



*“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”*

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS JERÁRQUICAS
TIPO ÓPALO INVERSO DE TiO_2 POR LA TÉCNICA DE
AUTOENSAMBLAJE COLOIDAL ESFÉRICO

Tesis
para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

Presenta
Tadeo Alejandro Alcerreca Valdez

Hermosillo, Sonora

Junio 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a mi director de tesis Dr. Paul Zavala Rivera, por su apoyo y guía a lo largo de todo este proceso; a los miembros del jurado de mi Tesis Profesional, compuesto por Dra. Judith Celina Tánori Córdova, Dr. Victor Manuel Vásquez Vásquez, y Dra. Ofelia del Carmén Hernández Negrete, por sus consejos y aportes importantes para lograr un mejor trabajo; y a los maestros de la carrera de Ingeniería Química por darme la formación profesional necesaria y los conocimientos base para poder expandir sobre ellos y tener lo necesario para convertirme en un profesionalista de calidad.

Quisiera agradecer al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y a la Universidad de Sonora por prestarme sus instalaciones por 5 años y por todas las oportunidades que me presentaron durante esta estadía.

Por último, quisiera agradecer a todas las personas que estuvieron conmigo durante mi carrera académica, ya sean familia, amigos, y compañeros. El camino siempre es mejor cuando se va acompañado, e incluso es necesario cuando el camino toma tantas curvas y rutas inesperadas. Gracias por brindarme apoyo y buenos momentos cuando los necesite. Este logro es gracias a todos ustedes.

LISTA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	vii
RESUMEN.....	viii
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
I.1. Justificación.....	1
I.2. Objetivo General.....	2
I.3. Objetivos Particulares	2
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Nanomateriales	3
II.1.1. Producción de nanomateriales	4
I.1.2. Clasificación según su morfología.....	5
II.1.3. Aplicaciones	6
II.2. Cristal fotónico	7
II.2.1. Ópalo	8
II.2.2. Ópalo inverso.....	10
II.3. TiO₂.....	11
II.3.1. Fotocatálisis.....	12
II.4. Sol-Gel	15
II.5. Aplicaciones de estructuras de ópalo inverso de TiO₂.....	17
II.5.1. Producción de hidrógeno fotocatalítica.....	17
II.5.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante	19
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
III.1. Materiales.....	21
III.2. Métodos	21
III.2.1. Autoensamblaje de ópalo coloidal de Poliestireno	21
III.2.2. Síntesis por Sol-Gel de TiO₂	23
III.2.3. Síntesis de Ópalo inverso de TiO₂ por infiltración	25
III.2.4. Caracterización.....	26
III.2.4.1. SEM	26
III.2.4.2. EDS	27
III.2.4.3. SAXS.....	28
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	29

IV.1. SEM	29
IV.1.1. Ópalo de Poliestireno	29
IV.1.2. Ópalo inverso de TiO₂	30
IV.2. EDS	31
IV.3. SAXS	32
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	36
V.1. Conclusiones	36
V.2. Recomendaciones	36
VI. ANEXOS	37
VI.1. Análisis de la estructura FCC	37
VI.2. Análisis geométrico del área de los sitios intersticiales de la estructura FCC	38
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Objetos a distintas escalas [3].	3
Figura 2. Representación esquemática de la metodología “Top-down” y “Bottom-up” [9].	5
Figura 3. Representación esquemática de la clasificación morfológica de los nanomateriales [2].	6
Figura 4. Comparación de la refracción de haces de luz de similar longitud de onda en un cristal fotónico y en uno convencional [13].	8
Figura 5. Ejemplos de cristales fotónico uni-, bi-, y tridimensionales. Cada color representa un material con distinto constante dieléctrica [14].	8
Figura 6. Micrografía electrónica de réplica de superficie fracturada de ópalo (x 30,000) [16].	9
Figura 7. Comparación entre estructura de ópalo artificial y la estructura de ópalo inverso, respectivamente [19].	10
Figura 8. Método para preparar una estructura de ópalo inverso por el medio de infiltración[20].	11
Figura 9. Diferentes formas de TiO ₂ [21].	12
Figura 10. Aplicaciones de la fotocatalisis con TiO ₂ [24].	13
Figura 11. Reacción de oxidación y reducción con un par electrón-hueco [23].	13
Figura 12. Reacción de oxidación y reducción con un par electrón-hueco [23].	14
Figura 13. Formación del ion superóxido [23].	14
Figura 14. Ilustración esquemática de la formación de portadores de carga fotogenerados (hueco y electrón) con la absorción de luz ultravioleta (UV) [24].	14
Figura 15. Proceso fotocatalítico de las partículas de TiO ₂ tras excitación UV [24].	15
Figura 16. Representación esquemática del procesado por Sol-Gel [23].	16
Figura 17. Representación del sistema de descomposición de agua con fotoelectrodo de ópalo inverso de dióxido de titanio dopado con nanopartículas de oro [30].	18
Figura 18. Representación esquemática del funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante [31].	19
Figura 19. Preparado de cortes de obleas de silicio.	21
Figura 20. Tratamiento superficial del sustrato.	22
Figura 21. Preparación de la solución coloidal de nanopartículas que formarán el ópalo.	22
Figura 22. Sustrato limpio y vidrio cortado como soporte; matraz con solución nanoparticulada usado para la evaporación.	23
Figura 23. Sustrato de silicio con estructura de ópalo sobre su estructura.	23
Figura 24. Preparación del baño frío con agitación.	24
Figura 25. Solución resultante de TiO ₂ .	24
Figura 26. Tratamiento térmico de la superficie con estructura de ópalo para formar el ópalo inverso.	25
Figura 27. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.	26
Figura 28. Espectro generado por EDS, mostrando algunos rayos X característicos de algunos elementos.	27
Figura 29. Representación esquemática del funcionamiento del SAXS.	28
Figura 30. Imágenes de SEM de la estructura de Ópalo de Poliestireno a: a) x5,000 y b) x10,000.	29
Figura 31. Imágenes de SEM de la estructura de Ópalo de Poliestireno a: a) x30,000 y b) x50,000.	29
Figura 32. Imágenes de SEM de estructura de Ópalo Inverso de TiO ₂ a: a) x5,000; b) x10,000; c) x50, 000; d) x100,000.	30
Figura 33. Espectro de dispersión de energía para la muestra de ópalo inverso.	31
Figura 34. Tabla de resultados de porcentajes de masa de cada elemento en la muestra.	31

Figura 35. Representación gráfica de la definición de la ley de Porod [37].	32
Figura 36. Cálculo de la constante de Porod por medio de la recta tangente.	33
Figura 37. Cálculo por medio del uso del software SasView 4.2.1 del área específica volumétrica.	34
Figura 38. Estructura FCC [38].	37
Figura 39. Perspectivas de la estructura FCC.	37
Figura 40. Corte transversales y representación 3D de la estructura FCC [39].	38
Figura 41. Volumen diferencial en coordenadas esféricas.	38
Figura 42. Explicación del diferencial de barrido de ángulo θ .	38
Figura 43. Cortes transversales donde se ve el sitio intersticial tetraédrico (rojo) a) de la cara superior, b) de la cara de un lado.	40
Figura 44. Corte donde se aprecia el sitio intersticial octaédrico.	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del TiO_2 .	12
---	----

RESUMEN

En la presente investigación se trabajó con la síntesis de estructuras de ópalo inverso de TiO_2 por medio del método de infiltración y sinterizado de TiO_2 utilizando una plantilla sacrificable de ópalo de poliestireno generada por evaporación de la solución con el objetivo de caracterizar el área superficial generada por este tipo de estructura.

Se utilizó un método de Sol-Gel a partir de TiCl_4 y alcohol etílico para producir TiO_2 en estado líquido, mientras que la estructura de ópalo se formó con una solución de coloides de poliestireno comercial para después ser incineradas tras haber sido goteada la superficie con TiO_2 .

Los esfuerzos de caracterización se basaron en la caracterización química por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) y la caracterización morfológica de la estructura resultante con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para visualizar la estructura y Espectroscopia de Rayos X de Ángulo Rasante (SAXS) para determinar el área superficial específica de la estructura.

En los resultados obtenidos se obtuvo una estructura de ópalo inverso de TiO_2 de tamaño uniforme con mínima variación en tamaño de diámetro de poro, además de que se intentó caracterizar por medio de la ley de Porod, dándonos un área superficial de $997.5945 \text{ m}^2/\text{g}$, el cual es 822 veces más que el comparado contra la máxima área superficial específica teórica calculada de estructura de ópalo inverso hecho con un análisis diferencial de $12.1242 \text{ m}^2/\text{g}$.

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Justificación

El mundo de posibilidades que presentan los nanomateriales y la nanotecnología dan pauta a una gran cantidad de nuevos dispositivos que pueden ser utilizados para revolucionar el panorama mundial. La naturaleza multidisciplinaria de la nanotecnología permite su inmenso rango de aplicación, que abarca desde la medicina, la computación, e incluso pasando por las energías renovables. Por lo tanto, un reto de inmensa importancia en la actualidad es el lograr comprender los fenómenos a la nanoescala, por medio de distintas técnicas de caracterización y nuevos procesos de síntesis, con el fin de poder utilizar las herramientas obtenidas para el desarrollo de novedosas aplicaciones.

Las estructuras nanométricas son comunes en la naturaleza, las cuales generan efectos macroscópicos perceptibles; ejemplo claro de ello son los colores que se generan en la cola del pavo real o en los ópalos, los cuales son causados por efectos de difracción de luz en nanoestructuras definidas. Este tipo de cambio de propiedades macroscópico de los materiales por medio de un cambio en la nanoescala sugiere la posibilidad de personalizar las propiedades de distintos materiales para lograr efectos deseados; como lo es aumentar el área superficial de un objeto, o cambiar las propiedades químicas de una superficie.

Las estructuras de ópalo inverso son un tipo de estructura llamada cristal fotónico, las cuales tienen buenas propiedades ópticas, además de ser un lecho adecuado para fotocatalisis debido a un área superficial grande y se permite el dopado de la estructura con nanopartículas que favorezcan reacciones deseadas.

Una manera sencilla de formar estructuras de ópalo inverso es por medio de infiltración sobre una plantilla de autoensamblaje donde se utiliza una solución de coloides esféricos de sacrificio para la formar una estructura de ópalo y se infiltra una solución que se solidificará en los espacios intersticiales para después eliminar las esferas de sacrificio, generalmente hechas de polímeros.

En este trabajo se formará una estructura de ópalo inverso de TiO_2 sobre una superficie de Silicio por el método previamente descrito y se caracterizará por medio de técnicas de imagen SEM y espectroscopia SAXS para analizar sus propiedades químicas y morfológicas.

I.2. Objetivo General

Sintetizar nanoestructuras tipo ópalo inverso de TiO_2 por la técnica de plantilla coloidal y su caracterización química y morfológica con el fin de probar un nuevo método para determinar el área superficial específica para este tipo de estructuras.

I.3. Objetivos Particulares

- Fabricar estructuras de cristal fotónico tipo ópalo a base de coloides de PS y su caracterización morfológica.
- Sintetizar material de TiO_2 a base de la reacción de Sol-Gel y su caracterización química.
- Fabricar estructura de ópalo inverso de TiO_2 por infiltración de Sol de TiO_2 y su sinterizado a alta temperatura.
- Caracterizar estructura de ópalo inverso de TiO_2 morfológica y químicamente.

II. ANTECEDENTES

II.1. Nanomateriales

La nanotecnología comprende en “la utilización y producción de sistemas físicos, químicos, y biológicos que se encuentren en las dimensiones de átomos individuales o moléculas cuyo tamaño sea submicroscópico, como su integración de las nanoestructuras resultantes en sistemas más grandes”[1]. La investigación científica sobre este tipo de técnicas es una gran promesa para posibles cambios de paradigmas en distintas áreas como lo son la medicina, sector energético, biotecnología, sector informático, y en el sector de manufactura.

El entendimiento de los fenómenos y procesos que rigen la escala nanométrica y las nuevas líneas de investigación que surjan de este conocimiento provee una gran oportunidad para el desarrollo de distintos nanosistemas para distintas aplicaciones novedosas, posiblemente abriendo un nuevo mundo para realizar descubrimientos y tecnología de punta.

Los nanomateriales son “aquellos materiales que tengan al menos una dimensión que se encuentre en la escala de 1-100 nm”[2], como se ve en la escala de la figura 1. Es dispuesta esta medida debido a que existe una diferencia entre las propiedades características de los materiales en bulto y aquel que cumpla con la definición propuesta anteriormente.

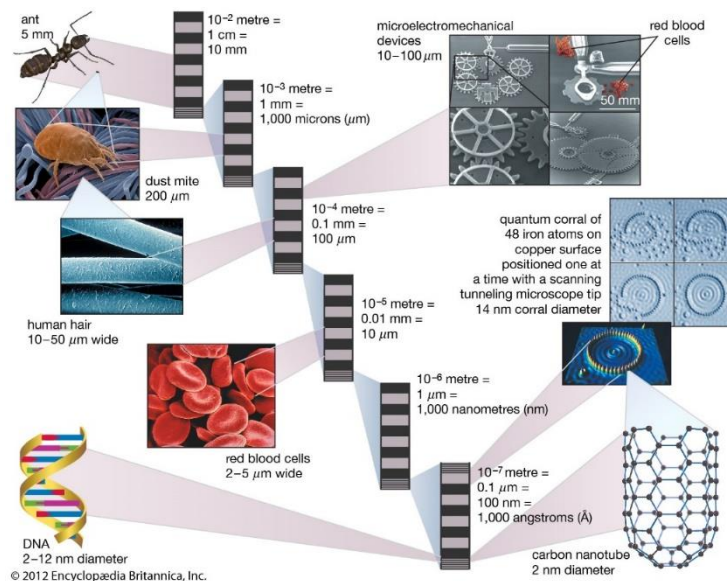


Figura 1. Objetos a distintas escalas [3].

Esta diferencia es debido a la influencia de distintos factores que afectan en la nanoescala mientras que son despreciables a escala macroscópica, como lo son: el comportamiento resultante debido a las colisiones entre átomos; la influencia de los efectos cuánticos en las propiedades eléctricas, térmicas, y ópticas; la alta concentración de átomos en sus superficies, la cual aporta a que existan fuerzas asimétricas actuando sobre la superficie las cuales, al integrar todas ellas, se genera un efecto de tensión superficial que puede llegar a cambiar las longitudes de los enlaces en los cristales, cambiando así las propiedades mecánicas, eléctricas, y térmicas; entre otros factores.

II.1.1. Producción de nanomateriales

La producción de nanomateriales es lograda por dos distintos métodos, llamados “Top-down” (de arriba abajo) y “bottom-up” (de abajo a arriba); con sus diferencias apreciables en la figura 2. En el método “top-down” se empieza desde materiales en bulto y tras un tratamiento se logran partículas o sistemas en la nanoescala, en un proceso similar a esculpir un bloque de hielo, cortando hasta lograr la estructura deseada. Algunos ejemplos de esta tecnología son la fotolitografía para la fabricación de electrodos diminutos para la creación de piel artificial[4], o la litografía con haz de electrones para lograr trazar patrones fijos que, en combinación de otras tecnologías, pueden llegar hasta magnitudes de 10 nm[5].

En cambio, el enfoque “bottom-up” se basa en construir los materiales desde sus componentes básicos, que en este caso son átomos y moléculas, de manera análoga a construir una casa utilizando ladrillos. Este proceso es similar a la formación de cristales macroscópicos. Sin embargo, la termodinámica de los procesos involucrados para nanomateriales difiere de los materiales normales; la energía libre, potencial químico, diagramas de fase, y cinética de transformación de fase son distintos. La nucleación y difusión son elementos clave en la formación de partículas; entre muchos otros que también juegan también un papel muy importante en determinar el tamaño medio de partícula y la distribución de amplitud. Uno de los métodos más comúnmente usados es la Deposición Química de Vapor (o CVD por sus siglas en inglés), en casos como para la creación de nanoalambres[6] o la creación de películas de grafenos para su uso en celdas fotovoltaicas orgánicas[7]. Para ilustrar otro método de esta índole existen los procedimientos basados en solución, los cuales son controlados por distintos factores como

la concentración de componentes, temperatura, cantidad de surfactante, etc., de donde existen ejemplos de su uso para la síntesis de nanopartículas de oro de distintas formas y tamaños [8].

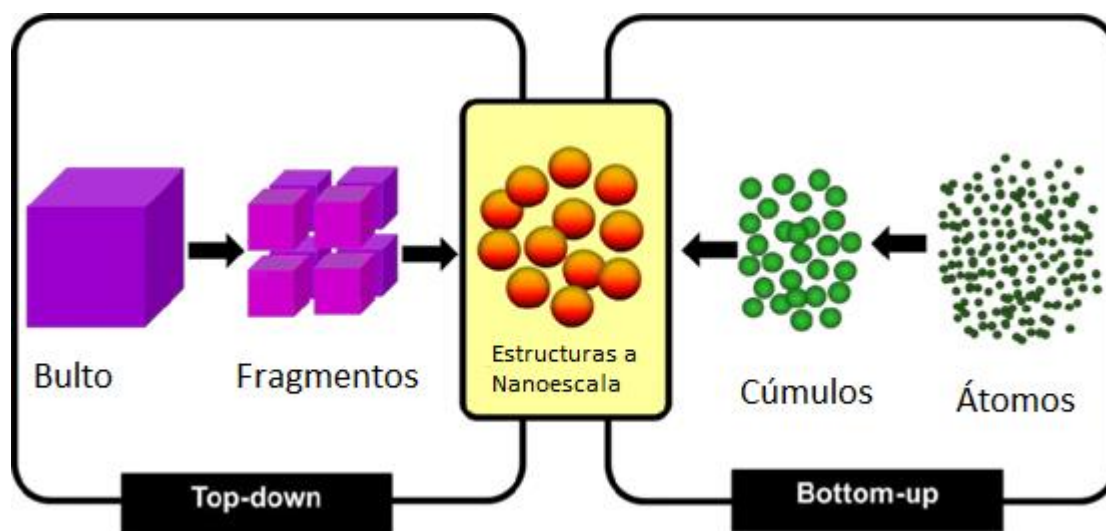


Figura 2. Representación esquemática de la metodología “Top-down” y “Bottom-up” [9].

I.1.2. Clasificación según su morfología

Además de su tamaño característico, la forma de los materiales es un aspecto importante para la determinación de sus propiedades; la relación dimensional, porosidad, y rugosidad superficial cambian la proporción superficie-volumen y con ello las demás propiedades. La forma es una propiedad por la cual se clasifican los nanomateriales, ya sea por su dimensionalidad o relación dimensional. La definición de cada una de las clases, observables en la figura 3, son las siguientes:

- Los objetos cero-dimensionales (0-D) tienen tamaño nanométrico en todas las direcciones, como los puntos cuánticos o nanopartículas.
- Los objetos unidimensionales (1-D) se encuentran en la nanoescala dos direcciones, pero una dimensión más grande (ya sea micrométrica) en la tercera, siendo el ejemplo más común los nanotubos.
- Los objetos bidimensionales (2-D) son películas delgadas de materiales (como por ejemplo el óxido de grafeno).
- Los nanomateriales tridimensionales (3-D) son materiales nanoporosos o nanoestructurados, como lo son algunos aerogeles o zeolitas.

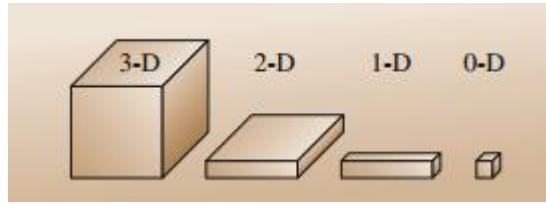


Figura 3. Representación esquemática de la clasificación morfológica de los nanomateriales [2].

II.1.3. Aplicaciones

En base en las características previamente mencionadas, los nanomateriales tienen aplicaciones en una gran cantidad de campos de la ingeniería. Se utilizan regularmente en las computadoras, protectores solares, posibles nuevas tecnologías médicas como las nano capsulas, entre otras distintas cosas. Para mencionar algunas aplicaciones, se mencionará a más a fondo 3 usos importantes de los nanomateriales: la catálisis y la formación de plantillas para catalizadores, la conversión y almacenamiento de energía, y los nanosensores.

II.1.3.1. *Catalizadores y plantillas de catalizadores*

Las reacciones heterogéneas catalíticas necesitan una alta área de contacto debido a que el proceso solo ocurre en las superficies, y que se busca hacer eficiente el volumen para evitar costos de peso y de espacio. Los nanomateriales, además de brindar una solución a esta cuestión, se comportan de manera distinta a los materiales comunes debido a que tienen distintas características que modifican su selectividad. Debido a los distintos planos cristalinos y diferentes defectos puntuales en la superficie, se pueden promover distintas reacciones bajo las mismas condiciones. En los nanomateriales, el número de este tipo de defectos se pueden introducir en la estructura, dependiendo de su tamaño y forma, y se controlan este tipo de parámetros para utilizarse en una reacción bien regulada hacia los productos deseados.

II.1.3.2. *Conversión y almacenaje de energía*

La obtención de energía limpia abundante es uno de los desafíos más importantes para la ingeniería en el siglo XXI. Debido al modelo que es utilizado para el manejo de energía eléctrica (basado en la demanda instantánea de energía) y el uso de energéticos para el transporte, se necesitan realizar grandes avances en la recolección y almacenaje de la energía para aumentar su eficiencia. Los nanomateriales son una opción para mejorar la eficiencia del equipo utilizado para la recolección de energía, como por ejemplo las turbinas de viento y las celdas fotovoltaicas.

La conversión y almacenaje de energía implica la interacción física y/o de reacción química en la superficie o interfase, así que el área superficial específica, energía superficial, y química superficial juegan un rol vital en ello. Como se mencionó previamente, la superficie, además de afectar la cinética y tasa de conversión, tiene gran influencia sobre la termodinámica de reacciones heterogéneas ocurriendo en la interfase y en la nucleación y su crecimiento subsecuente cuando ocurren transiciones de fase. Las dimensiones de los nanomateriales pueden llegar a ofrecer mejores cualidades para la transferencia de calor, masa, y carga, como también acomodar algunos cambios dimensionales asociados con reacciones químicas y transiciones de fase.

Algunas aplicaciones de los nanomateriales son el uso de materiales inorgánicos nanoestructurados para celdas fotovoltaicas, electrodos nanoestructurados para baterías de litio, nanomateriales para supercapacitores, y nanocompuestos para almacenamiento de hidrogeno[10].

II.1.3.3. Nanosensores

Los nanomateriales son una gran opción para ser usado como sensores químicos. Para lograr una sensibilidad alta, el material necesita tener una dispersión alta, debido a que los átomos superficiales son los que interaccionan con el medio, mientras que los átomos interiores no sufren ningún cambio, eso implica que mientras sea mayor la relación de átomos superficiales, mayor será el cambio relativo de la propiedad física medida en el material.

II.2. Cristal fotónico

Los cristales fotónicos son “materiales con patrones de composición que tienen una periodicidad en su constante dieléctrica”. En un cristal fotónico, la estructura misma formada por distintos medios físicos de índice refractivo periódico genera efectos similares debido a la difracción de Bragg generando interferencia constructiva y destructiva, ocasionando lo que se conoce como una “banda prohibida fotónica” (photonic bandgap); un intervalo de frecuencias en el cual no es posible la propagación de luz dentro del cristal sin importar su dirección, haciendo que se puedan generar efectos ópticos haciendo uso de esta propiedad, como la separación de haces de luz de la manera que es mostrada en la figura 4. La característica más prominente de este tipo de materiales es la presencia de iridiscencia como resultado de la difracción. Este tipo de materiales, propuestos inicialmente por Yablonovitch y John [11], [12], cuyo comportamiento podría considerarse análogo al que ocurre con los electrones en los materiales semiconductores,

los cuales tienen una brecha energética (en inglés llamado bandgap) en la cual se tiene prohibido que exista un electrón en ese estado energético, medida como la diferencia entre la banda de conducción y de valencia.

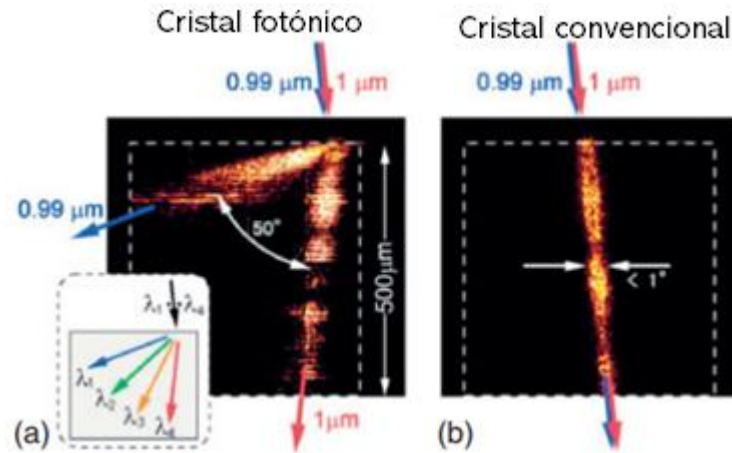


Figura 4. Comparación de la refracción de haces de luz de similar longitud de onda en un cristal fotónico y en uno convencional [13].

Los cristales fotónicos se pueden clasificar por la dirección de su periodicidad, como se ve en la figura 55, existiendo el unidimensional, cuya periodicidad es en un solo eje, bidimensional, y tridimensional de la misma manera[14]. Los parámetros característicos de un cristal fotónico son la estructura cristalina, topología, contraste de índices de refracción y factor de llenado[15].

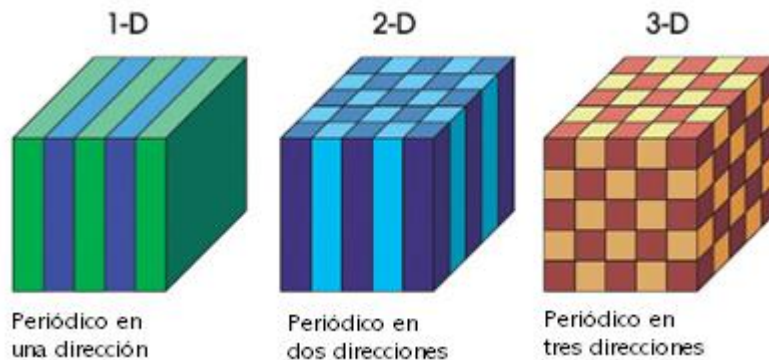


Figura 5. Ejemplos de cristales fotónico uni-, bi-, y tridimensionales. Cada color representa un material con distinto constante dieléctrica [14].

II.2.1. Ópalo

Los ópalos nobles, descritos por J.V. Sanders (1964), es una forma de sílice que exhibe colores intensos que cambian en longitud de onda mientras se le vea a la gema desde distintos

ángulos. Este comportamiento es causado por la difracción debida a la estructura tridimensional por el empaque regular de partículas de sílice esféricas de entre 150-400 nm de diámetro[16], [17]. Los huecos son regularmente arreglados, con un parámetro de red conveniente, el arreglo completo actúa como una rejilla de difracción tridimensional, cuyos rayos difractados monocromáticos concuerdan con los vistos en los ópalos[17], como se ve en la figura 6.

El rango de colores que puede ser visto en un cierto espécimen de ópalo depende de dos factores: el tamaño de las esferas, que determinan el parámetro de red y, con ello, la longitud de onda máxima que puede aparecer; y segundo el rango de colores que serán limitados por la refracción en la superficie. La longitud de onda más larga que puede ser difractada por un arreglo cúbico centrado en las caras (λ_{max}) es un haz que puede ser difractado de nuevo por el plano (111), eso es el ángulo de Bragg θ , es $\pi/2$ y el $\sin \theta = 1$. Esta longitud de onda máxima está relacionada al diámetro de la esfera (d) y el índice de refracción ($\mu = 1.45$ para sílice amorfa) por:

$$\lambda_{max} = 2\mu a_0 / \sqrt{3} = 2.37d \quad (\text{Ec. 1})$$

para el arreglo cúbico centrado en las caras, cuando $a_0 = d\sqrt{2}$.

Para la superficie plana, la refracción en la interfase restringe el rango de colores, así que la longitud de onda mínima (λ_{min}) que puede escapar después de ser difractada es:

$$\lambda_{min} = \lambda_{max} \sqrt{1 - 1/\mu^2} = 0.72\lambda_{max} \quad (\text{Ec. 2})$$

Entonces, para un ópalo que puede mostrar rojo ($\lambda_{max} = 700 \text{ nm}$), la longitud de onda más corta que puede ser vista desde él es el verde ($\lambda_{min} = 500 \text{ nm}$) si tiene una superficie plana[17].

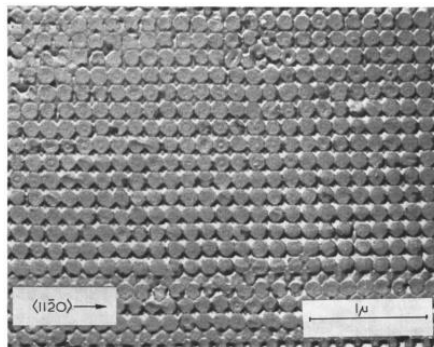


Figura 6. Micrografía electrónica de réplica de superficie fracturada de ópalo (x 30,000) [16].

II.2.2. Ópalo inverso

Como el nombre de inverso indica y cuyo proceso de formación es apreciable en la figura 7, la estructura se basa en una plantilla de esferas uniformes coloidales arregladas en formas cristalinas que se asemejen a ópalos naturales la cual, al infiltrar un líquido que se solidificara, se remueve y queda como resultado un esqueleto de la estructura inicial[18]. Si la escala de la estructura está en el rango de las ondas ópticas, existen distintas aplicaciones en el campo de la comunicación óptica, fotocatalisis, circuitos integrados de vanguardia, pigmentos, camuflaje y sensores. La naturaleza de la estructura puede tener aplicaciones de transporte a través de las fases: moléculas huésped en la fase de poros y de iones o electrones en la fase sólida. Estas propiedades son útiles en celdas de combustibles, microreactores, celdas electroquímicas, catálisis, y separaciones. El espacio poroso provee suficiente lugar para que se pueda diseñar complejidad estructural en el material por medio de funcionalización de las paredes con grupos moleculares, cúmulos, polímeros, y nanopartículas[19].

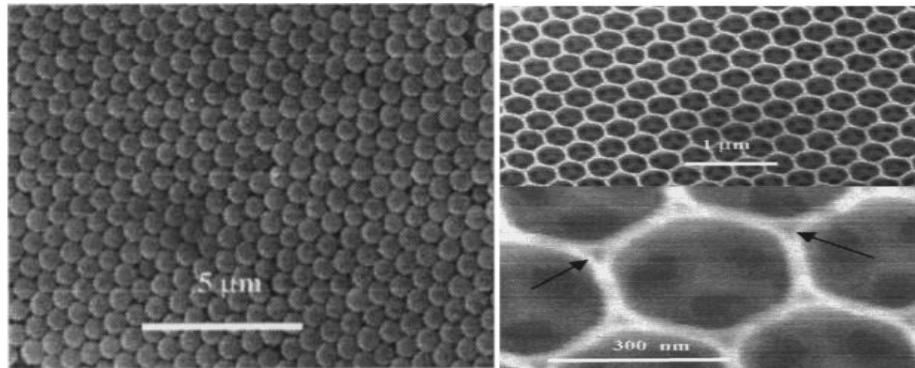


Figura 7. Comparación entre estructura de ópalo artificial y la estructura de ópalo inverso, respectivamente [19].

En la figura 8 se ve un procedimiento para realizar este tipo de estructura se utilizan esferas, ya sea de sílice o polímero, para generar por medio de una solución coloidal para formar la plantilla opalina. Para preparar la estructura porosa periódica, se debe realizar una infiltración entre los huecos de las esferas de algún fluido que pueda penetrar los espacios intersticiales y se pueda convertir en sólido. Tras el cambio de fase del líquido infiltrado, se debe remover la plantilla esférica, ya sea por medio de ataque químico para la plantilla de sílice o algún solvente para las esferas poliméricas o, más frecuentemente, por calcinación o pirólisis[19].

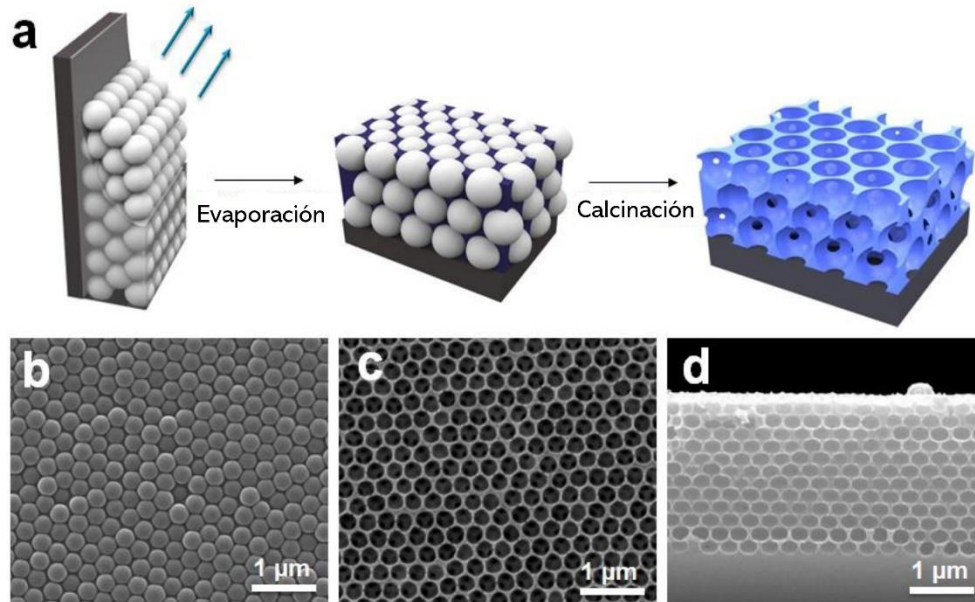


Figura 8. Método para preparar una estructura de ópalo inverso por el medio de infiltración[20].

II.3. TiO_2

El dióxido de titanio es un material bien investigado y conocido debido a la estabilidad de su estructura química, biocompatibilidad, y propiedades físicas, ópticas, y eléctricas. Este compuesto es utilizado en catálisis heterogénea; como fotocatalizador, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica; como sensor de gases; como pigmento blanco; como recubrimiento protector contra corrosión u óptico; en cerámicos; en dispositivos electrónicos como varistores; implantes de huesos; aplicaciones ambientales como remover contaminantes del agua y aire, descomposición de compuestos orgánicos, etc. [21], [22]

Existen tres fases minerales del dióxido de titanio: anatasa, rutilo y brookita, como se ve en la figura 9. El tipo anatasa tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal ($a = b = 3.782 \text{ \AA}, c = 9.502 \text{ \AA}$) y es usado principalmente como un fotocatalizador bajo irradiación UV. El tipo rutilo también tiene estructura cristalina tetragonal ($a = b = 4.854 \text{ \AA}, c = 2.953 \text{ \AA}$) y es principalmente usado como pigmento blanco en la pintura. El tipo brookita tiene una estructura cristalina de forma ortorrómbica ($a = 5.436 \text{ \AA}, b = 9.166 \text{ \AA}, c = 5.135 \text{ \AA}$) [23].

El dióxido de titanio es un semiconductor, con un bandgap que es de 3.2 eV y esta brecha solo puede utilizar luz con una longitud de onda menor a 400 nm, y, por ende, solo la luz UV es apropiada debido a que su rango de longitud de ondas es de 200-400 nm.

Entre los tres tipos de fases polimórficas (anatasa, rutilo, y brookita), la anatasa fue encontrada el mejor fotocatalizador debido a que tiene una afinidad de adsorción más alta hacia compuestos orgánicos y menor tasa de recombinación de electrones y huecos en comparación a las otras fases del dióxido de titanio. Las propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo de TiO_2 se pueden ver en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del TiO_2 [23].

Forma cristalina	Anatasa	Rutilo
Densidad (g/cm^3)	3.87	4.24
Dureza (Escala de Mohs)	5-6	6-7
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Calor específico ($\text{Cal } ^\circ\text{C}^{-1}\text{g}^{-1}$)	0.177	0.17
Constante dieléctrica (RT)	48	114

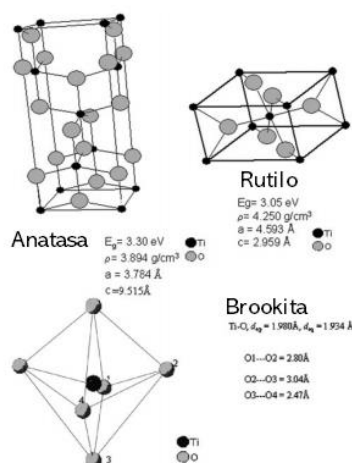


Figura 9. Diferentes formas de TiO_2 [21].

II.3.1. Fotocatálisis

Fotocatálisis es un tipo de reacción, inducida por un fotón, la cual es acelerada por la existencia de un catalizador. Este tipo de reacciones necesitan la absorción de un fotón con la energía suficiente para ser igual o mayor que la brecha energética (bandgap) del catalizador. La absorción de la luz ultravioleta (UV) permite que un electrón se mueva desde la banda de valencia del catalizador semiconductor a la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia, así ocurriendo la separación de cargas[21]. Esta separación de carga permite que el electrón en la banda de conducción reduzca un agente reactivo, mientras que el hueco en la banda

de valencia oxide otro agente. Este tipo de reacciones han tenido gran aplicación en múltiples áreas relacionadas con el cuidado ambiental y la energía, como se ve en la figura 10, por medio del uso del dióxido de titanio.

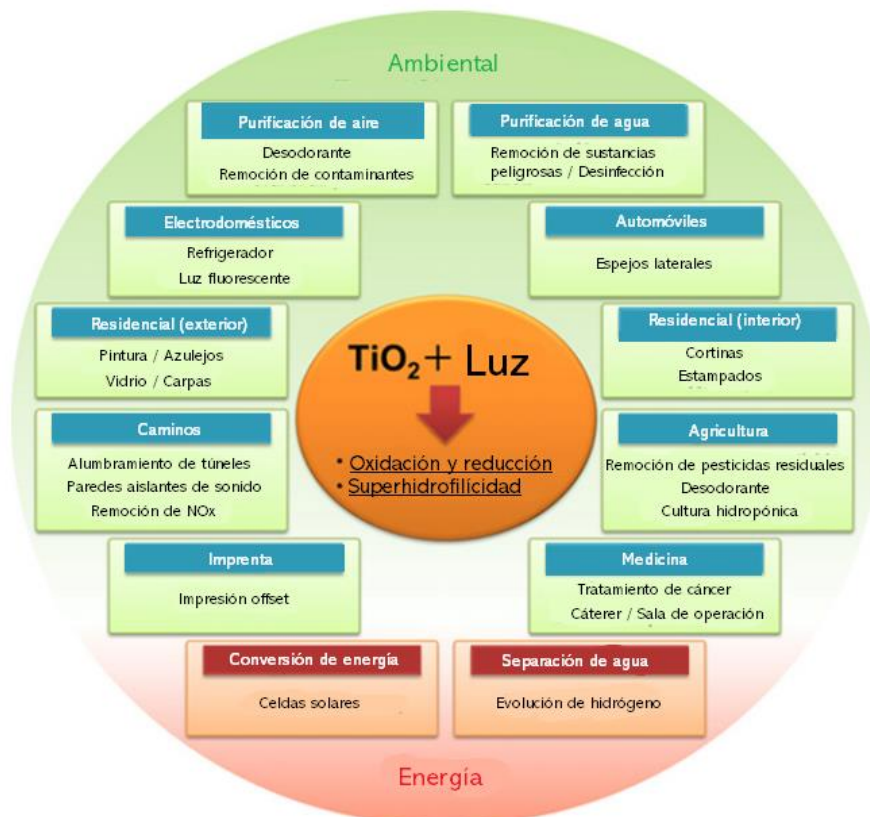


Figura 10. Aplicaciones de la fotocatalisis con TiO₂ [24].

El mecanismo por el cual se logra este efecto se aprecia en las figuras 11 a 15. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ excede la energía de la brecha energética del TiO₂ (>3.2 eV), un electrón es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco (h^+). Una porción de este par fotoexcitado de electrón-hueco se difunde a la superficie catalítica y toma parte en la reacción química con el donador adsorbido (D) o moléculas receptoras (A). Los huecos pueden oxidar moléculas donadoras, mientras que los electrones en la banda de conducción pueden reducir moléculas receptoras.

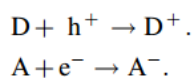


Figura 11. Reacción de oxidación y reducción con un par electrón-hueco [23].

Una característica del TiO₂ es el fuerte poder oxidativo de sus huecos. Pueden reaccionar en un paso de oxidación con un electrón con agua para producir radicales hidroxilos (OH) altamente reactivos. Los huecos y radicales hidroxilos son oxidantes muy poderosos, que pueden ser utilizados para oxidar la mayoría de los contaminantes orgánicos, cuyo poder oxidativo solo lo supera el fluor[25].

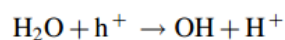


Figura 12. Reacción de oxidación y reducción con un par electrón-hueco [23].

En general, el oxígeno del aire actúa como una molécula receptora de electrones al formar el ion superóxido.

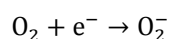


Figura 13. Formación del ion superóxido [23].

Los iones superóxido son partículas altamente reactivas, capaces de oxidar materiales orgánicos.

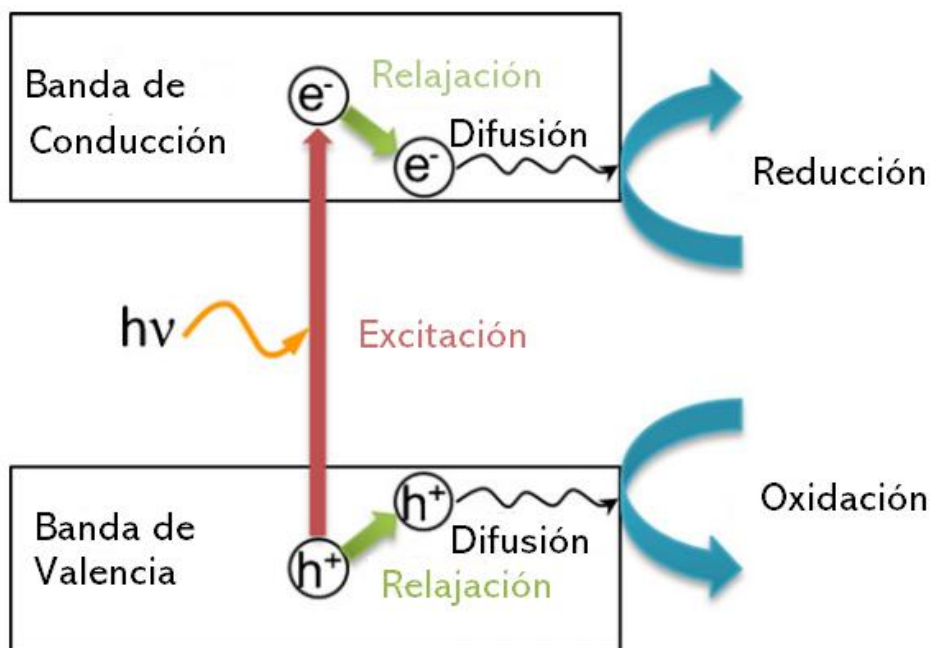


Figura 14. Ilustración esquemática de la formación de portadores de carga fotogenerados (hueco y electrón) con la absorción de luz ultravioleta (UV) [24].

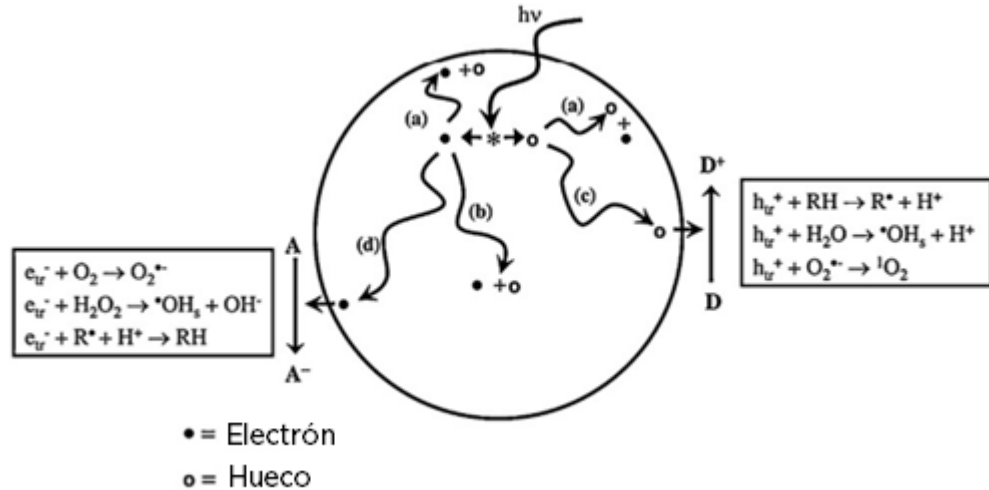


Figura 15. Proceso fotocatalítico de las partículas de TiO₂ tras excitación UV [24].

II.4. Sol-Gel

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Estas partículas sólidas son más densas que el líquido que las envuelve y lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas de dispersión sean mayores que la de gravedad[26]. Un gel es una red sólida tridimensional interconectada y es transparente debido a su tamaño menor de partículas. La gelación es un proceso en el cual un sol o una solución se transforma en un gel y la continuidad de la estructura sólida le da al gel elasticidad. Estas partículas sólidas presentes en el gel pueden ser amorfas, sólidos cristalinos, o macromoléculas. Cuando la red sólida está hecha de partículas sol coloidales, el gel es conocido como coloidal, y cuando la red sólida está hecha de unidades químicas subcoloidales, entonces el gel es polimérico. La diferencia principal entre los geles coloidales y poliméricos es que en el primero la transición sol-gel es causada por efectos fisicoquímicos y en el último por enlaces químicos, en contraste a una reacción químico como lo es la policondensación[23].

El proceso Sol-Gel consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador de preferencia[27]. Los precursores típicos son alcóxidos metálicos y cloruros metálicos; éstos formarán óxidos metálicos por medio de la conexión de los centros metálicos, ya sea por medio de puentes oxo (M-O-M) o hidróxo (M-OH-M), y generan

polímeros metal-oxi o metal-hidroxi en la solución. Entonces, el sol evoluciona a la formación de un sistema difásico con propiedades de gel conteniendo ambas fases, sólido y líquido, cuyas morfologías abarcan desde partículas discretas a redes continuas poliméricas[28].

Los pasos involucrados en el proceso sol-gel, apreciables en la figura 16, son los siguientes:

1. Preparación de solución homogénea del líquido precursor en un solvente orgánico miscible con agua/otros reactivos comunes.
2. Conversión de la solución homogénea en un sol, por medio de un tratamiento con un agente acorde a las propiedades que se deseen (se pueden ajustar tamaños de partícula, dopantes, etc).
3. Conversión del sol en gel por medio del método de autopolimerización y condensación.
4. Moldear el gel en la forma deseada[23].

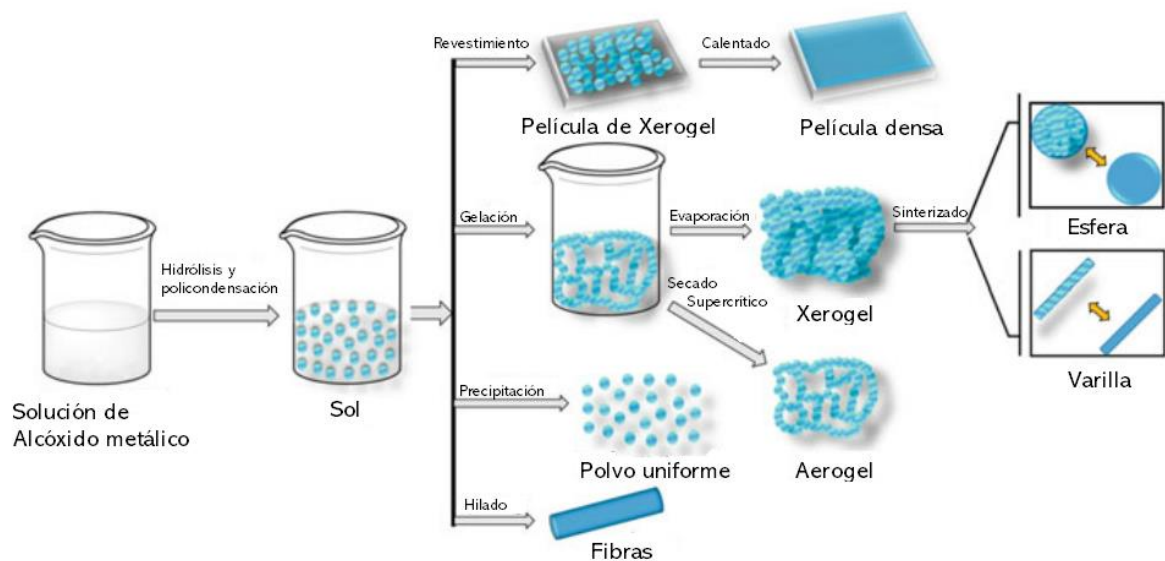
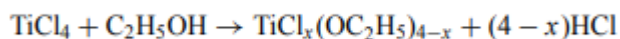


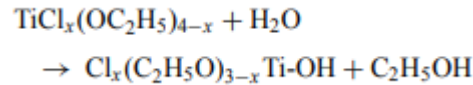
Figura 16. Representación esquemática del procesado por Sol-Gel [23].

Los pasos de reacción para la obtención de dióxido de titanio por medio de $TiCl_4$ y etanol fueron obtenidos por Zhu et al. (2000)[29] y se describen de la siguiente manera:

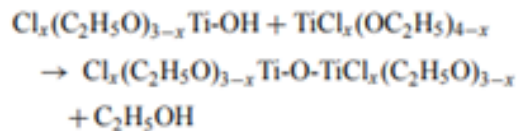
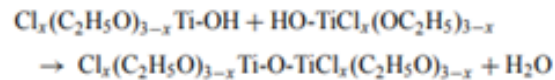
1. $TiCl_4$ reacciona con etanol para formar especies $TiCl_x(OC_2H_5)_{4-x}$, proceso que es rápido y casi completado después del proceso de mezclado.



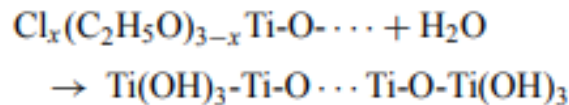
2. En el proceso de gelación, Ti-OEt, enlaces Ti-Cl en las especies $\text{TiCl}_x(\text{OH})_{4-x}$ absorben agua de la atmósfera para formar Ti-OH.



3. El enlace Ti-OH es polimerizado en -Ti-O-TiOH formando un polímero inorgánico.



4. Se hidrolizan las demás especies y quedan nada más enlaces -Ti-O-TiOH [29].



II.5. Aplicaciones de estructuras de ópalo inverso de TiO_2

La estructura porosa tridimensional nanométrica de ópalo inverso puede ayudar para distintas aplicaciones relacionadas con fotocatalisis y sistemas fotovoltaicos, como lo son por ejemplo la producción de hidrógeno fotocatalítica y las celdas solares sensibilizadas por colorante.

II.5.1. Producción de hidrógeno fotocatalítica

La descomposición de agua fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés) es un proceso químico de electrólisis de agua por medio de luz solar para generar hidrógeno. Las celdas PEC son típicamente diseñadas con un óxido de metal semiconductor que opera a ondas de luz particulares como fotoelectrodos y gases nobles como contraelectrodos. Para encontrar un sistema que balancee área superficial y encarcelamiento de luz debe ser crucial para maximizar la eficiencia en estos sistemas.

En un estudio de Kim et al. (2013)[30] la estructura de ópalo inverso de titanio con un dopado de nanopartículas de oro se probó contra nanopartículas de dióxido de titanio P-25 (Degussa), el cual es de uso común para su uso como electrodo en dispositivos fotovoltaicos en un arreglo observable en la figura 17. Este sistema en detalle procede en 3 pasos:

1. Fotones incidentes son absorbidos por las nanopartículas de oro, las cuales generan las cargas móviles.
2. Los electrones son transferidos de las nanopartículas de oro a la banda de conducción del dióxido de titanio.
3. Los electrones transferidos del dióxido de titanio al contra electrodo reducen iones hidrógeno, donde los huecos inducen la reacción de oxidación en la superficie del electrodo en funcionamiento.

Como resultado de este experimento se alcanzó una fotocorriente con esta estructura dopada 2.58 veces mayor que aquella con el fotoelectrodo convencional P-25, el cual es reconocido por su rendimiento[30].

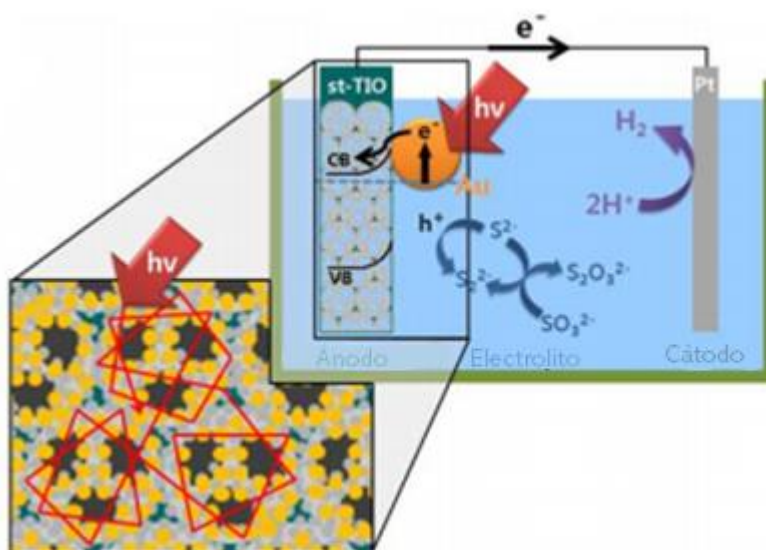


Figura 17. Representación del sistema de descomposición de agua con fotoelectrodo de ópalo inverso de dióxido de titanio dopado con nanopartículas de oro [30].

II.5.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs por sus siglas en inglés o celdas Grätzel) son un dispositivo fotovoltaico que convierte directamente la radiación solar en corriente eléctrica. El sistema consiste en lo siguiente:

1. Un ánodo transparente hecho de una hoja de vidrio tratada con una capa transparente de óxido conductor;
2. Una capa mesoporosa de óxido (típicamente dióxido de titanio) depositado en el ánodo para activar la conducción de electrones;
3. Una monocapa de colorante transmisor de carga enlazado covalentemente a la superficie de la capa de óxido mesoporosa para mejorar la absorción de luz;
4. Un electrolito conteniendo un mediador redox en un solvente orgánico que efectue la regeneración del colorante; y
5. Un cátodo hecho de una hoja de vidrio recubierto con un catalizador (típicamente, platino) para facilitar la recolección de electrones.

Cuando es expuesto a la luz solar, el colorante sensible excita un electrón, moviéndolo a la banda de conducción de la capa de óxido mesoporosa. Estos electrones generados se difunden hacia el ánodo y son utilizados en la carga externa antes de ser recolectados por un electrolito en la superficie del cátodo para completar el ciclo[31], como se ve en la figura 18.

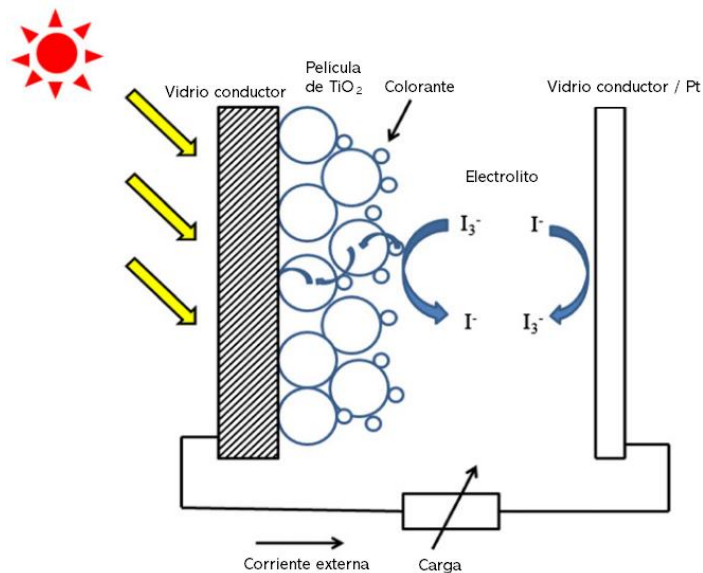


Figura 18. Representación esquemática del funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante [31].

Científicos de la universidad TU Delft en Holanda en 2003 utilizaron una estructura de ópalo inverso de dióxido de titanio con un colorante de rutenio para comprobar este efecto y notaron que al utilizar un láser de longitud de onda de 543.5 nm sobre un área de 1 mm la fotocorriente era mayor 10 veces en la parte ordenada en esta estructura a la parte no ordenada, aunque la celda tuvo una eficiencia deficiente del 0.6%, acreditada a efectos prácticos en vez de fundamentales[32]. En un estudio posterior realizado por Kwak et al. en 2009 [33] se diseñó un fotoelectrodo de ópalo inverso realizado con nanopartículas de dióxido de titanio con una capa de orgánico con una eficiencia de conversión de 3.47% bajo una iluminación de masa de aire de 1.5, eficiencia que es 5 veces mayor que foto electrodos previos basados en infiltración por sol-gel de dióxido de titanio. Shin et al. lograron alcanzar una eficiencia de 4.6% por medio de la formación de una bicapa de ópalo inverso de dióxido de titanio con un postratamiento con una solución precursora de TiO_2 , siendo una eficiencia 183% mayor a electrodos de ópalo inverso que no fueron tratados[34]. Aun así la eficiencia de los electrodos convencionales es de 10-11%[35], la estructura de ópalo inverso posee algunas posibles ventajas importantes:

1. Flexibilidad en el diseño óptico para mejorar la eficiencia de recolección de luz debido a la presencia de los macroporos ordenados.
2. Mejor transporte de iones e infiltración de la solución electrolítica, como por ejemplo en los electrolíticos poliméricos con altas viscosidades y pesos moleculares relativamente grandes.
3. Encaminar a los electrones por un camino organizado, pudiendo facilitar el transporte de carga y, por lo tanto, mejorar la eficiencia de recolección de los electrodos de contacto[34].

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. Materiales

Para la síntesis de estructuras de ópalo inverso se utilizaron los siguientes materiales:

1. Tetracloruro de Titanio (TiCl_4) al 99%, marca Sigma-Aldrich.
2. Etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), marca Sigma-Aldrich.
3. Obleas de Silicio grado mecánico pulido en $\langle 101 \rangle$ marca University Wafer.
4. Suspensión Coloidal de Poliestireno (200nm) marca Spherotech en 5% v/v en agua.

III.2. Métodos

III.2.1. Autoensamblaje de ópalo coloidal de Poliestireno

El primer paso necesario es preparar la superficie sobre la cual implantaremos la estructura de ópalo que servirá como plantilla. Para ello se utilizó una oblea de silicio cortada con una pluma con punta diamante para obtener un área adecuada, como se observa en la figura 19.

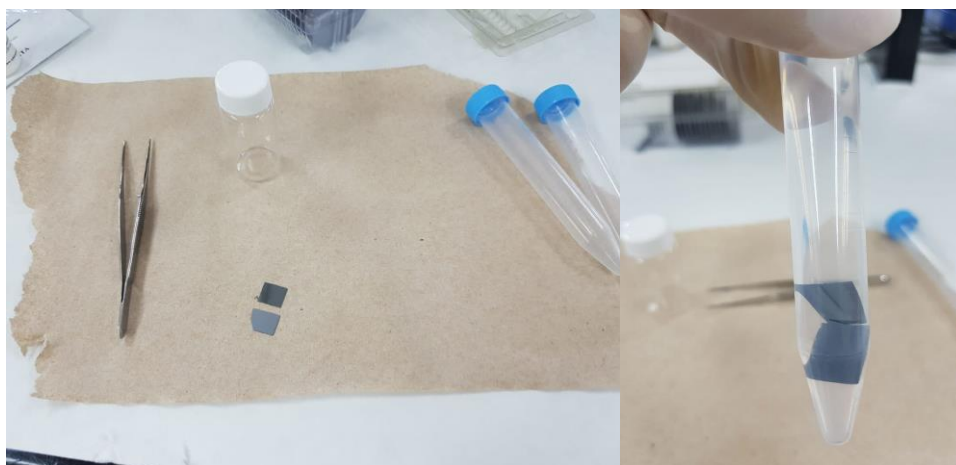


Figura 19. Preparado de cortes de obleas de silicio.

Tras realizar el corte, se necesita tratar la superficie para eliminar asperezas y contaminaciones, por lo que se sometió a un ataque químico con acetona y un baño ultrasónico por 10 minutos dentro de un tubo Falcon, ajustada al borde del sonicador como se ve en la figura 20. Este procedimiento se repitió con otro baño en acetona para tener una segunda etapa de limpieza superficial.



Figura 20. Tratamiento superficial del sustrato.

Acto seguido de remover la pieza de silicio de la etapa de limpieza para dejar que se seque, se prepara una solución coloidal de esferas de poliestireno de 200 nm de diámetro al 0.2% en volumen, utilizando la solución comercial (que está al 5%), la cual se deja ultrasonificar por 20 minutos, de la misma manera previa como se aprecia en la figura 21.



Figura 21. Preparación de la solución coloidal de nanopartículas que formarán el ópalo.

Finalmente, se introdujo el sustrato de silicio de manera vertical, es decir de manera paralela a las paredes, en la solución nanoparticulada blanca que se ve en la figura 22 y esperar a que el nivel del líquido disminuyera a niveles mínimos. Para esto fue necesario el uso de un pedazo de portaobjeto sobre la cual reposara el corte de silicio para evitar que resbalara hacia abajo.

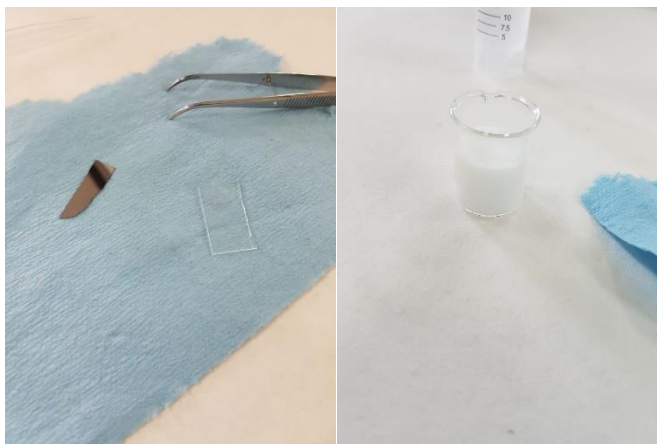


Figura 22. Sustrato limpio y vidrio cortado como soporte; matraz con solución nanoparticulada usado para la evaporación.

Después se retiró el sustrato de silicio con resultado visible en la figura 23 con la iridiscencia generada por la estructura de ópalo y se calentó a 70°C por 5 minutos por la parte trasera del sustrato para aumentar sus propiedades de estabilidad térmica y mecánica.



Figura 23. Sustrato de silicio con estructura de ópalo sobre su estructura.

III.2.2. Síntesis por Sol-Gel de TiO_2

Para la síntesis del sol es necesario preparar un baño de hielo debido a que la reacción que se genera con la interacción química de los reactivos genera una gran cantidad de calor. Se preparó una matriz de 10 ml de alcohol etílico grado reactivo que se introducirá en el baño frío, visible en la figura 24.



Figura 24. Preparación del baño frío con agitación.

Tras insertar el agitador en el tubo de vidrio, se añade 1 ml de TiCl_4 con una pipeta Pasteur de vidrio lentamente a la solución, siempre con los extractores encendidos y con mascarilla y guantes debido a la gran cantidad de gases generados con la formación de HCl . Se cierra el contenedor y se deja en agitación por 10 minutos. Como resultado de la reacción de Sol-Gel se obtiene TiO_2 en forma de una solución amarillenta turbia que se ve en la figura 25, la cual se resguarda en frío para su posterior uso.

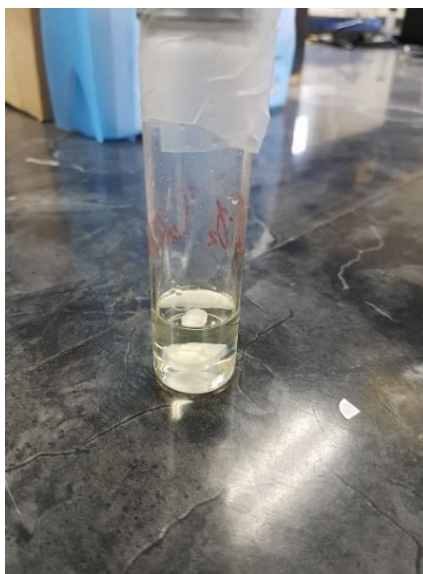


Figura 25. Solución resultante de TiO_2 .

III.2.3. Síntesis de Ópalo inverso de TiO_2 por infiltración

Utilizando el dióxido de titanio obtenido con el paso anterior, se goteó éste en su forma líquida con una pipeta de vidrio sobre la superficie del ópalo para lograr una infiltración de TiO_2 en los sitios intersticiales de la estructura del ópalo. Se deja secar un día entero para que se solidifique el dióxido de titanio y se prepare la muestra para el tratamiento térmico. Se calentó la muestra en un horno tubular en una atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 550°C , temperatura en la cual se mantuvo durante 60 minutos y después se deja enfriar a temperatura ambiente sin ningún control. Tras retirar la muestra del horno, la muestra debe de tener una estructura de ópalo inverso con las esferas de poliestireno evaporadas y la fase anatasa de dióxido de titanio sólida, con polvo blanquizo acercándose a tornasol como se aprecia en la figura 26; lista para su caracterización.

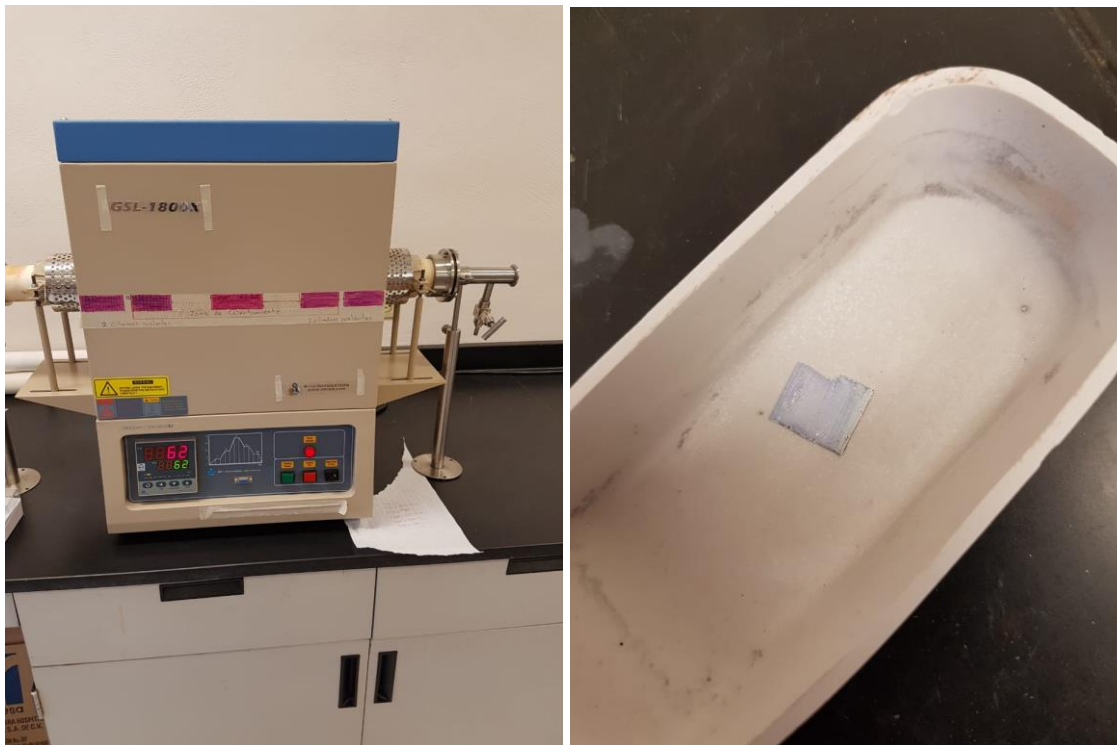


Figura 26. Tratamiento térmico de la superficie con estructura de ópalo para formar el ópalo inverso.

III.2.4. Caracterización

III.2.4.1. SEM

Esta técnica utiliza un haz de electrones enfocados sobre una superficie para crear una imagen con las señales producidas por a las interacciones electrón-muestra, siendo los electrones secundarios (generado contraste topográfico) y retrodispersados (generando contraste elemental) los más comúnmente usados para ello.

Los electrones, producidos por un cañón de electrones en la parte superior de la columna (la cual generalmente es a vacío), son acelerados y pasan a través de una combinación de lentes y aperturas para producir un haz enfocado de electrones que golpea la superficie de la muestra que está situada en el porta muestras, visualizado en la figura 27.

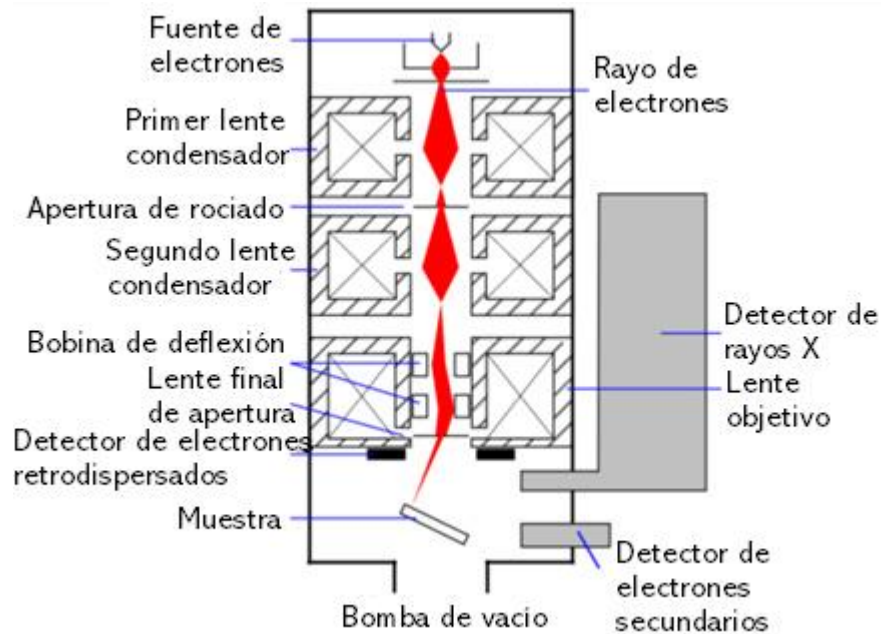


Figura 27. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.

La dirección y posición del haz de electrones es controlada por bobinas de barrido situada arriba del lente objetivo, lo cual permite mover el haz alrededor de la muestra y obtener las señales necesarias para su caracterización.

Las pruebas se llevaron a cabo en los laboratorios de Física de la Unidad Regional Centro de la Universidad de Sonora, en el equipo JEOL JSM-7800F.

III.2.4.2. EDS

Generalmente acoplado a un SEM, un Detector de Energía Dispersiva (EDS) aprovecha los rayos X generados por las interacciones de un haz de electrones con la muestra para detectar dentro del espectro energético los elementos característicos de sus rayos X y, con ello, determinar la composición química de los materiales.

Los sistemas EDS incluyen un detector sensible de rayos X, un contenedor de nitrógeno líquido para enfriamiento, y un software para recolectar y analizar el espectro energético.

El detector, montado al final de un largo brazo en la recámara de la muestra, contiene un cristal que absorbe la energía de los rayos X por ionización, cediendo electrones libres en el cristal que se convierte en conductivo y produce una corriente de polarización. La absorción del rayo X entonces convierte la energía de rayos X en voltajes eléctricos de tamaño proporcional; los pulsos eléctricos corresponden a los rayos X característicos del elemento, generando un espectro como aquel observable en la figura 28. Las pruebas se llevaron a cabo en los laboratorios de Física de la Unidad Regional Centro de la Universidad de Sonora, en el equipo Bruker acoplado al SEM JEOL JSM-7800F.

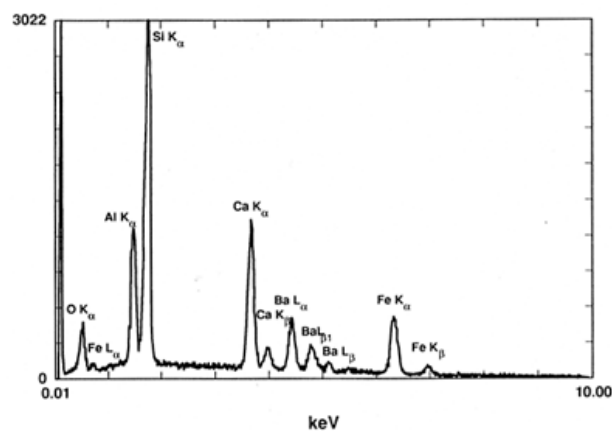


Figura 28. Espectro generado por EDS, mostrando algunos rayos X característicos de algunos elementos.

III.2.4.3. SAXS

La Espectroscopia de Rayos X por Ángulo Rasante (SAXS) es una técnica analítica que mide las intensidades de rayos X dispersados en una muestra como función del ángulo de dispersión. Las mediciones se realizan en ángulos muy pequeños, generalmente, en el rango de 0,1 a 5 grados.

A partir de la ley de Bragg, se entiende que, con la disminución del ángulo de dispersión, se analizan características estructurales cada vez más grandes. Se observa una señal de SAXS cuando un material contiene características estructurales en la escala de longitud de nanómetros, generalmente, en el rango de entre 1 y 100 nm.

Este rango angular contiene información sobre la forma y el tamaño de las macromoléculas, distancias características de materiales parcialmente ordenados, tamaños de poro, y otros datos. SAXS es capaz de entregar información estructural de macromoléculas de entre 5 y 25 nanómetros, y de distancias de repetición en sistemas parcialmente ordenados de hasta 150 nm. El funcionamiento de este equipo se ve en la figura 29. Las pruebas se llevaron a cabo en los laboratorios de Física de la Unidad Regional Centro de la Universidad de Sonora, en el equipo SAXSpace de Anton Paar.

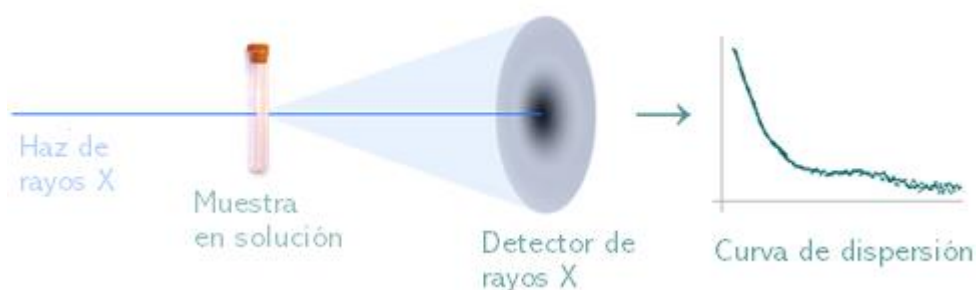


Figura 29. Representación esquemática del funcionamiento del SAXS.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV.1. SEM

IV.1.1. Ópalo de Poliestireno

Se nota en la figura 30 la formación de la estructura ordenada de ópalo sobre la superficie con esferas de poliestireno de 200 nm de diámetro, encontrándose ciertas fallas en la estructura debido a ocurrencias naturales y falta de control de los métodos para mejorar la eficiencia del arreglo. A x 5,000 se nota la existencia de cúmulos formados verticalmente, además de que se ven la existencia de grietas de manera similar a los granos formados en la nucleación de la estructura de ópalo subyacente.

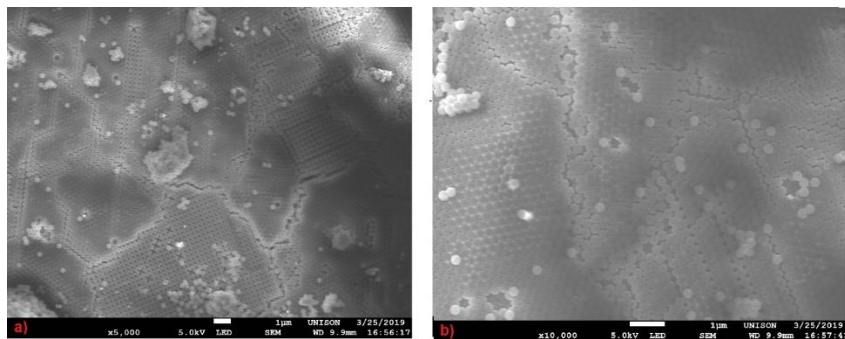


Figura 30. Imágenes de SEM de la estructura de Ópalo de Poliestireno a: a) x5,000 y b) x10,000.

En la figura 31 se notan los arreglos hexagonales y triangulares característicos de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (o FCC) en inglés, el cual es uno de los arreglos con mayor efectividad en la naturaleza. A x50,000 se nota que los espacios no son perfectos a aquellos esperados en este tipo de estructura, espacios donde se van a formar mayores ineficiencias de uso del TiO_2 , como el defecto lineal que corre desde la parte superior central hacia la inferior derecha, o el defecto puntual formado en el hexágono sin su parte central que nos muestra el arreglo inferior concuerda con la estructura que estamos proponiendo.

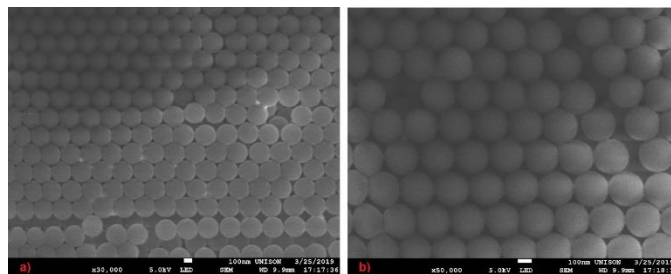


Figura 31. Imágenes de SEM de la estructura de Ópalo de Poliestireno a: a) x30,000 y b) x50,000.

IV.1.2. Ópalo inverso de TiO₂

En la figura 32 se observa la presencia de la estructura esperada con los huecos de las estructuras siendo lo que eran las esferas de poliestireno que fueron sacrificadas por medio del tratamiento térmico. Existe sobre la estructura secciones que están planas, como la que se ve en la esquina inferior izquierda de la imagen a), fungiendo como tapas a la estructura de ópalo inverso que se ve debajo de ellas, además de que se ve que se hay una gran eficiencia de conversión de esferas a ópalo inverso. Se nota que tiene rompimientos y defectos puntuales en la estructura a las resoluciones con mayor aumento, sin embargo, éstos no hacen más que comprobar el modelo teórico planteado de barridos diferenciales circulares a distintos ángulos que se puede apreciar claramente debido al ángulo de curvatura con el que fue tomada la imagen a la escala de x100,000.

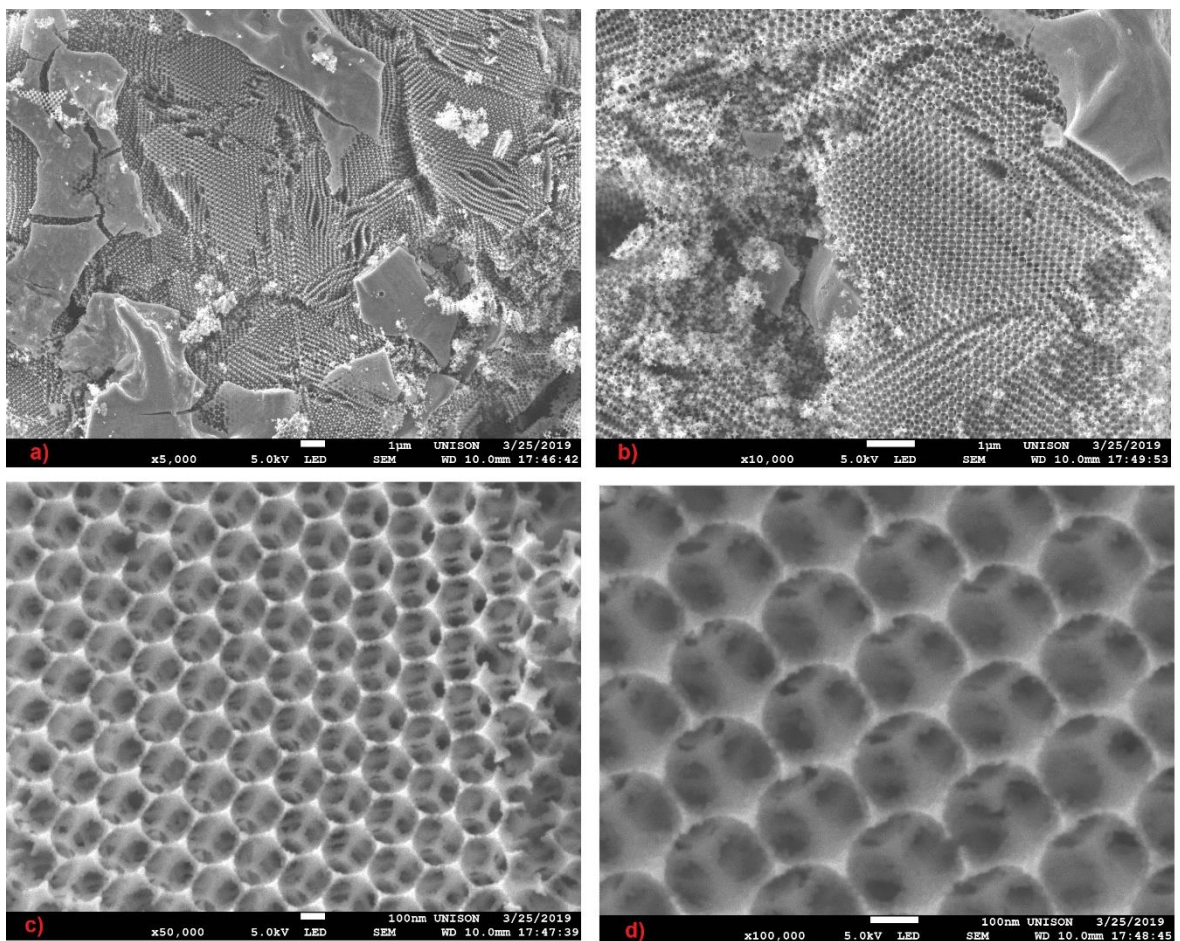


Figura 32. Imágenes de SEM de estructura de Ópalo Inverso de TiO₂ a: a) x5,000; b) x10,000; c) x50,000; d) x100,000.

IV.2. EDS

En el espectro obtenido por este análisis, visualizable en la figura 33, que muestra se observa que los elementos que forman la muestra son Ti, O, Ta, Na, e In. El análisis semicuantitativo de dispersión de energía demostró la composición química del material con el cual se formó el ópalo inverso, siendo éste mayormente titanio y oxígeno, como era de esperarse, además que hubo una contaminación de las muestras de metales como lo son Indio, Sodio, y Talio, que nunca se manejaron durante la experimentación, razón por la cual es natural asumir que ocurrió durante en el manejo de la muestra al momento de preparar la medición en SEM.

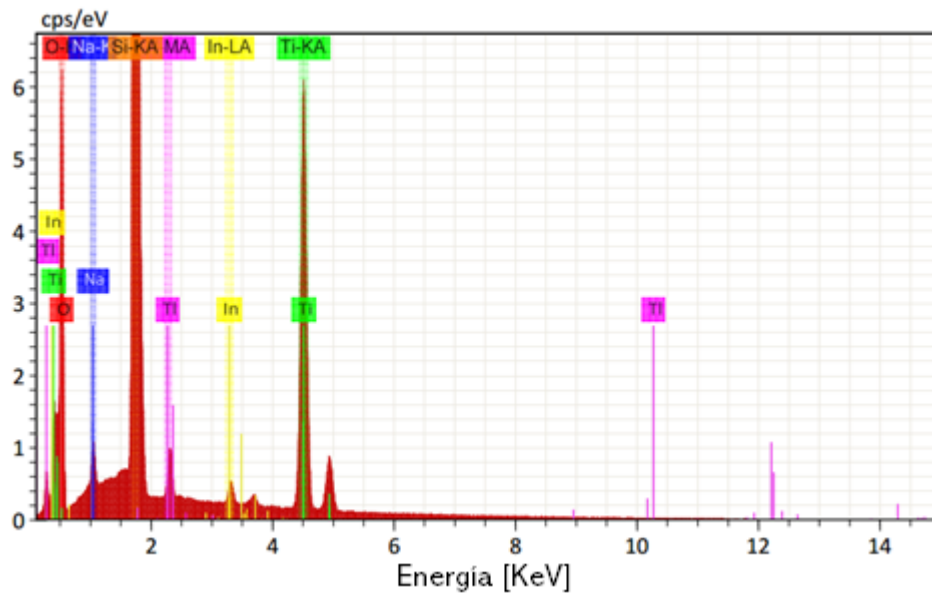


Figura 33. Espectro de dispersión de energía para la muestra de ópalo inverso.

Elemento	No. Atómico	Neto	Masa [%]	Masa norm. [%]	Atómico [%]	Error abs. [%] (1 sigma)	Error rel. [%] (1 sigma)
Oxígeno	8	67855	34.28	43.51	73.03	3.98	11.61
Titanio	22	155148	33.30	42.27	23.71	0.99	2.97
Talio	81	56317	8.55	10.85	1.43	0.33	3.92
Indio	49	9046	1.76	2.24	0.52	0.08	4.70
Sodio	11	8207	0.89	1.13	1.32	0.08	9.28
		Sum	78.77	100.00	100.00		

Figura 34. Tabla de resultados de porcentajes de masa de cada elemento en la muestra.

IV.3. SAXS

Para el análisis de los resultados de SAXS para determinar el área superficial específica, propiedad que indica la relación entre el área superficial total y la masa total, se utilizó la Ley de Porod, la cual establece que $I(q)$, la intensidad de la radiación X dispersada por un sistema cristalino ideal multifase no cristalino se aproxima a Sq^4 y “S” está linealmente relacionado al área superficial interfacial[36], siendo q el vector de onda medido.

$$\ln\{q^4 I(q)\} = \ln(Kp) + \sigma^2 q^2 \quad (\text{Ec.3})$$

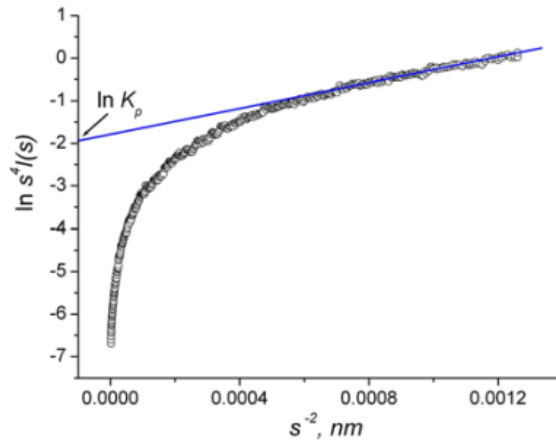


Figura 35. Representación gráfica de la definición de la ley de Porod [37].

La ecuación contiene dos parámetros: la constante de Porod, K_p , y σ , que es un parámetro de la forma. El parámetro que utilizaremos para determinar el área superficial es la constante de Porod, la cual obtendremos con la dependencia de la relación lineal extrapolada a $q = 0$ para permitirnos realizar el cálculo.

Al conocer la constante de Porod, K_p , la integral invariante de Porod, Q , puede ser calculada con la fórmula siguiente:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (\text{Ec.4})$$

Se utilizó el programa SasView 4.2.1 para analizar los datos obtenidos para la estructura de ópalo inverso de TiO_2 , el cual, al introducir la tabla de valores ya limpios y la constante de Porod encontrada utilizando la metodología anterior, nos permite encontrar el área superficial específica en volumen (m^2/m^3) del material y la fracción en volumen ϕ en un solo paso por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\varphi(1 - \varphi) = \frac{Q}{2\pi^2(\Delta\rho)^2} \equiv A \quad (\text{Ec.5})$$

$$S_v = \frac{2\pi\varphi(1-\varphi)K_p}{Q} \quad (\text{Ec.6})$$

La ecuación 5 permite obtener la fracción de volumen, φ , donde $\Delta\rho$ es el contraste de densidad de longitud de dispersión y Q^* la integral invariante de Porod; mientras que la Ecuación que permite obtener el área superficial, S_v , donde K_p es la constante de Porod. Se obtuvo una integral invariante de Porod de valor $0.0259 \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{Å}^3}$, y una fracción en volumen de 1.31×10^{-11} , valores que fueron utilizados posteriormente en el programa. Se obtuvo que la extrapolación lineal al origen de valores altos del vector de onda q^{-2} en la gráfica $\ln q^4 I(q)$ contra q^{-2} nos da un valor de $\ln K_p = -6.5$. Este valor nos da un valor de $K_p = 0.001509 \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{Å}^4}$.

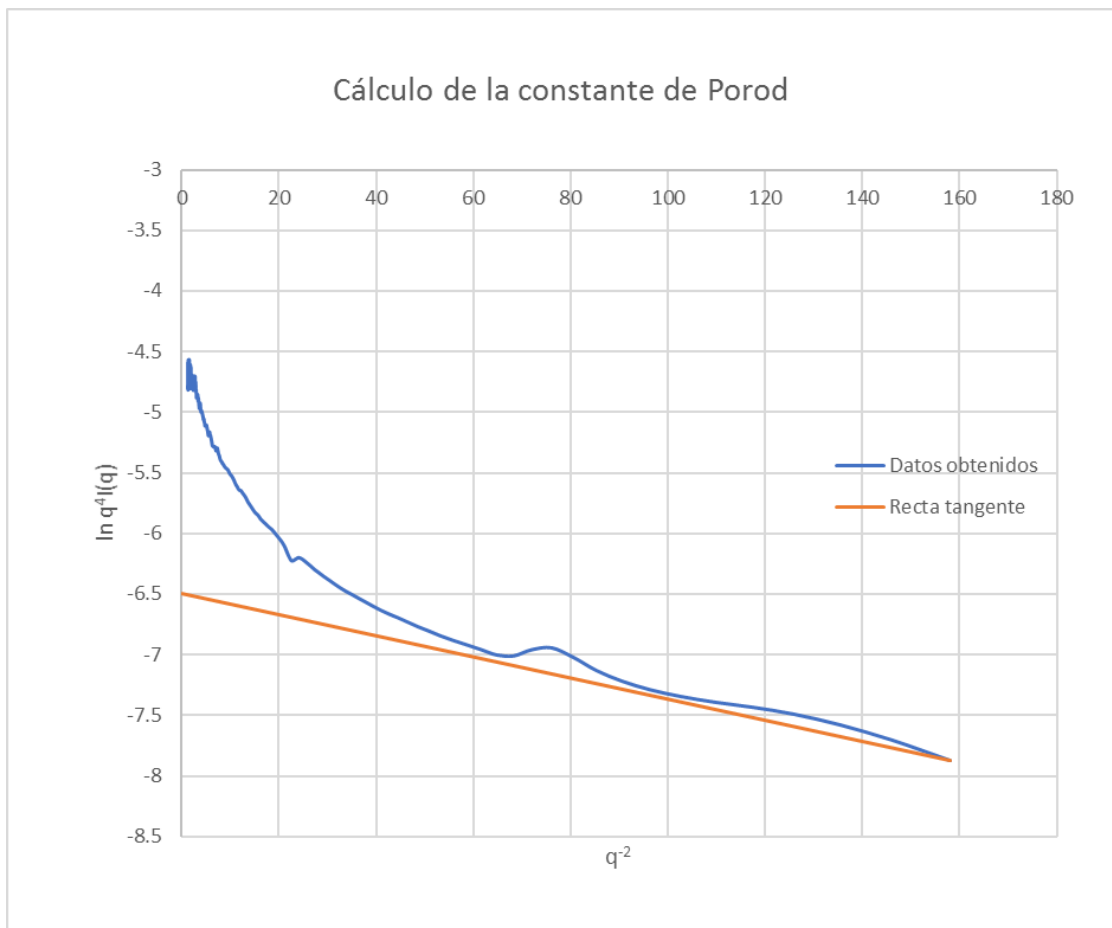


Figura 36. Cálculo de la constante de Porod por medio de la recta tangente.

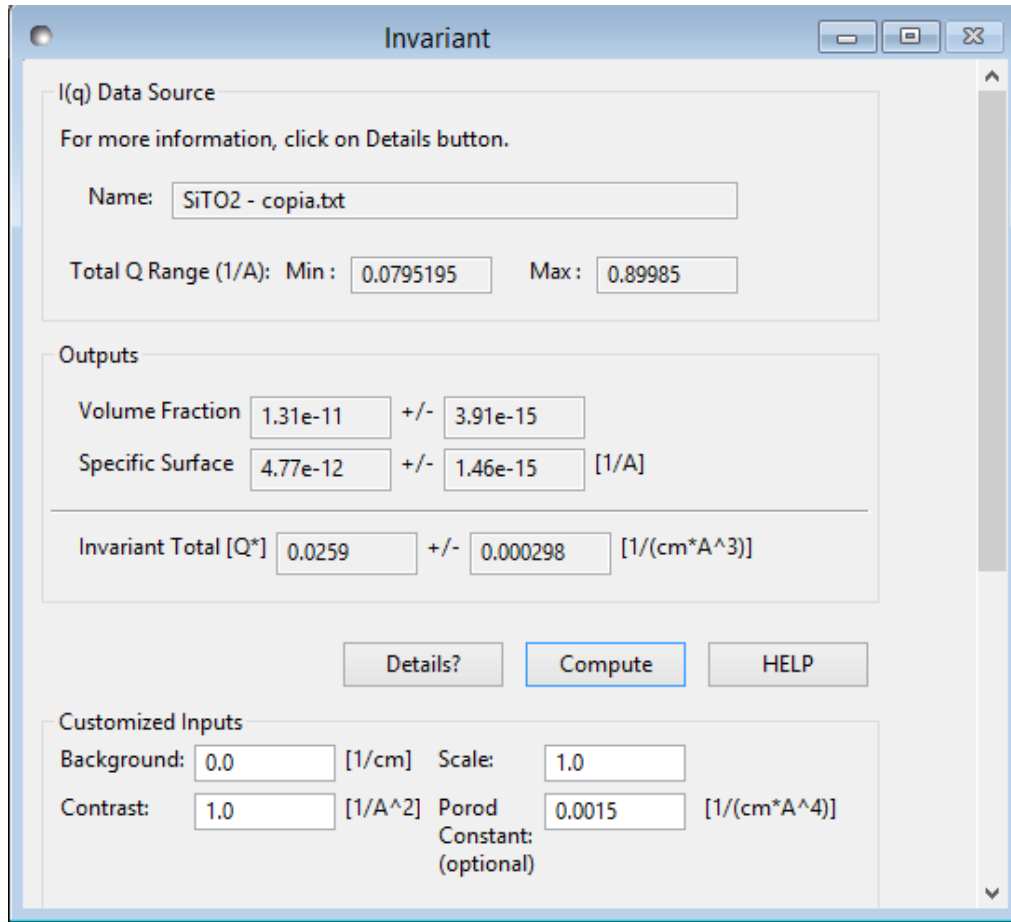


Figura 37. Cálculo por medio del uso del software SasView 4.2.1 del área específica volumétrica.

Al introducir este valor en el programa, nos da un área específica volumétrica de $4.77 \times 10^{-12} \frac{1}{A}$, dato que al convertirlo al S.I. (al multiplicarlo por 10^{10}) da como resultado $4.77 \times 10^{-2} \frac{m^2}{m^3}$.

Para convertirlo en área superficial específica utilizaremos el dato de la densidad del TiO_2 en su fase anatasa ($3,650 \text{ kg/m}^3$) y la fracción volumen de TiO_2 dada por el programa ($1.31 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^3$) en la siguiente ecuación:

$$A_{\text{especifica O.I. modelo}} = \frac{A_{\text{especifica vol}}}{\varphi \rho_{TiO_2}} = \frac{4.77 \times 10^{-2} \frac{m^2}{m^3}}{(1.31 \times 10^{-11} \frac{m^3_{TiO_2}}{m^3})(3,650 \frac{kg}{m^3_{TiO_2}})(1000 \frac{g}{kg})} = 997.5945 \frac{m^2}{g} \quad (\text{Ec.7})$$

Para calcular la eficiencia de este análisis, utilizamos el comportamiento teórico de los sitios intersticiales de esta estructura, de la cual podemos modelar geoméricamente el área de cada uno de estos huecos por medio de un análisis diferencial de las esferas con las que fueron

generados; análisis encontrado en el anexo y del cual proviene la siguiente ecuación para obtener el área superficial de los sitios intersticiales con respecto al volumen utilizado para generar la estructura en función del volumen:

$$A_{\text{vol O.I. teórico}} \approx 4.42547 \frac{1}{r} \quad (\text{Ec.8})$$

Utilizando el dato del radio, que fue comprobado por SEM, de 100 nm, obtenemos que para la celda unitaria FCC el área superficial de la estructura de ópalo inverso perfecta, generada con esferas de diámetro de 200 nm, desde un enfoque teórico es de 44,254,709.76 m²/m³ (442,547.09 cm²/cm³). Utilizando la densidad del TiO₂ en su forma anatasa (3.65 g/cm³), podemos calcular el área superficial específica en función de la masa, dando como resultado:

$$A_{\text{específica O.I. teórico}} = \frac{A_{\text{vol O.I. teórico}}}{\rho_{\text{TiO}_2}} = \frac{4.42547 \frac{1}{(100 \times 10^{-9} \text{m})}}{\left(3,650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}}\right)} = 12.1246 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \quad (\text{Ec.9})$$

Por último, podemos medir la eficiencia del arreglo teórico con el dado por el análisis matemático de SAXS por medio de una división sencilla:

$$\eta_{\text{Ópalo inverso}} = \frac{A_{\text{específica O.I. modelo}}}{A_{\text{específica O.I. teórico}}} * 100\% = \frac{997.5945 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}{12.1246 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}} * 100\% = 8,227.85494 \% \quad (\text{Ec.10})$$

Como es fácil de apreciar, este número indica que el área producida por el modelo de Porod no satisface de manera adecuada al planteamiento teórico y sobresa de manera inmensa lo esperado de una estructura de un tamaño de coloide relativamente grande en comparación a los datos de esferas de TiO₂ comercial que producen un área superficial específica de 55 m²/g con esferas de entre 20-40 nm de diámetro, factor que es inverso al área superficial específica y que es muchísimo menor a 200 nm.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1. Conclusiones

- Se logró crear una estructura de cristal fotónico tipo ópalo utilizando coloides de Poliestireno como plantilla y se logró caracterizar morfológicamente por medio de Microscopía Electrónica de Barrido.
- Se sintetizó TiO_2 por medio de la reacción Sol-Gel a base de alcohol y TiCl_4 y se obtuvo un espectro de EDS como caracterización donde se observó su presencia.
- Se obtuvo una estructura de ópalo inverso de TiO_2 por el método de infiltración de Sol de TiO_2 y sinterizado a 550°C y observada por medio de Microscopía Electrónica de Barrido.
- Se obtuvo una caracterización del área superficial específica de $997.5945 \text{ m}^2/\text{g}$ en la estructura de ópalo inverso de TiO_2 por medio de la Ley de Porod, dándonos un número inmenso en comparación al esperado teóricamente. Sin embargo, el encontrar una manera correcta de caracterizar esta propiedad por SAXS tiene ventaja inherentes sobre métodos como BET debido a la gran cantidad de muestra necesaria para el uso de esta, mientras que con SAXS es necesario una cantidad bastante razonable para estudios de nanoestructuras, haciendo poco práctica una caracterización adecuada, por lo que sigue siendo una opción importante que explorar en el futuro.

V.2. Recomendaciones

- Se recomienda realizar análisis de Difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina del TiO_2 obtenido.
- Se recomienda utilizar otro modelo para la caracterización del área superficial en SAXS que se ajuste mejor a las condiciones teóricas y prácticas.
- Se recomienda hacer experimentos de catálisis de degradación de orgánicos con este arreglo comparación con distintas estructuras para comparar eficiencias.

VI. ANEXOS

VI.1. Análisis de la estructura FCC

La estructura cúbica centrada en las caras tiene una celda unitaria con átomos en las esquinas de la estructura cubica con átomos con centro de las caras. Este arreglo es de los más eficientes en cuestión de empacamiento o de aprovechamiento de espacio que existen en la naturaleza con una eficiencia de 74% [38].

Se forma a partir de un arreglo en 3 capas como se ilustra en la figura 42: Una capa A de 3 átomos en forma de pirámide, una capa B de 7 átomos en forma de hexágono con una esfera en el centro en los huecos de la capa A, y una capa C con forma de pirámide de sentido inverso a la capa A.

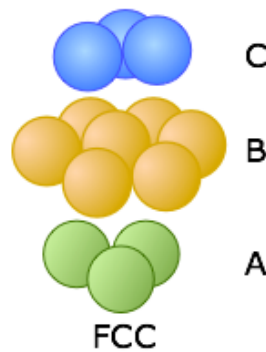


Figura 38. Estructura FCC [38].

Aunque tenga una capa hexagonal, este arreglo es una estructura cúbica; la visualización no se aprecia fácilmente debido a que está inclinada con respecto a las caras del cubo hasta que se hace un ligero ajuste como en la figura 43.

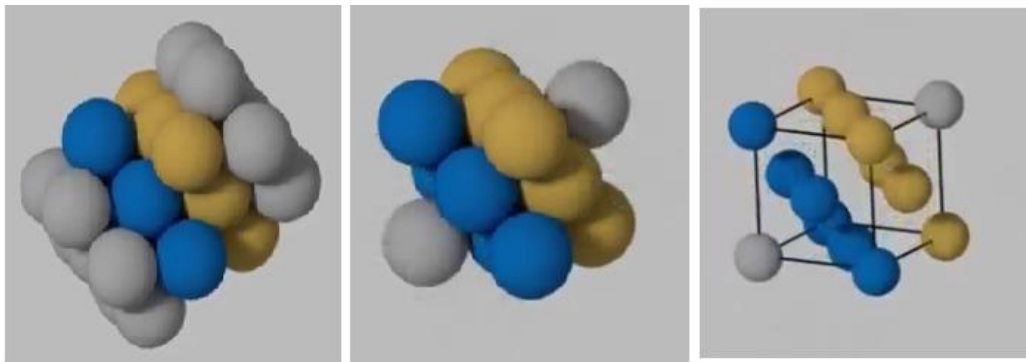


Figura 39. Perspectivas de la estructura FCC.

VI.2. Análisis geométrico del área de los sitios intersticiales de la estructura FCC

Debido a que el espacio intersticial es formado por la curvatura de la esfera, es apropiado considerar un área diferencial de la esfera en coordenadas esféricas, definido de la siguiente manera:

$$A = \iint (r \sin(\varphi) d\theta)(r d\varphi) = \iint r^2 \sin(\varphi) d\theta r d\varphi \quad (\text{Ec.11})$$

donde r es el radio de la esfera, ϕ es el ángulo formado contra el eje Z, y Θ es el ángulo formado alrededor del eje Z.

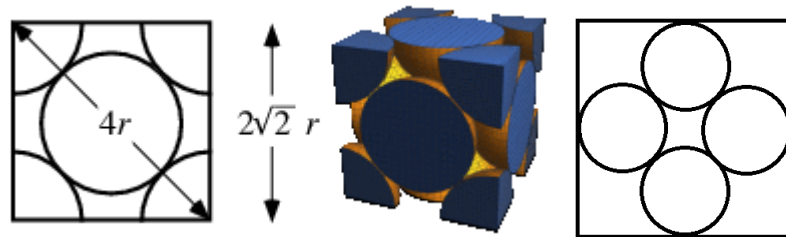


Figura 40. Corte transversales y representación 3D de la estructura FCC [39].

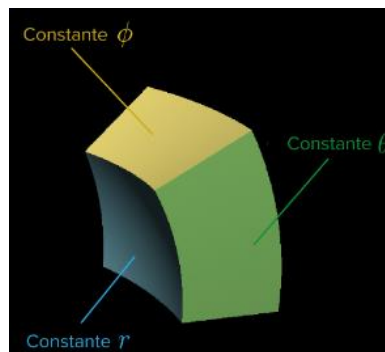


Figura 41. Volumen diferencial en coordenadas esféricas.

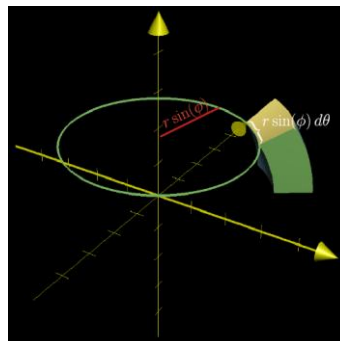


Figura 42. Explicación del diferencial de barrido de ángulo θ .

Al definir los límites de la integral doble nos queda el siguiente tratamiento matemático:

$$A = \int_0^\theta \int_0^\varphi r^2 \sin(\varphi) d\varphi d\theta \quad (\text{Ec.12})$$

$$A = r^2 \int_0^\theta \int_0^\varphi \sin(\varphi) d\varphi d\theta \quad (\text{Ec.13})$$

$$A = r^2 \int_0^\theta \left((-\cos(\varphi)) \Big|_0^\varphi \right) d\theta \quad (\text{Ec.14})$$

$$A = r^2 \int_0^\theta ((\cos(0) - \cos(\varphi)) d\theta \quad (\text{Ec.15})$$

$$A = r^2 \int_0^\theta ((\cos(0) - \cos(\varphi)) d\theta \quad (\text{Ec.16})$$

$$A = r^2 \int_0^\theta (1 - \cos(\varphi)) d\theta \quad (\text{Ec.17})$$

$$A = r^2 (1 - \cos(\varphi)) (\theta) \Big|_0^\theta \quad (\text{Ec.18})$$

$$A = r^2 (1 - \cos(\varphi)) (\theta - 0) \quad (\text{Ec.19})$$

$$A = r^2 \theta (1 - \cos(\varphi)) \quad (\text{Ec.20})$$

Para establecer las condiciones de frontera, se tomarán en cuenta 2 tipos de sólidos formados: uno formado por el hueco formado en el medio de las esferas centradas en las caras, conocido como sitio octaédrico, debido al octaedro formado por las esferas que lo rodean, y el otro formado por los espacios entre las esferas de los vértices y la central de cada cara, conocido como sitio tetraédrico, nombrado por la misma razón.

El área formada por el sitio tetraédrico está caracterizada por tener dos caras formadas por un barrido diferencial de 45° ($\pi/4$) en el ángulo θ y en el ángulo φ ; y dos cara formadas por un barrido diferencial de 90° ($\pi/2$) en el ángulo θ y de 45° ($\pi/4$) en el ángulo φ , resultando la ecuación para obtener el área superficial de este tipo de sitio intersticial:

$$A_{\text{sitio tetraédrico}} = 2(\pi/4 r^2 (1 - \cos(\pi/4))) + 2(\pi/2 r^2 (1 - \cos(\pi/4))) \quad (\text{Ec.21})$$

$$A_{\text{sitio tetraédrico}} = \frac{3}{2} \pi r^2 (1 - \cos(\pi/4)) \quad (\text{Ec.22})$$

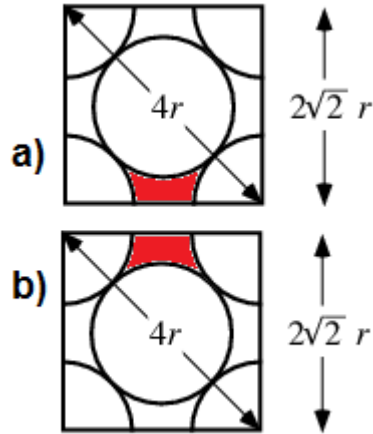


Figura 43. Cortes transversales donde se ve el sitio intersticial tetraédrico (rojo) a) de la cara superior, b) de la cara de un lado.

El área formada por el sitio octaédrico está caracterizada por tener una cara formada por un barrido diferencial de 90° en el ángulo θ y en el ángulo ϕ , resultando la ecuación para obtener el área superficial de este tipo de sitio intersticial:

$$A_{\text{siti octaédrico}} = 6(\pi/2)r^2(1 - \cos(\pi/2)) \quad (\text{Ec.23})$$

$$A_{\text{siti octaédrico}} = 3\pi r^2 \quad (\text{Ec.24})$$

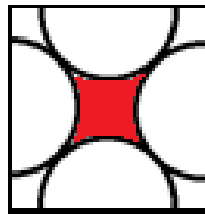


Figura 44. Corte donde se aprecia el sitio intersticial octaédrico.

Teniendo en cuenta que son 12 sitios tetraédricos y 1 sitio octaédrico, el área total formada por los sitios intersticiales en una celda unitaria en estructura FCC es la siguiente:

$$A_{\text{S.I. FCC}} = 12 \left(\frac{3}{2} \pi r^2 (1 - \cos(\pi/4)) \right) + 3\pi r^2 \quad (\text{Ec.25})$$

$$A_{\text{S.I. FCC}} = 18\pi r^2 (1 - \cos(\pi/4)) + 3\pi r^2 \quad (\text{Ec.26})$$

$$A_{\text{S.I. FCC}} = \pi r^2 (18(1 - \cos(\pi/4)) + 3) \quad (\text{Ec.27})$$

Para tener una referencia, el área de las esferas dentro de la celda unitaria se calcula con la ecuación normal por las 4 esferas completas que se encuentran de la estructura:

$$A_{Esferas FCC} = 16\pi r^2 \quad (\text{Ec.28})$$

Obteniendo la relación entre el área de los sitios intersticiales y las esferas resulta en 0.517, disminuyendo el área superficial utilizando esta estructura. Sin embargo, al analizarla por unidad de volumen utilizado para generar esa área, podemos notar una mejora en el uso de material, siendo que el volumen que ocupan las 4 esferas que se encuentran dentro de la celda unitaria está dado por:

$$V_{Esferas FCC} = 4(4/3)\pi r^3 = 16/3\pi r^3 \quad (\text{Ec.29})$$

Utilizando la longitud de la arista de la celda cúbica calculamos el volumen de los sitios intersticiales:

$$V_{S.I. FCC} = (2\sqrt{2}r)^3 - 16/3\pi r^3 = 16\sqrt{2}r^3 - 16/3\pi r^3 = 16r^3(\sqrt{2} - \pi/3) \quad (\text{Ec.30})$$

Con eso en mente, utilizaremos estas ambas relaciones para determinar la relación entre el área con el volumen para cada ambos arreglos:

$$A_{específica S.I. FCC} = \frac{\pi r^2(18(1-\cos(\pi/4))+3)}{16r^3(\sqrt{2}-\pi/3)} \quad (\text{Ec.31})$$

$$A_{específica S.I. FCC} = \frac{\pi(18(1-\cos(\pi/4))+3)}{16(\sqrt{2}-\pi/3)} \frac{1}{r} \quad (\text{Ec.32})$$

$$A_{específica esferas FCC} = \frac{16\pi r^2}{16/3\pi r^3} \quad (\text{Ec.34})$$

$$A_{específica S.I. FCC teórico} \approx 4.42547 \frac{1}{r} \quad (\text{Ec.8})$$

$$A_{específica esferas FCC} = \frac{3}{r} \quad (\text{Ec.35})$$

Para terminar el análisis geométrico, hacemos una última relación para determinar que tanto aumenta el área superficial específica al volumen utilizado para generarla y al dividir ambas

relaciones nos da un resultado de 1.4751, siendo casi 50% mayor el área superficial por unidad de volumen de material generada por la estructura de ópalo inverso que simplemente tener esferas nanométricas del mismo material.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Bhushan, "Introduction to Nanotechnology," in *Springer Handbook of Nanotechnology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 1–13.
- [2] R. et al. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] T. Picraux, "Nanotechnology | Britannica.com," 2018. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology>. [Accessed: 07-Feb-2019].
- [4] K. Takei *et al.*, "Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 821–826, Oct. 2010.
- [5] A. A. Tseng, Kuan Chen, C. D. Chen, and K. J. Ma, "Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 26, no. 2, pp. 141–149, Apr. 2003.
- [6] † Bin Xiang *et al.*, "Rational Synthesis of p-Type Zinc Oxide Nanowire Arrays Using Simple Chemical Vapor Deposition," 2006.
- [7] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, "Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2865–2873, May 2010.
- [8] T. K. Sau and C. J. Murphy, "Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 28, pp. 8648–8649, Jul. 2004.
- [9] R. S. Rawat, "Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 591, p. 012021, Mar. 2015.
- [10] Q. Zhang, E. Uchaker, S. L. Candelaria, and G. Cao, "Nanomaterials for energy conversion and storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, p. 3127, 2013.
- [11] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and

- Electronics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 20, pp. 2059–2062, May 1987.
- [12] S. John, “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 23, pp. 2486–2489, Jun. 1987.
- [13] C. López, “Materials Aspects of Photonic Crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 20, pp. 1679–1704, Oct. 2003.
- [14] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals : Molding the Flow of Light (Second Edition)*. Princeton University Press, 2008.
- [15] M. Ibisate, “CRISTALES FOTÓNICOS BASADOS EN ÓPALOS,” 2003.
- [16] J. V. Sanders, “Diffraction of light by opals,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 24, no. 4, pp. 427–434, Jul. 1968.
- [17] J. V. Sanders, “Colour of Precious Opal,” *Nature*, vol. 204, no. 4964, pp. 1151–1153, Dec. 1964.
- [18] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, “Porous silica via colloidal crystallization,” *Nature*, vol. 389, no. 6650, pp. 447–448, Oct. 1997.
- [19] A. Stein, F. Li, and N. R. Denny, “Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles †,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 649–666, Feb. 2008.
- [20] W. Lee *et al.*, “An Antibody-Immobilized Silica Inverse Opal Nanostructure for Label-Free Optical Biosensors,” *Sensors*, vol. 18, no. 1, p. 307, Jan. 2018.
- [21] D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, “A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 3669–3686, Jun. 2011.
- [22] U. Diebold, “Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 5, pp. 681–687, Mar. 2003.
- [23] S. G. Ullattil and P. Periyat, “Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide,” 2017, pp. 271–283.
- [24] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO₂ photocatalysis: Design and applications,” *J.*

- Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012.
- [25] S. M. Peters, T. T. Wong, and J. G. Agar, “Field Aspects of Oxidation and Enhanced Biodegradation: Understanding and Controlling Chemical Reactions during the Injection of Hydrogen Peroxide for In Situ Remediation of Petroleum Hydrocarbons,” 2004.
- [26] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [27] M. Ramírez Palma, M. Teresa, H. Acuña, E. Acosta, H. Padrón, and C. Ergo, “Estado del arte del proceso sol-gel en México,” vol. 17, no. 2, pp. 183–188, 2010.
- [28] T. K. Tseng *et al.*, “A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 2336–2361, May 2010.
- [29] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, and L. Cao, “The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 16, pp. 4049–4054, 2000.
- [30] K. Kim, P. Thiyagarajan, H.-J. Ahn, S.-I. Kim, and J.-H. Jang, “Optimization for visible light photocatalytic water splitting: gold-coated and surface-textured TiO₂ inverse opal nano-networks,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 14, p. 6254, 2013.
- [31] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, “Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5848–5860, Oct. 2012.
- [32] C. HUISMAN, “The application of inverse titania opals in nanostructured solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Jun. 2004.
- [33] E. S. Kwak, W. Lee, N.-G. Park, J. Kim, and H. Lee, “Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 7, pp. 1093–1099, Apr. 2009.
- [34] J.-H. Shin and J. H. Moon, “Bilayer Inverse Opal TiO₂ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells via Post-Treatment,” *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 6311–6315, May 2011.
- [35] M. K. Nazeeruddin *et al.*, “Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2’-bipyridyl-

4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, Jul. 1993.

- [36] S. Ciccariello, J. Goodisman, and H. Brumberger, "On the Porod law," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 21, no. 2, pp. 117–128, Apr. 1988.
- [37] B. K. Ostafiychuk, V. I. Mandzyuk, Y. O. Kulyk, and N. I. Nagirna, "SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon materials," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 160, 2014.
- [38] E. W. Weisstein, "Cubic Close Packing." [Online]. Available: <http://mathworld.wolfram.com/CubicClosePacking.html>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [39] S. Lower, "7.8: Cubic Lattices and Close Packing - Chemistry LibreTexts." [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.08%3A_Cubic_Lattices_and_Close_Packing#The_FCC_unit_cell](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.08%3A_Cubic_Lattices_and_Close_Packing#The_FCC_unit_cell). [Accessed: 11-Apr-2019].