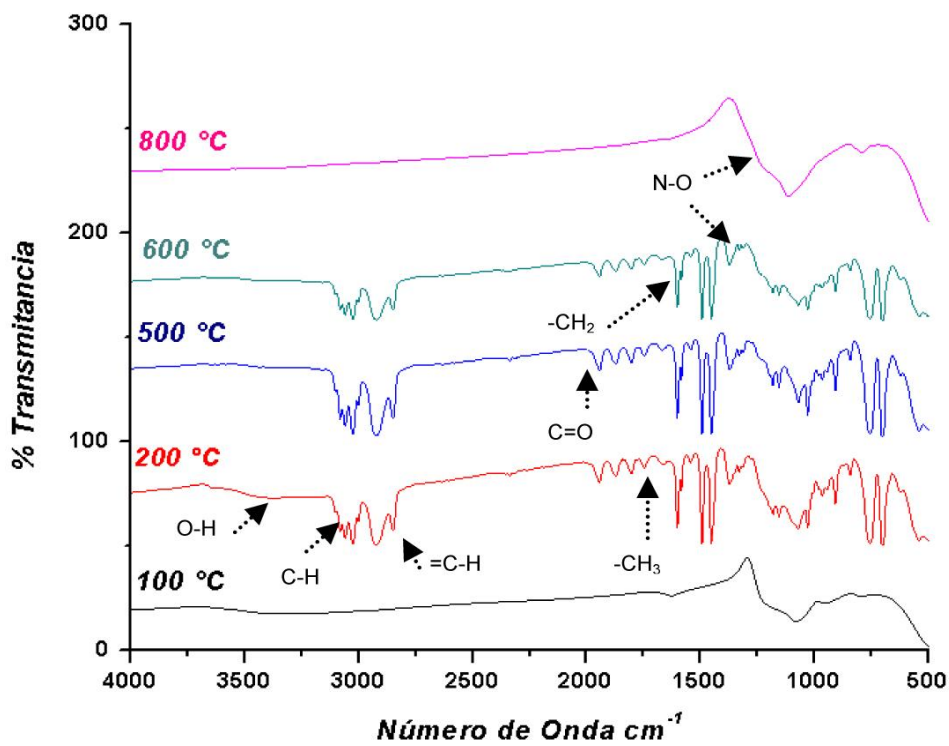


Figura 15. Difractogramas de Sistema SiO<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> en relación molar: 3.3/0.01-0.1 tratados térmicamente entre 100°C a 800°C

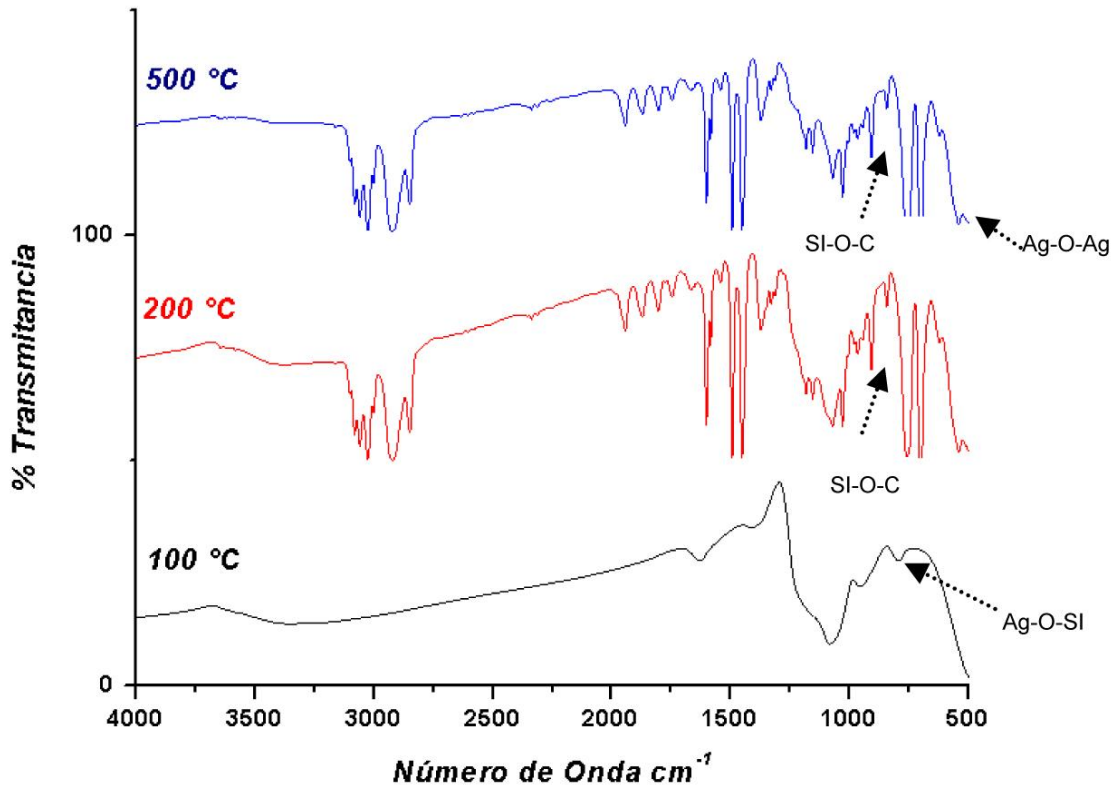


Figura 16. Difractogramas de Sistema SiO<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> en relación molar: 5.5/0.01-0.1 tratados térmicamente entre 100°C a 500°C

Conforme a los resultados de análisis por Espectroscopia de Infrarrojo, se ha seleccionado, la similitud en cuanto a presencia de grupos funciones la concentración de 3.3 moles de SiO<sub>2</sub> como la adecuada para dar continuidad al proceso con variación de ion plata que va de 0.010 a 0.075 moles. El proceso de síntesis se realiza de nueva cuenta por medio de Espectroscopia de Infrarrojo como se puede apreciar en la serie de Figuras 17 y 18.

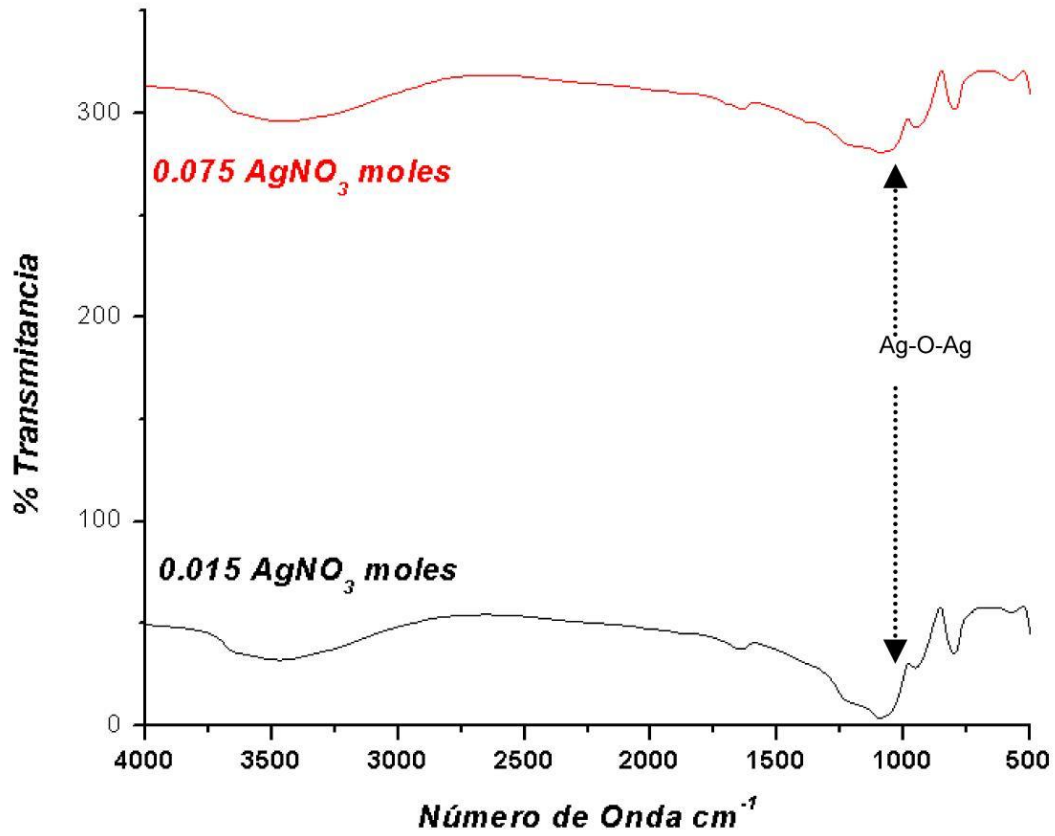


Figura 17. Difractogramas de Sistema  $SiO_2/AgNO_3$  en relación molar: 3.3/0.015-0.075 tratados térmicamente entre  $100^\circ C$

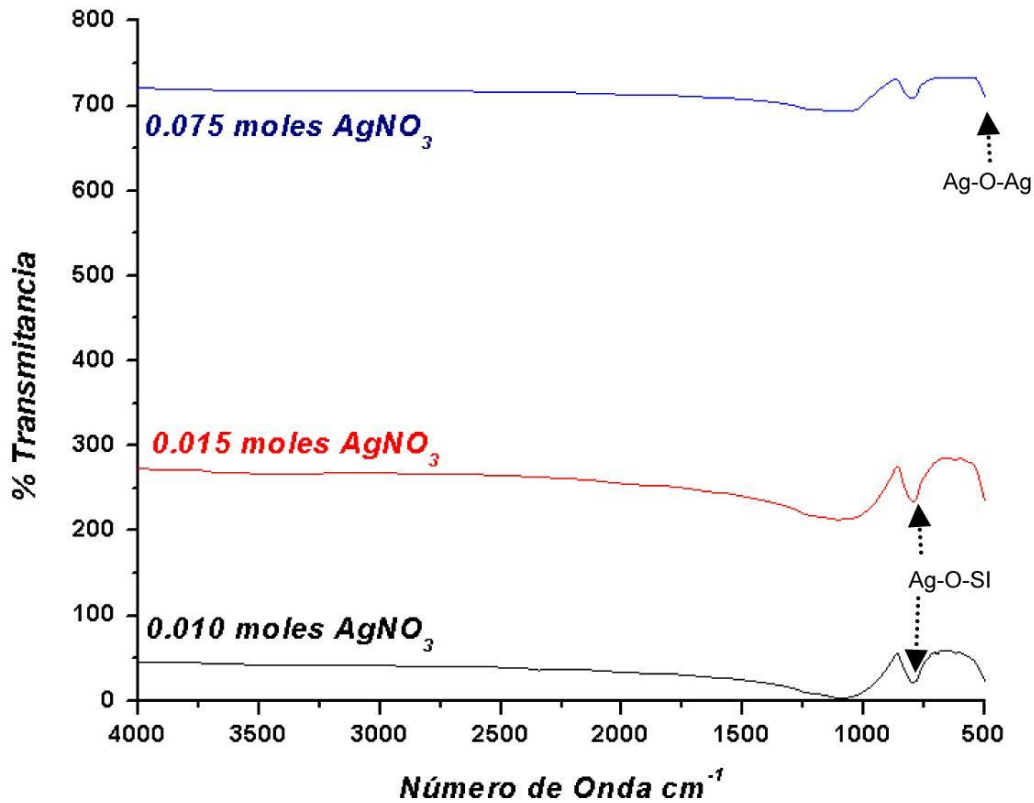


Figura 18. Difractogramas de Sistema  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$  en relación molar: 3.3/0.010-0.075 tratados térmicamente entre  $800^\circ\text{C}$ .

## 6.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los espectros obtenidos permiten observar las Energías de Enlace del Oxígeno correspondiente a las capas 1s (533 eV) y 2s (29 eV), asimismo se identifican los valores energéticos correspondientes al Silicio en sus capas 2p (104.1 eV) y 2s (159.6 eV), la presencia de Plata se corrobora por las energías de enlace en sus capas  $3d^3$  (374.2 eV) y  $3d^5$  (368.7 eV) y finalmente al Carbono en su capa 1s (283 eV). En lo que respecta a Espectroscopia Auger, es posible identificar los picos correspondientes a C, Ag y O. Se observa una similitud en cuanto a presencia de picos en la Energía de Enlace en ambas concentraciones, la ligera diferencia es la intensidad correspondiente a Plata en capa  $3p^3$  la cual es identificada mediante el software y se ubica a 608.5 eV,  $3d^3$  a 378 eV y  $3d^5$  a 371 eV. El pico correspondiente de Plata por Espectroscopia

Auger a 907.33 eV., ligeramente en las muestra que contiene 0.075 moles de Ag. La Figura 19 permite apreciar ambos espectros.

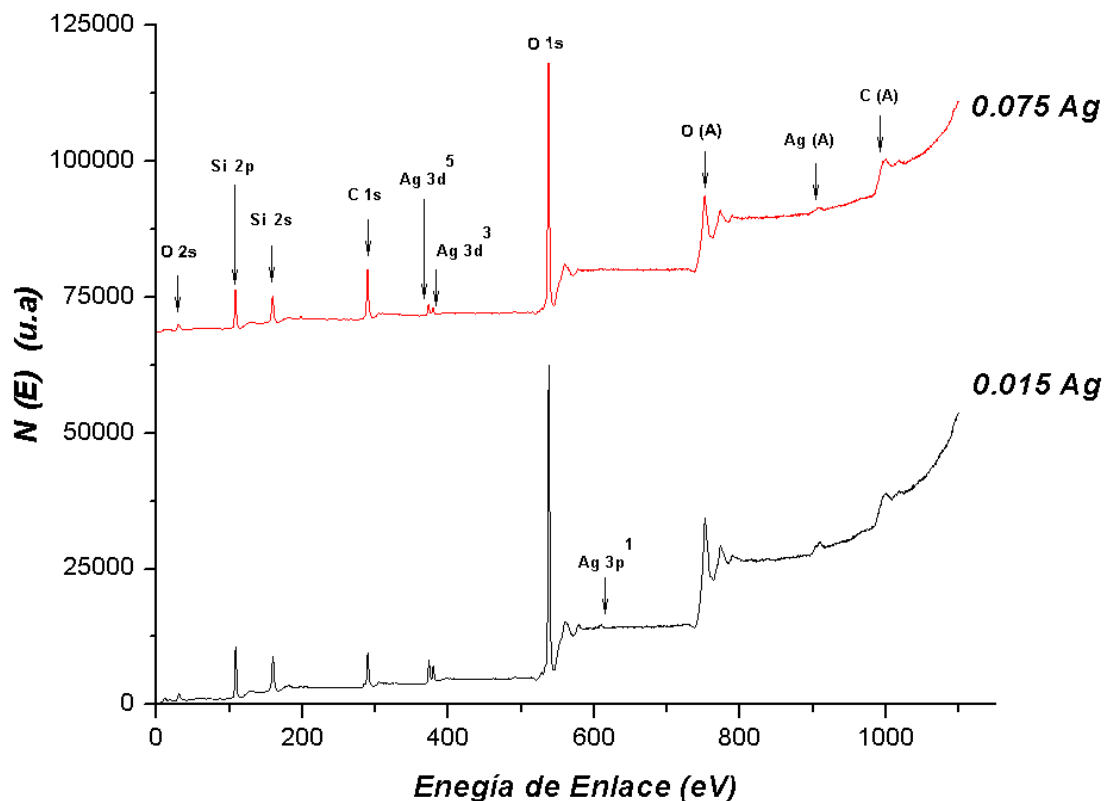


Figura 19. Espectros XPS- Auger de material  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3 - 3.3/0.015$  y  $3.3/0.075$ , tratado térmicamente a  $100^\circ\text{C}$ .

Realizando un análisis puntual sobre la zona correspondiente a la Plata, elemento que se interesa analizar y ubicar su estado de oxidación se puede apreciar en la Figura 20 se presenta el par de espectros de ambas muestras obtenidas, se observa la presencia de Plata bajo la misma intensidad a 3.78.6 y 372.5 eV., lo cual no era posible apreciar bajo el análisis general de las muestras.

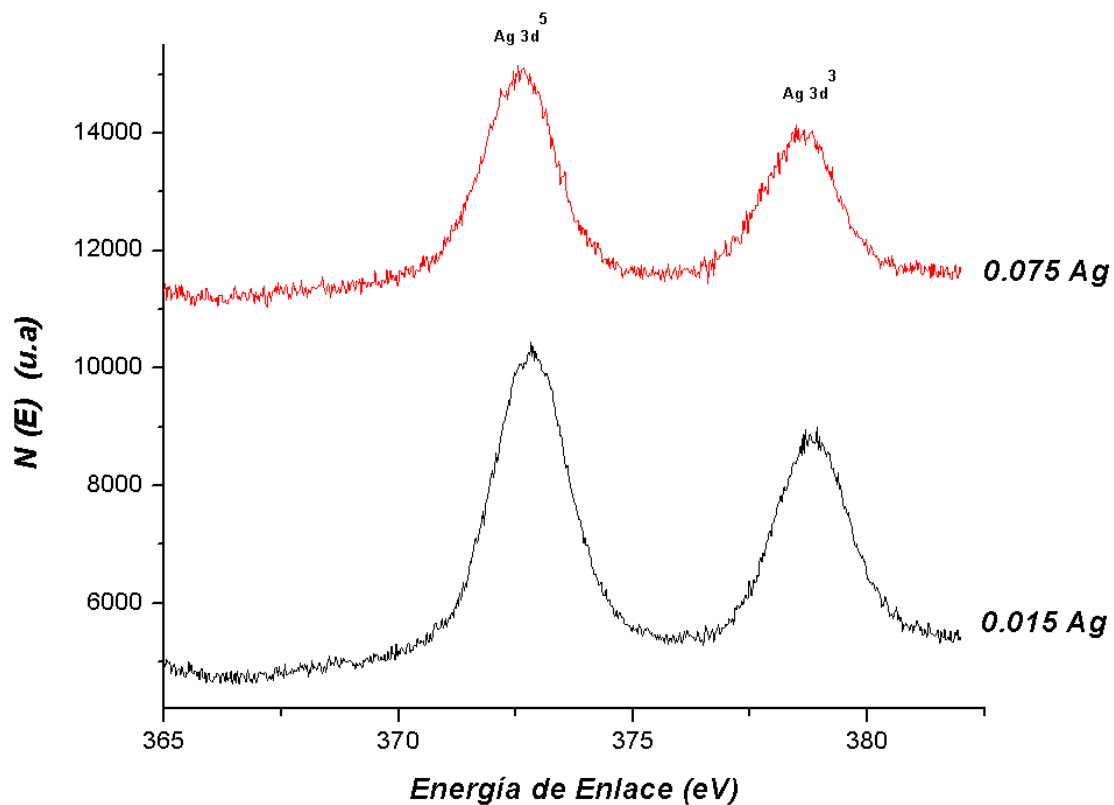


Figura 20. Espectros puntuales XPS- Auger de material  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$  – 3.3/0.015 y 3.3/0.075, tratado térmicamente a 100 °C.

El segundo par de muestras analizadas correspondieron al sistema  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$  de 3.3/0.015 moles y 3.3/0.010 moles tratadas térmicamente a 800 °C. Los espectros generados son similares, picos atribuidos a Energías de Enlace y Auger como se puede apreciar en la Figura 21 del análisis general de los materiales y la Figura 22 del análisis puntual de la Plata. Es pertinente recalcar el que el material 3.3/0.015 m en espectro general no se observa n los picos atribuidos a ion Plata, al realizar el análisis puntual, es posible identificarlos a baja intensidad.

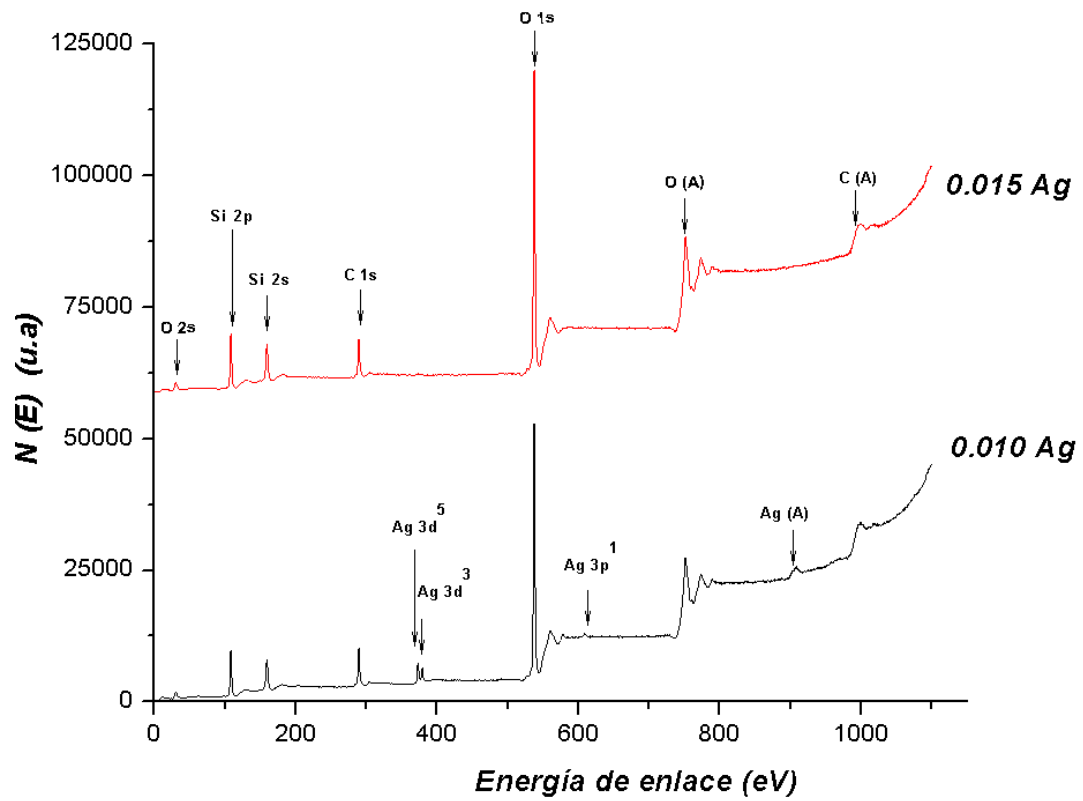


Figura 21. Espectros XPS- Auger de material  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3 - 3.3/0.015$  y  $3.3/0.010$

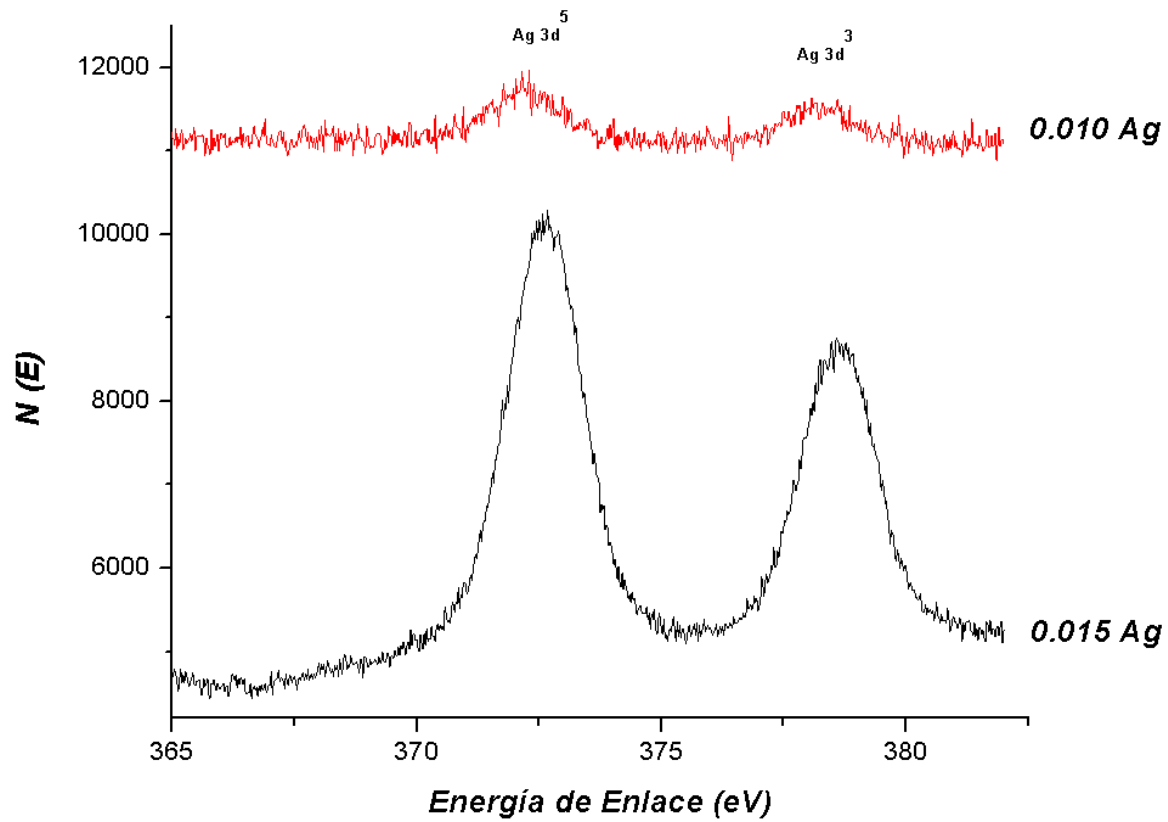


Figura 22. Espectros puntuales XPS- Auger de material  $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3 - 3.3/0.015$  m y  $3.3/0.010$  m. tratado térmicamente a  $800^\circ\text{C}$ .

## 7. CONCLUSIONES

Ha sido posible incorporar una sublínea de investigación dentro del laboratorio de Desarrollo de Materiales, aquellos en los que se modifican sus propiedades ópticas por la incorporación de Plata en forma iónica, lo que permite el poder extender la aplicación de materiales cerámicos con propiedades fotocromáticas y el considerarse en futuro mediano en recubrimientos de uso en paneles solares y en general en áreas donde se requiera control microbiano.

Fue posible generar una serie de materiales diseñados a base de Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en donde se les incorporo Plata mediante la técnica de Sol-Gel, realizando una serie de formulaciones y ensayos a diferentes concentraciones en relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ , partiendo de 5.5/0.1 y 3.3/0.1, y conforme a resultados el seleccionar como la formulación final la correspondiente a 3.3/0.1 moles.

Fue posible preparar la serie de materiales utilizando como fuente de materia prima de grado reactivo Tetra Etil Ortosilicato (TEOS) en dos concentraciones; 5.5 y 3.3 moles y el Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) como materia prima alterna de  $\text{Ag}^+$ , considerando los parámetros de Concentración de ión Plata 0.01 a 0.1 moles, Tiempo de Reacción y Tratamiento Térmico. Se dio seguimiento a la serie de reacciones por medio de Espectroscopia Infrarroja, se determino que ambas concentraciones de  $\text{SiO}_2$  son adecuadas, optándose por la de menor concentración.

En cuanto a la concentración de Plata, por medio de análisis espectroscópico de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), fue posible el de seleccionar la concentración de 0.015 de moles de Plata como la adecuada dada la presencia de iones identificados. Si bien se identifican enlaces Ag-O-Ag, se puede estimar que la Plata se incorpora a la red como ión modificador, parte de la Plata es partícula a nivel nanométrico que se encuentra en estado iónico y permite el que el material presente propiedades fotocromáticas, lo que invita a dar seguimiento en investigaciones futuras.

## 8. Bibliografía.

**Askeland Donald R**; Ciencia e Ingeniería de los Materiales 4ta edición Mexico, 1998

**Smith, William**, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales, 3ra edición España, 1998.

**Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri**. Photocromism, molecules and systems, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam.

**Rubinson & Rubinson 2002**, Análisis Instrumental, pág. 473 cap. 10 Ed. Prentice Hall, 2002, España.

**Gonzales-Viñas, Wenceslao, Mancini, Hector L**, Ciencia de los Materiales 1ra edición Ed. Ariel Ciencia y Tecnología, 2003, España.

**Araujo, R.J**, Photocromic Glases, Corning Glass Wors, 1971.

**D. Briggs and M.P. Seah** (Eds.). *Practical Surface Analysis*, (Second edition), Volume 1: *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (John Wiley. Chichester. England. 1994).

**T. I Barr**, *Modern ESCA: The Principles and Practical X Ray Photoelectron Spectroscopy*, (CRC Press, Inc .• Boca Ralon. 1994).

**Torres Cisneros, M.** Synthesis and optical characterization of Ag<sup>0</sup> nanoparticles, *Microelectronics Journal*, Ed. Elseiver 2009.

**Garnica Romo, M.G., Yáñez Limon, J. M., González Hernández J.**, Estudio de polvos y recubrimientos de SiO<sub>2</sub> con introducción de Ag preparados mediante Sol-Gel, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, México, 2007.

**Villegas, M.A, Rincón, J. M., García-Heras M. y Romero M.**; Indentacion y fragilidad de recubrimientos Sol-Gel parcialmente densificados, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Solidas, Gandia 2002.

**Pearson Carlos**, Manual del Vidrio Plano, Cámara del Vidrio Plano y sus Manufacturas de la Republica Argentina

## 9. Lista de Figuras.

Figura	Referencia
1	Smith, William, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales, 3ra edición España, 1998 p 265.
2	Askeland Donald R; Ciencia e Ingeniería de los Materiales 4ta edición Mexico, 2004
3	Callister, William, Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales, pág 403, editorial Reverte, 2001, Madrid España.
4	Pakhomovsky Y A , Men shikov Y P , Yakovenchuk V N , Ivanyuk G Y , Krivovichev S V , Burns P C, The Canadian Minerologist pag 1177-1184
5	Callister, William, Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales, pág 435, editorial Reverte, 2001, Madrid España.
6	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 5, cap 1, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
7	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 27, cap 2, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
8	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 824, cap 22, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
9	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 824, cap 22, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
10	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 829, cap 22, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
11	Cervantes Lujan Jorge, 2011 Mexico
12	Rubinson & Rubinson 2002, Análisis Instrumental, pág. 473 cap. 10 Ed. Prentice Hall, 2002, España.
13	Rubinson & Rubinson 2002, Análisis Instrumental, pág. 473 cap. 10 Ed. Prentice Hall, 2002, España.
14	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, cap 22, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam

- 15 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Zavala Ethiel, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 16 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Zavala Ethiel, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 17 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Zavala Ethiel, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 18 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Zavala Ethiel, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 19 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 20 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 21 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Cervantes Lujan, Jorge, 2011
- 22 Díaz Trujillo, Gerardo Cesar, Cervantes Lujan, Jorge, 2011

## 10. Lista de Tablas.

Tabla	Referencia
1	Smith, William, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales, 3ra edición España, 1998 p 265.
2	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 7, cap 1, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
3	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 8, cap 1, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam
4	Dürr, Heinz, Bouas-Laurent Henri. Photocromism, molecules and systems, pág 827, cap 22, Ed. Elsevier, 2003, Amsterdam