

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales 

**La relación Nanoestructura-Propiedades Ópticas
en Películas Delgadas Formadas mediante
Síntesis Química**

Tesis

Que para Obtener el Grado de

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

P R E S E N T A

M. C. OLIVER MUÑIZ SERRATO

ASESOR

Dr. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ

Morelia, Mich., México

Diciembre 2015

“La ciencia en *lato sensu* no es más que el refinamiento del pensamiento cotidiano.”

— Albert Einstein

Prólogo

El proyecto motivo de estudio de ésta tesis se circunscribe dentro de las áreas críticas de investigación científica relacionadas a la ciencia en la escala nano con profundas implicaciones y promesas en la generación de energía solar é hidrógeno como alternativas de energía limpia y renovable a futuro.

El presente trabajo utiliza el enfoque metodológico de la relación: Procesamiento - propiedades del tetraedro comúnmente utilizado en la disciplina de la ciencia de los materiales. El tipo de procesamiento utilizado está basado en la química sol-gel, materia que ha abierto una nueva era en la ciencia de los materiales moderna, permitiendo la producción de materiales cerámicos con control nanoestructural prácticamente a temperatura ambiente (80–110°C). En este proyecto, los productos derivados de la síntesis sol-gel fueron posteriormente sometidos a tratamiento solvotermal con el beneficio del ulterior control y definición de la nanoestructura del cerámico. Dichos productos, resultaron precursores *ad hoc* para la formación de películas delgadas, mismas que fueron sometidas a procedimientos de caracterización y de medición de propiedades ópticas. La formación de películas delgadas de anatasa a través de la tecnología de recubrimiento por flujo resulta novedosa, ya que es una metodología que no se ha usado tradicionalmente en cerámica y de hecho se ha adoptado del área de los materiales poliméricos. La versatilidad de esta técnica permitió la producción de películas delgadas con nanoestructura y espesores variables y controlables merced al diseño y construcción *ex profeso* del equipo en cuestión. La caracterización de los polvos resultado de la síntesis así como de las películas delgadas nanoestructuradas se apoyó fuertemente en la caracterización estructural por técnicas microscópicas de frontera en la caracterización nano de materiales modernos. En algunos casos fue

necesario desarrollar procedimientos específicos de preparación de muestras como en el caso de especímenes con espesores menores a 100 nm que pudieran ser sometidos a exámen en microscopia electrónica de transmisión y de alta resolución.

Una de las aportaciones más sobresalientes del presente trabajo durante la etapa de la síntesis sol-gel estriba en la propuesta del uso del complejo “alcoxo-carboxilato” para nanoestructurar la anatasa que funciona como un complejo bidentado capaz de incrementar la cristalinidad del material, modificar su nanoestructura o incrementar su estabilidad térmica¹.

Una segunda aportación tiene que ver con la formación de facetas cristalinas de alta energía y la definición del mecanismo de crecimiento de cristalitas por orientación cristalográfica durante la síntesis no-acuosa y tratamiento solvotermal de la anatasa².

Y la tercer aportación explica el papel fundamental y la relación directa que juega la nanoestructura y en especial la porosidad y el tamaño de partícula de la anatasa presente en las películas delgadas sobre la transmitancia, absorción y banda prohibida entre otras propiedades ópticas del material³.

Se espera que las aportaciones de éste trabajo sobre la aplicación de los principios químicos básicos al desarrollo nano de óxidos cerámicos semiconductores como la titania, permitirán a la postre allanar el camino hacia la construcción de celdas solares de mayor eficiencia energética.

¹ Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Ceramics International*, 40, 2014, 8631–8635.

² Development of nanostructure in ultra-fine anatase powders derived by the low temperature sol gel-solvothermal process, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2015 (Aceptado).

³ Optical Properties of Porous Anatase Thin Films Formed by the Sol-Gel Flow Coating Process, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Journal of the American Ceramic Society* (En prensa).

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a mi asesor, el Dr. Juan Serrato Rodríguez, por darme la oportunidad de hacer este posgrado con él y sobre todo por transmitirme el conocimiento necesario para formarme como doctor; en base a sus detalladas, precisas y profundas explicaciones y discusiones respecto al proceso de investigación y al proyecto mismo.

Al Dr. Takayuki Ishibashi de la *Nagaoka University of Technology en japon* por su contribución en mi formación como doctor y por enseñarme a determinar propiedades ópticas mediante elipsometría espectroscópica.

A los sinodales, Dr. Satoshi Sugita Sueyoshi, Dr. José Lemus Ruiz, Dr. Juan Zarate Medina, Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes y Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez por sus valiosas aportaciones y consejos durante los seminarios. Asimismo, también agradezco a los técnicos del IIMM por ayudarme a realizar los diferentes análisis que me permitieron caracterizar los materiales.

Al CONACYT por la beca de doctorado y al PIFI –PROFOCIE de la UMSNH por otorgar los fondos necesarios para el mantenimiento y la adquisición de equipos (como el FESEM, AFM y XRD). Ambos programas fueron de gran importancia para la realización del proyecto de investigación.

En general dedico esta tesis a toda mi familia y en especial: a mi esposa Alicia y mi hijo Ángel por estar conmigo en todo momento y por su comprensión; a mi tío Juan por su apoyo y por sus importantes consejos; y a mi hermano Heriberto también por su apoyo y por la corrección de estilo que realizó al presente trabajo.

Resumen

Esta tesis presenta el control nanoestructural de nanopartículas de anatasa (TiO_2) a través de rutas de síntesis química en solución de baja temperatura en medio acuoso y no-acuoso; así como también, el uso de partículas ultrafinas (~ 4 nm) para la formación de películas de TiO_2 con diferentes niveles de porosidad, generados con el método de recubrimiento por flujo, que presentan una alta dependencia con las propiedades ópticas. Entonces, la principal meta de este trabajo de investigación es el control estructural de películas nanogranulares de titania de alta cristalinidad y tamaños de partícula menores a 10 nm, que implícitamente muestran el efecto de tamaño cuántico. Nanopolvos de anatasa extremadamente pequeños con una relación de aspecto de 1.9, termoestables y altamente cristalinos se obtuvieron mediante síntesis sol-gel acuosa de baja temperatura (90 °C), partiendo de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ como precursor y una mezcla de ácidos (ácido nítrico y acético). El ácido nítrico se usó como un agente peptizante, mientras que el grupo acetato se coordinó con el Ti, formando un ligando bidentado. En este sentido, la química del grupo acetato carboxilato formado por la adición de ácido acético durante el proceso sol-gel ácido acuoso se investigó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF). Un exceso de ácido acético induce una alta concentración del complejo bidentado, lo que promueve una alta cristalinidad en la anatasa, limita el tamaño de partícula y retarda la temperatura de transformación anatasa-rutilo. Posteriormente, en el tratamiento no-acuoso de titania, nano-polvos de anatasa cristalinos, ultrafinos con tamaño de partícula menor a 6 nm y que contienen partículas con facetas de alta energía se obtuvieron a tempranas etapas de cristalización usando el tratamiento sol gel-solvotermal de baja temperatura, usando el mismo precursor

que para la síntesis acuosa. El tratamiento solvotermal se llevó a cabo a 110°C por 10, 20, 40 y 60 horas empleando 2-etoxietanol y etanol como solventes. El crecimiento de partícula por el mecanismo de orientación cristalográfica se evidencia a través del análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) y mediante la cinética de crecimiento de partículas durante el tratamiento solvotermal. La caracterización de las nanopartículas en ambos procedimientos (acuoso y no-acuoso) se monitorea mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), METAR, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC), difracción electrónica (DE) y difracción de rayos X (DRX).

Finalmente, películas delgadas, microporosas, transparentes y de baja rugosidad, formadas por partículas de 4 nm, se obtuvieron mediante el proceso de recubrimiento por flujo. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio sódico-cálcico a diversas velocidades de recubrimiento y ángulos de la cuchilla con la finalidad de controlar la nanoestructura de las películas. Ambos parámetros de proceso, la velocidad y el ángulo de la cuchilla, influyen en la orientación de las partículas, en el espesor y en los niveles de porosidad. A grandes velocidades del sustrato y altos ángulos de la cuchilla las nanopartículas presentan orientación, un espesor de 660 nm y una porosidad de la película de 40 %, mientras que a pequeñas velocidades y bajos ángulos las partículas no presentan orientación, el espesor es de 110 nm y la porosidad de 35 %. Además, se midieron las propiedades ópticas de las películas: la transmitancia, la absorbancia, el índice de refracción, el coeficiente de extinción y la brecha de energía, y se relacionaron con la nanoestructura; en particular con la porosidad. La nanoestructura se determinó mediante MET, METAR, MEB-EC, DE y microscopía de fuerza atómica (MFA). Mientras que las propiedades ópticas se analizaron mediante espectroscopía elipsométrica (EE) y espectrofotometría de UV-Vis.

Palabras clave: Anatasa, nanoestructuras, síntesis-química, películas-delgadas, propiedades-ópticas

Abstract

This work deals with the nanostructural control of TiO₂-anatase particles by two low temperature chemical synthesis methods, in aqueous and non-aqueous solution. Ultrafine anatase nanoparticles (~ 4 nm) were obtained and such particles are used to form thin films by the flow coating method. The main goal of this research consists of the nanostructural control of high crystallinity and nanogranular titania thin films, that exhibit the intrinsic quantum size effect.

Extremely small, thermostable and highly crystalline anatase nanopowder are obtained via low temperature (90°C) sol-gel aqueous acidic synthesis, using as precursor Ti(OBu)₄ and a mix of acids (nitric and acetic acid). Nitric acid is used as peptizing agent, while the acetate group is coordinated with Ti, forming a bidentate ligand. The chemistry of acetate carboxylate group formed by the addition of acetic acid during the sol-gel aqueous acidic process, is investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). An excess of acetic acid brings about a higher concentration of the bidentate complex, leading to a higher crystallinity of the anatase, limiting particle size and retarding anatase-rutile transformation temperature. In the non-aqueous titania treatment, ultrafine anatase particles of less than 6 nm particle size is obtained at the early stage of crystallization using the low temperature sol-gel/solvothermal treatment of the Ti(OBu)₄ precursor. The solvothermal treatment is carried out at 110°C by 10, 20, 40 and 60 h in the presence of 2-ethoxyethanol and ethanol as solvent. The solvothermal approach renders a fully crystalline material with a high proportion of exposed high energy facets. Besides, particle coarsening is due to the oriented attachment mechanism as extensively seen by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and also deduced from coarsening kine-

tic. Nanoparticle characterization in both low temperature synthesis (aqueous and non-aqueous) is determined by electron transmission microscopy (TEM), HRTEM, field emission scanning electron microscopy (FESEM), electronic diffraction (ED) and X ray diffraction.

Finally, microporous, transparent and low roughness thin films, containing 4 nm anatase nanograins, were formed by the flow coating method. The thin film nanostructure is found dependent of the parameter process (substrate velocities and knife angles). At higher velocities and knife angles, nanoparticles in the thin film orientates parallel to the substrate and the thickness and porosity of the film are 660 nm and 40 %, respectively. At lower velocities and knife angles, the particles are randomly oriented and the thickness and porosity of the film are 110 nm and 35 %, respectively. Moreover, measured optical properties such as absorbance, refractive index, extinction coefficient and band gap are related to the anatase thin film nanostructure. Optical properties are determined by spectroscopic ellipsometry (SE) and UV-Vis spectrophotometry. Nanostructure is analyzed with TEM, HRTEM, FESEM, ED and atomic force microscopy (MFA).

Objetivo general

Investigar la problemática asociada con el control de nanoestructuras en películas delgadas de TiO_2 y su influencia en las propiedades ópticas.

Objetivos específicos

1. Sintetizar químicamente nanopartículas de TiO_2 en medio acuoso y no-acuoso, a baja temperatura ($< 110^\circ\text{C}$).
 - a) Indagar el efecto del ácido acético como agente quelante sobre la nanoestructura y la transición anatasa-rutilo de partículas de TiO_2 , obtenidas mediante la síntesis sol-gel ácida acuosa a una temperatura tan baja como 90°C . La forma, el tamaño, la distribución del tamaño de partícula, la cristalinidad y la temperatura de transición anatasa-rutilo se analizará en función del grupo carboxilato formado por la adición de diferentes cantidades de ácido acético durante el proceso de síntesis.
 - b) Investigar la nanoestructura de nanopartículas de TiO_2 durante el tratamiento no acuoso sol gel- solvotermal en función del tiempo de reacción a una temperatura baja (110°C); por tanto la forma, el tamaño, la distribución del tamaño de partícula, la cristalinidad, las facetas y los mecanismos de crecimiento del material se determinarán por largos tiempos de reacción, principalmente mediante microscopía electrónica de transmisión (MET).
2. Caracterizar las nanopartículas de TiO_2 obtenidas en medio acuoso y no-acuoso mediante MEB, MET, MET-AR, difracción electrónica, DRX, IRTF

y AS_{BET} .

3. Formar y controlar la nanoestructura de películas delgadas de TiO_2 a través del proceso de recubrimiento por flujo, usando nanopartículas de dimensiones menores a 10 nm. Para esto, se analizará la influencia de los parámetros del proceso (la velocidad del sustrato y el ángulo entre la cuchilla y el sustrato) sobre las nanoestructuras formadas.
4. Caracterizar las películas delgadas formadas con el proceso de recubrimiento por flujo mediante MET, MET-AR, difracción electrónica, MEB y MFA; conducentes a la formación de películas de buena calidad.
5. Determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas mediante elipsometría espectroscópica y espectrofotometría de UV-Vis; en función de su nanoestructura.
6. Analizar la relación nanoestructura–propiedades ópticas (índice de refracción, coeficiente de extinción, etc.) en las películas delgadas de TiO_2 obtenidas mediante el proceso de recubrimiento por flujo; lo que conducirá a la optimización del material.

Justificación

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores cerámicos más investigados en la actualidad debido a sus propiedades únicas. Por lo que, este semiconductor presenta aplicaciones de gran interés científico y tecnológico, en la que éste es capaz de: romper la molécula del agua, en una celda fotoelectroquímica; transformar la energía del sol en energía eléctrica, en una celda solar sensibilizada con colorantes; degradar contaminantes presentes en efluentes industriales, en procesos fotocatalíticos; entre otras facultades.

Por otro lado, las propiedades extraordinarias de los nanomateriales fundamentan la obtención y el estudio del TiO_2 en la escala nano. La investigación respecto al desarrollo de nanomateriales ha crecido enormemente en las últimas décadas, de tal manera que nanopartículas de TiO_2 con dimensiones menores a 10 nm y de alta área superficial pueden ser obtenidas con métodos de síntesis química en solución a baja temperatura. En la literatura se ha demostrado que, algunos protocolos de síntesis, de baja temperatura, sol-gel, solvotermal o hidrottermal, permiten la formación de nanopartículas extremadamente finas y de alta cristalinidad. Pero, una de las características de mayor importancia en estos materiales nanométricos es su alto valor de la relación superficie/volumen, lo que facilita las reacciones o interacciones superficiales entre el material y el medio donde interactúa. Asimismo, cuando el tamaño de los materiales se hace cada vez más pequeño estos presentan nuevas propiedades físicas, químicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, entre otras; como resultado del efecto del tamaño cuántico.

Además, el incremento en la absorción de la luz por el TiO_2 tiene gran relevancia en el desarrollo de celdas solares y aplicaciones fotocatalíticas. El uso eficiente de na-

Los materiales de TiO_2 es algunas veces limitado por su amplia brecha de energía, por lo que este material debe ser modificado de alguna manera para reducir su brecha de energía e incrementar su actividad óptica.

Hipótesis

Se propone nanoestructurar el semiconductor cerámico titania fase anatasa para aplicaciones en energía solar donde la absorción de la luz es fundamental. Se parte del principio físico teórico de la no conservación de momento en interfaces que dá origen al mecanismo de absorción de la luz en las interfaces de cristalitas de menos de 10 nm. Por lo tanto, es lógico colegir que partículas de anatasa en el rango de 3 a 6 nanometros, asequibles vía métodos de síntesis sol-gel de baja temperatura, permitirán obtener nanoestructuras que presenten una elevada absorción de luz para aplicaciones en celdas solares.

Índice general

<i>Prólogo</i>	II
<i>Agradecimientos</i>	IV
<i>Resumen</i>	V
<i>Abstract</i>	VII
<i>Objetivos</i>	IX
<i>Justificación</i>	XI
<i>Hipótesis</i>	XIII
<i>Índice de figuras</i>	XXI
<i>Índice de tablas</i>	XXVII
<i>1.. Introducción</i>	1
1.1. Generalidades del TiO ₂	1
1.1.1. Estructuras cristalográficas del TiO ₂	1
1.1.1.1. Estabilidad termodinámica de las fases del TiO ₂	2
1.1.2. Nanoestructuras de TiO ₂ (anatasa)	3
1.1.2.1. Mecanismos de nucleación y crecimiento de nanoestructuras durante la síntesis química	3
1.1.2.2. Facetas de anatasa cristalina de alta energía	5
1.1.2.3. Estructuras de 0D, 1D, 2D y 3D de anatasa	9

1.1.2.4.	Los métodos más comunes de síntesis de nanoestructuras de anatasa	11
1.1.2.5.	Propiedades de las nanoestructuras de anatasa	13
1.1.2.6.	La correlación nanoestructura–propiedades ópticas	14
1.1.3.	Aplicaciones de las películas delgadas de TiO ₂ en celdas solares y fotocátalisis	15
1.1.3.1.	Celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC)	16
1.1.3.2.	Fotocátalisis	17
1.2.	Síntesis química de nanopartículas de TiO ₂	18
1.2.1.	Síntesis sol–gel	20
1.2.1.1.	Tipos de precursores usados en la síntesis sol–gel	20
1.2.1.2.	Reacciones de hidrólisis y condensación	21
1.2.1.3.	Cantidad de agua usada durante la síntesis	21
1.2.1.4.	La importancia de la etapa de peptización durante la síntesis	23
1.2.1.5.	El efecto de la temperatura	24
1.2.1.6.	El efecto del tipo de surfactante	25
1.2.1.7.	El efecto de agentes quelantes en la temperatura de transformación anatasa–rutilo	26
1.2.2.	El tratamiento solvotermal del producto sol–gel	27
1.2.2.1.	Los tipos de solventes usados en tratamientos no acuosos	28
1.2.2.2.	Las condiciones hidrolíticas y no–hidrolíticas en la síntesis	29
1.2.2.3.	El efecto de la concentración de agua en condiciones hidrolíticas	30
1.2.2.4.	El efecto de la temperatura y el tiempo	32
1.2.2.5.	Formación de facetas de alta energía durante el tratamiento	33
1.3.	Formación de películas delgadas nanoestructuradas	36

1.3.1.	Proceso de recubrimiento por inmersión para la formación de películas delgadas	38
1.3.1.1.	Fundamento fisicoquímico	38
1.3.1.2.	Formulación de soluciones y suspensiones precursoras de películas delgadas	39
1.3.1.3.	El efecto del sustrato sobre la nanoestructura de las películas	41
1.3.1.4.	El efecto del solvente	41
1.3.1.5.	El efecto de la temperatura	41
1.3.2.	Proceso de recubrimiento por flujo	42
1.3.2.1.	Los parámetros del proceso de recubrimiento por flujo que inciden sobre la nanoestructura de la película	43
1.3.3.	Comparación entre el proceso de recubrimiento por inmersión y el recubrimiento por flujo	45
1.4.	Técnicas de caracterización de nanoestructuras	47
1.4.1.	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	47
1.4.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC)	49
1.4.3.	Microscopía de fuerza atómica (MFA)	50
1.4.4.	Difracción de rayos X (DRX)	52
1.4.5.	Área superficial específica (AS_{BET})	54
1.4.6.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)	54
1.5.	Propiedades ópticas	55
1.5.1.	Interacción de la luz con los sólidos	55
1.5.2.	La transmisión, la refracción y el índice de refracción	55
1.5.3.	Absorción y coeficiente de extinción	56
1.5.4.	La brecha de energía, E_g (<i>band gap</i>)	57
1.5.5.	Propiedades ópticas en películas delgadas de TiO_2	57
1.5.5.1.	La conservación del momento y la absorción de la luz en interfaces	59

1.6. Técnicas instrumentales usadas para medir propiedades ópticas en películas delgadas	61
1.6.1. Elipsometría espectroscópica	61
1.6.2. Espectroscopía de UV-Vis	63
2.. <i>Procedimiento experimental</i>	67
2.1. Síntesis de nanoestructuras	67
2.1.1. Síntesis sol-gel de TiO ₂	67
2.1.2. Tratamiento solvotermal	70
2.2. Formación de películas delgadas	71
2.2.1. Diseño y construcción del equipo de recubrimiento por flujo para la formación de películas delgadas	71
2.2.2. Operación del equipo	72
2.2.3. Obtención de películas de TiO ₂ con el proceso de recubrimiento por flujo	73
2.3. Métodos de caracterización	75
2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	75
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	75
2.3.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA)	75
2.3.4. Difracción de rayos X (DRX)	76
2.3.5. Área superficial específica	76
2.3.6. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)	77
2.4. Técnicas de medición de propiedades ópticas	77
2.4.1. Elipsometría espectroscópica	77
2.4.2. Espectrofotometría de UV-Vis	80
2.4.2.1. Cálculo de la brecha de energía	80
3.. <i>Resultados y discusión</i>	82
3.1. Síntesis química de nanopartículas de TiO ₂	82
3.1.1. Síntesis sol-gel	82
3.1.1.1. Caracterización de los polvos	84

3.1.1.2.	Formación del ligando bidentado	86
3.1.1.3.	Temperatura de transformación anatasa-rutilo	90
3.1.1.4.	Evolución del tamaño de partícula	91
3.1.2.	Tratamiento solvotermal	92
3.1.2.1.	Caracterización de la anatasa	94
3.1.2.2.	Cristalización completa de la anatasa	96
3.1.2.3.	Mecanismo de engrosamiento del tamaño de las partícu- las	96
3.1.3.	Sumario	101
3.2.	Control nanoestructural de películas delgadas, utilizando el proceso de recubrimiento por flujo	102
3.2.1.	La cristalinidad, la porosidad intercrystalina y la rugosidad	103
3.2.2.	El espesor de las películas	105
3.2.3.	Sumario	106
3.3.	Determinación de propiedades ópticas	108
3.3.1.	Elipsometría espectroscópica	108
3.3.1.1.	Medición de datos elipsométricos (ψ y Δ)	108
3.3.1.2.	Cálculo teórico de ψ y Δ a partir de modelos nanoes- tructurales y parámetros ópticos de las películas de anatasa	108
3.3.1.3.	Ajuste entre los resultados experimentales y los cálcu- los teóricos	110
3.3.1.4.	Porosidad	110
3.3.1.5.	Rugosidad	111
3.3.1.6.	Espesores	112
3.3.1.7.	El índice de refracción y el coeficiente de extinción	113
3.3.2.	Espectrofotometría de UV-Vis	114
3.3.2.1.	Transmitancia y absorbancia	114
3.3.2.2.	La brecha de energía	115
3.3.3.	Sumario	116

3.4. Relación nanoestructura–propiedades ópticas	117
3.4.1. El efecto de la porosidad de las películas sobre el índice de refracción	117
3.4.2. La transmitancia de las películas en la región de la luz visible	118
3.4.3. El efecto de las interfaces entre las cristalitas sobre la absorción de la luz	118
3.4.4. La dependencia de la brecha de energía con el tamaño de partícula y las interfaces entre las cristalitas	119
3.4.5. Sumario	120
<i>Conclusiones</i>	122
<i>Bibliografía</i>	126
<i>4.. Publicaciones por el autor</i>	155
<i>5.. Estancias de investigación</i>	156
<i>6.. Presentaciones por el autor</i>	157
<i>Apéndices (artículos publicados en revistas internacionales)</i>	159
<i>A.. Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid</i>	160
A.1. Introduction	161
A.2. Materials and methods	163
A.3. Results and Discussion	164
A.3.1. Characterization of anatase nanostructure and the formation of the bidentate ligand	164
A.3.2. Anatase-rutile transformation temperature	167
A.4. Conclusions	169
<i>B.. Development of nanostructure in ultra-fine anatase powders</i>	173
B.1. Introduction	174
B.2. Materials and methods	178

B.3. Results and discussion	179
B.3.1. Development of nanostructure	180
B.3.1.1. Anatase full crystallization	181
B.3.1.2. Anatase particle coarsening mechanism	183
B.4. Concluding remarks	186

Índice de figuras

1.1. Esquema que muestra las estructuras cristalinas del rutilo y de la anatasa.	2
1.2. Métodos de crecimiento de cristales. (a) Cristalización clásica, (b) y (c) crecimiento de partículas por orientación cristalográfica (<i>oriented attachment</i>)	4
1.3. Forma del cristal de anatasa en el equilibrio (a) de acuerdo con la construcción de Wulf y las energías superficiales mostradas en la tabla 1.1, y (b) fotografía de un cristal mineral de anatasa	6
1.4. Imágenes de METAR y reconstrucción de la forma de polvos comerciales (PC 50) de nanopartículas de anatasa, a) y b) cubo truncado y c) y d) prisma.	9
1.5. Esquema de una celda solar sensibilizada con colorantes (CSSC) . . .	16
1.6. Tamaño de partícula en la síntesis sol-gel en función de la relación molar de H ₂ O/alcóxido metálico (r). Partículas de TiO ₂ obtenidas a un valor de r de a) 200 y b)3.	22
1.7. Efecto del surfactante sobre el tipo y la forma de partícula de TiO ₂ obtenido mediante sol-gel. Partículas de TiO ₂ obtenidas con a) laurilsulfato sódico 200 y b)dodecibencenosulfonato de sodio	26
1.8. Efecto del solvente en el proceso de síntesis solvotermal sobre la cristalinidad y la morfología de la partícula del TiO ₂ . a) 2-etanolamina, b) politetrametileno eter glicol y c) n-octanol.	29

1.9. Influencia de la cantidad de agua sobre la nanoestructura de la anatasa en la síntesis solvotermal. (a) Patrones de DRX de muestras obtenidas después de 24 h de reacción, a 180°C y con diferentes cantidades de agua. Imágenes de TEM de (b) nano-hojas de anatasa obtenidas cuando no se usó agua en la reacción y (c) nanocristales de anatasa con forma de rombo obtenidos cuando se usa una cantidad de agua apropiada.	31
1.10. Imágenes de MET que muestran el efecto de la temperatura sobre la forma de las nanaopartículas de TiO ₂ obtenidas mediante síntesis solvotermal a (a) 150 °C y (b) 300 °C.	33
1.11. Imágenes de MET de nanopartículas de TiO ₂ obtenidas a diferentes tiempos de reacción: (a) 2, (b) 6, (c) 12 y (d) 24 h.	34
1.12. Nano-hojas de anatasa obtenidas con HF como agente capeante. (a) Imagen de MEB de las nano-hojas de anatasa obtenidas después de 11 h de reacción y (b) esquema que muestra la orientación del cristal.	35
1.13. Nano-cuboides tetragonales cuya superficie muestra las facetas {100} y {001}. (a) Imagen de MEB que muestra los nano-cuboides tetragonales. (b) Imagen de MET que indica la dirección de crecimiento del monocristal. (c) Imagen de MET de alta resolución (METAR) donde se observan las franjas reticulares con espaciamentos interplanares de 0.19 nm y 0.24 nm, indexados a los planos (200) y (004) de la anatasa.	35
1.14. Métodos físicos y químicos para producir películas delgadas y gruesas	37
1.15. Esquema del proceso de recubrimiento por inmersión	39
1.16. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de películas de TiO ₂ : (a) sin tratamiento térmico, (b) a 200 y (c) a 400 °C	42
1.17. Esquema del proceso de recubrimiento por flujo	43
1.18. Imágenes de MEB de nanopartículas anisotrópicas de TiO ₂ nanoestructuradas con el método de recubrimiento por flujo.	45

1.19. Gráficas de energía contra el vector de onda (k), donde se observa la brecha de energía (a) en una transición directa y (b) en una transición indirecta	58
2.1. Esquema general de la metodología que muestra los procesos de obtención de nanopartículas y nanoestructuras, y la fabricación de películas delgadas	68
2.2. El control de la nanoestructura a través del proceso sol–gel ácido acuoso	69
2.3. Esquema experimental de la síntesis no–acuosa sol–gel/solvotermal de los nanopulvos de anatasa de alta área superficial	71
2.4. Esquema que muestra las partes principales del equipo de recubrimiento por flujo	72
2.5. Equipo de recubrimiento por flujo	73
2.6. Esquema que muestra la formación de películas a través del proceso de recubrimiento por flujo	74
2.7. Procedimiento iterativo para la determinación de propiedades ópticas y nanoestructura de las películas delgadas	78
3.1. Productos formados en el transcurso de la síntesis de TiO_2 , mediante el proceso sol–gel ácido acuoso. a) Precipitados formados durante la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ y b) formación del coloide de TiO_2 en condiciones ácidas y a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$	83
3.2. Incremento de la cristalinidad de las nanopartículas mediante la adición de ácido acético.	85
3.3. Nanoestructura de la anatasa sintetizada con el proceso sol–gel ácido, usando una relación molar de ácido acético/ $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ de 3/1.	87
3.4. Aglomerados de nanopartículas de anatasa sintetizada con el proceso sol–gel ácido, usando una relación molar de ácido acético/butóxido de titanio de 3/1.	88
3.5. Espectro de IR resultado de las adiciones del ácido acético para formar el complejo bidentado acetato–titano.	89

3.6. Efecto retardante de la adición de ácido acético sobre la formación de la fase rutilo.	91
3.7. Imágenes de MET de campo oscuro que muestran el aumento del tamaño de la partícula a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, en la muestra obtenida con una relación ácido acético/butóxido de titanio de 3/1. (a) 400, (b) 600, (c) 800 y (d) 940 °C.	92
3.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras sujetas a a) sol-gel, y b) tratamiento solvotermal	94
3.9. Desarrollo de la nanoestructura en las muestras tratadas solvotermalmente a 10(a), 20(b), 40(c) y 60 h(d) observadas mediante METAR y con la transformada rápida de fourier (TRF)	95
3.10. La nanoestructura de la anatasa desarrollada después del tratamiento solvotermal.	97
3.11. Imágenes de METAR de auto-organización de las nanoestructuras de anatasa	98
3.12. Mecanismo de crecimiento de la anatasa: (a) Cinética de crecimiento durante el tratamiento solvotermal a 110 °C y (b) radio de la partícula al cubo contra el tiempo.	100
3.13. Nanoestructura de las películas observada en microscopía electrónica.	104
3.14. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA), en modo intermitente, de la superficie de las películas obtenidas mediante el proceso de recubrimiento por flujo	106
3.15. Imágenes de MEB de un corte transversal de las películas que muestran sus espesores	107
3.16. ψ y Δ medidos y calculados de las películas obtenidas con el método de recubrimiento por flujo	109
3.17. Nanoestructura final de películas derivada de la simulación, donde se muestra la distribución de la porosidad	110

3.18. La porosidad resultante en la película A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) determinado mediante elipsometría. (a) El espesor de la película y (b) la distribución de la porosidad en la misma	111
3.19. La porosidad en las películas varía en función de las condiciones de obtención de las películas A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$), y B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$)	112
3.20. Espesores determinados mediante elipsometría de las películas obte- nidas mediante el proceso de recubrimiento por flujo	113
3.21. El índice de refracción contra la porosidad y la longitud de onda, determinado mediante elipsometría.	114
3.22. Análisis de absorción de luz de las películas de anatasa mediante espectroscopía de UV-Vis. (a) Espectros de transmitancia y (b) de absorbancia	115
3.23. Brecha de energía óptica (E_g) determinada con la gráfica de Tauc . .	116
A.1. Nanostructuring via the low temperature sol-gel aqueous processing of anatase powder	164
A.2. Increasing crystallinity of as-synthesized TiO_2 nanoparticles with ad- ditions of acetic acid.	166
A.3. Anatase nanostructure from the sol-gel aqueous acidic synthesis with 3/1 acetic acid/butoxide molar ratio addition	167
A.4. IR spectra resulting from the reacting acetic acid additions to form the bidentate titanium acetate complex	168
B.1. Experimental scheme of non aqueous sol gel–solvothermal synthesis of high surface area anatase nano–powders	179
B.2. Development of nanostructure in samples solvothermally treated . . .	180
B.3. XRD patterns of specimens subject to sol–gel and sol gel–solvothermal treatment	181
B.4. Anatase nanostructure developed after non-aqueous solvothermal treat- ment	182

B.5. HRTEM of self organization of nanostructures 184
B.6. Anatase coarsening mechanism 185

Índice de tablas

1.1. Energías superficiales de diferentes facetas de la anatasa	6
1.2. Aumento del tamaño de partícula durante la calcinación de partículas de TiO ₂	24
1.3. Efecto del pH sobre la temperatura de transformación anatasa-rutilo	27
1.4. Tamaño de partícula y área superficial obtenida a diferentes tempe- raturas, en la síntesis solvotermal de nanopartículas de TiO ₂	32
3.1. Área superficial específica BET y las esperadas de XRD en función de la relación HAc:Ti(OBu) ₄ a 90°C. Así como, las fases presentes en los polvos calcinados a 750°C	85
3.2. Diámetro de partícula de la anatasa medido en imágenes de MET de campo oscuro que muestran el aumento del tamaño de la partícula a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, en la mues- tra obtenida con una relación ácido acético/butóxido de titanio de 3/1	93
3.3. Tamaño de partícula, cristalinidad y área superficial específica obte- nida mediante BET y las calculadas de DRX en función del tiempo de síntesis solvotermal.	101
A.1. Specific surface area measured by BET and that expected from XRD	165

1. Introducción

1.1. Generalidades del TiO_2

El dióxido de titanio o titania, cuya fórmula química es TiO_2 , es un material muy accesible ya que tanto el Ti como el O están presentes en grandes cantidades en la naturaleza. El titanio es el cuarto metal más abundante en la tierra (superado sólo por el Al, Fe y Mg), también es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre (siendo el primero, el oxígeno) y fue descubierto en el año 1791 en Inglaterra por William Gregor; quien observó la presencia de este elemento en la ilmenita ($FeTiO_3$)[1]. Varios años más tarde, este elemento fue redescubierto por el químico Alemán Heinrich Klaporth en el mineral rutilo (TiO_2)[1].

1.1.1. Estructuras cristalográficas del TiO_2

El dióxido de titanio o titania (TiO_2) es un material que presenta polimorfismo. Las fases más comunes y que ocurren de manera natural en la corteza terrestre son el rutilo, la anatasa y la brookita [2, 3]. Por otro lado, solamente las fases anatasa y rutilo han sido usadas en la mayoría de las aplicaciones del TiO_2 y han sido extensivamente estudiadas debido a la facilidad con que se sintetizan. Estas fases, rutilo y anatasa, presentan una estructura cristalina tetragonal y contienen seis y doce átomos por celda unitaria, respectivamente (fig. 1.1). En ambas estructuras, el átomo de titanio (Ti^{+4}) está coordinado a seis átomos de oxígeno (O^{2-}) formando un octaedro (TiO_6) [4]. Además, en ambas fases, el octaedro $-TiO_6-$ está ligeramente distorsionado, con dos enlaces Ti-O un poco más largos que los otros cuatro, y con algunos de los ángulos de enlace O-Ti-O desviados de 90° . Siendo, la fase anatasa la que presenta mayor distorsión. La estructura de los cristales de anatasa y rutilo son

frecuentemente descritos en términos de cadenas de octaedros $-\text{TiO}_6-$ que comparten bordes comunes. En la anatasa los octaedros están conectados a través de cuatro bordes, mientras que en el rutilo con dos [5].

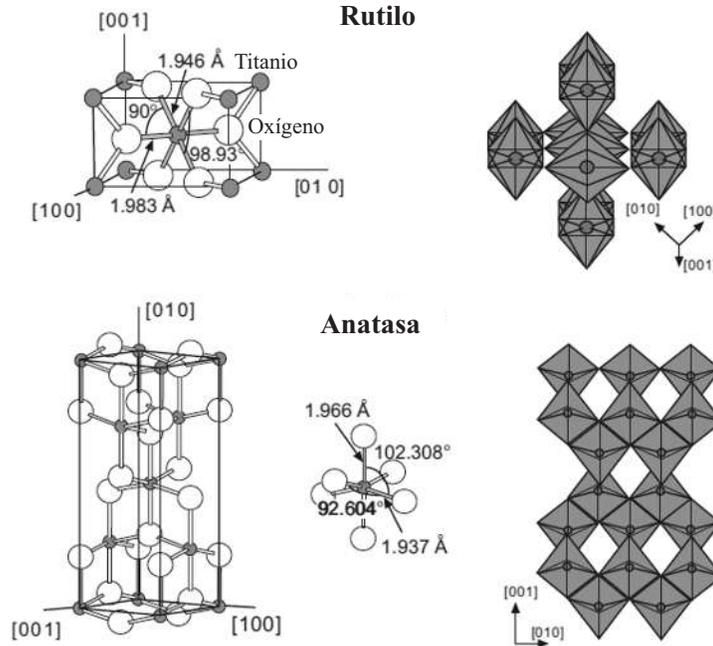


Figura 1.1: Esquema que muestra las estructuras cristalinas del rutilo y de la anatasa. También, las longitudes y ángulos de enlace de los átomos de Ti coordinados octaédricamente son indicados. Más aún, a la derecha se encuentra el acomodo de los octaedros de ambas estructuras [6].

1.1.1.1. Estabilidad termodinámica de las fases del TiO_2

Con respecto de la estabilidad de estas fases, los análisis termodinámicos realizados para estos polimorfos en la escala nanométrica muestran que el rutilo es la fase más estable, siendo las diferencias en la energía libre de Gibbs con los polimorfos metaestables (anatasa y brookita) muy pequeña [7, 8]. Posteriormente, en otro experimento se determinó que no sólo la temperatura influía en los cálculos termodinámicos sino que también el tamaño de partícula; debido a los efectos de la energía superficial [9]. Así, la anatasa es la más estable termodinámica cuando presenta dimensiones menores a 11 nm, la brookita muestra más estabilidad en el rango de 11 a 35 nm, y el rutilo es más estable cuando el tamaño de partícula es mayor a 35 nm [10].

1.1.2. Nanoestructuras de TiO_2 (anatasa)

1.1.2.1. Mecanismos de nucleación y crecimiento de nanoestructuras durante la síntesis química

Un buen entendimiento del proceso de síntesis y de los parámetros que están involucrados en éste ayudan a controlar el crecimiento de las nanopartículas y a obtener el tamaño y forma deseados [11, 12]. El crecimiento del cristal ocurre con la adición átomo por átomo o monómero por monómero o por la disolución de una fase inestable y reprecipitación de otras fases estables. Entonces el crecimiento del material inevitablemente involucra el proceso de precipitación de una fase sólida a partir de una solución. Este proceso de precipitación consiste en una etapa de nucleación seguida del crecimiento de partícula. Uno de los mecanismos de nucleación es la homogénea. Considerando solamente el caso de nucleación homogénea, ésta ocurre en la ausencia de una interface sólida y por la combinación de moléculas de soluto para producir un núcleo. La nucleación homogénea ocurre debido a que una solución supersaturada no es estable termodinámicamente. El tamaño del núcleo depende de la tensión interfacial, de la temperatura y de la relación de saturación. Una vez que la concentración de los reactivos es menor que la concentración necesaria para formar núcleos entonces éstos empiezan a crecer [11].

El fundamento fisicoquímico de nucleación y crecimiento

Existen dos mecanismos básicos que explican la formación de un cristal a partir de una solución: El primero es el modelo de crecimiento cristalino clásico de Ostwald ripening (OR), donde átomo por átomo empieza a crecer el cristal (figura 1.2a). El segundo mecanismo se llama crecimiento de partículas por orientación cristalográfica (“oriented attachment”) donde partículas secundarias monocristalinas pueden ser obtenidas a través de la unión de partículas primarias de manera irreversible y altamente orientada (este mecanismo ocurre con o sin la adición de aditivos orgánicos), lo anterior se muestra en las figuras 1.2b y 1.2c.

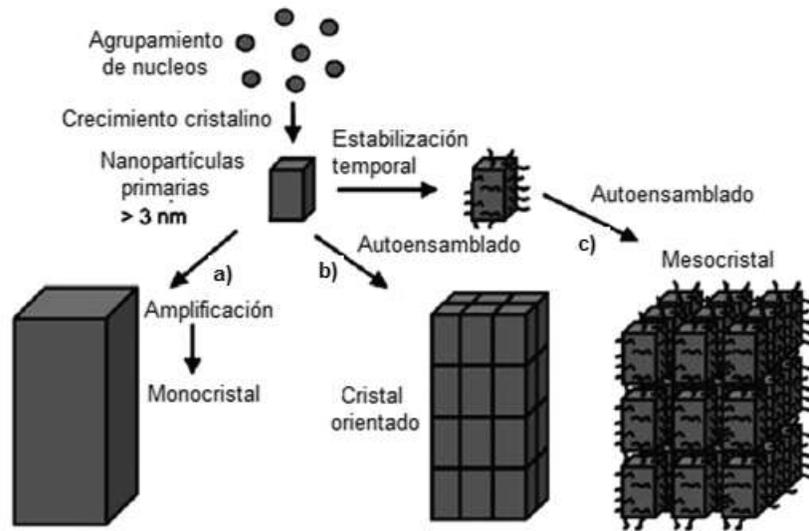


Figura 1.2: Métodos de crecimiento de cristales. a) Cristalización clásica, b) y c) crecimiento de partículas por orientación cristalográfica (*oriented attachment*) [11]

El fenómeno de maduración o engrosamiento de Ostwald

Al terminar la etapa de nucleación y crecimiento puede ocurrir el fenómeno de Ostwald ripening, donde las partículas más grandes continúan creciendo a expensas de las más pequeñas. Esto se debe a la diferencia de energías entre las partículas grandes y las pequeñas, teniendo estas últimas alta solubilidad en el solvente [13]. El crecimiento de partícula basado en OR involucra la disolución de pequeñas partículas y crecimiento de las más grandes a una velocidad que es directamente proporcional a la solubilidad del sólido y la tensión interfacial sólido-líquido [11]. La cinética de crecimiento de cristal mediante OR depende de manera importante de la estructura del material, las propiedades de la solución y la naturaleza de la interfase entre los cristales y la solución que los rodea. El engrosamiento de partículas mediante OR de soluciones homogéneas se puede determinar con la ley cinética derivada por Wagner [14] y Lifshitz y Slyozov [15] para sistemas de partículas coloidales de tamaños micrométricos.

$$r^3 - r_0^3 = kt, \quad (1.1)$$

Donde r es el tamaño promedio del radio de la partícula, r_0 es el tamaño promedio de la particular inicial, t es el tiempo y k es la constante de velocidad de crecimiento de la partícula.

El crecimiento de partículas por orientación cristalográfica (“oriented attachment”)

En este método las nanopartículas se autoensamblan compartiendo una orientación cristalográfica común, debido a una disminución de la energía libre superficial. Este mecanismo conduce a la formación de nanopartículas con morfologías irregulares y es un atractivo método para procesar nano–materiales con estructuras anisotrópicas [11].

Básicamente, existen dos maneras para lograr la mutua orientación de los cristales adyacentes. Una de éstas es la colisión efectiva de nanopartículas con la misma orientación cristalográfica y la otra es la unión debido a una rotación de la partícula. La primer situación ocurre en el estado de dispersión coloidal, donde el número de colisiones entre partículas es alto. Mientras que, la situación donde rota la partícula sucede en sistemas ligeramente floculados [13].

El mecanismo de orientación cristalográfica (OC) ocurre cuando los nanocristales se alinean y unen entre ellos para formar un cristal más grande que presenta una morfología irregular [16]. El mecanismo de OC es un mecanismo que ocurre de manera profusa durante el crecimiento de diversos nano–materiales. También, es significativo que muchos de los materiales que muestran este tipo de crecimiento, OC, son relativamente insolubles. Además, en la obtención de nano–materiales se ha encontrado que ambos mecanismos operan simultáneamente. Así el mecanismo dominante está en función de la química de la solución, las condiciones superficiales de la partícula y la temperatura.

1.1.2.2. Facetas de anatasa cristalina de alta energía

La construcción de la gráfica de Wulff da como resultado la forma en tres dimensiones (3D) del cristal de anatasa, en el equilibrio [17]. Sin embargo, en los cálculos sólo

son considerados algunos planos del cristal y los resultados solamente son válidos a la temperatura del cero absoluto. La faceta (101) de la anatasa es la superficie más estable desde el punto de vista termodinámico, mientras que las facetas (100), (001), (103) y (110) son más energéticas; como se observa en los valores calculados de la energía superficial del cristal (tabla 1.1) [6, 18, 19].

Tabla 1.1: Energías superficiales (J/m^2) de diferentes facetas de la anatasa [6, 18, 19].

Faceta	(101)	(100)	(001)	(103)	(110)
Energía superficial (J/m^2)	0.44	0.53	0.90	0.84	1.09

Retomando la gráfica de Wulff, la forma calculada del cristal de anatasa, con estos valores de energía superficial (tabla 1.1), concuerda con la forma de una muestra mineral como se observa en la figura 1.3. En esta forma bipiramidal octaedral truncada de la anatasa, ocho de las facetas expuestas son de baja energía (101) y dos son de alta energía (001). No obstante, en la síntesis de TiO_2 se ha observado que es posible obtener nanoestructuras con facetas diferentes a las predichas con la gráfica de Wulff en función del método de síntesis, de los precursores y de los aditivos [20].

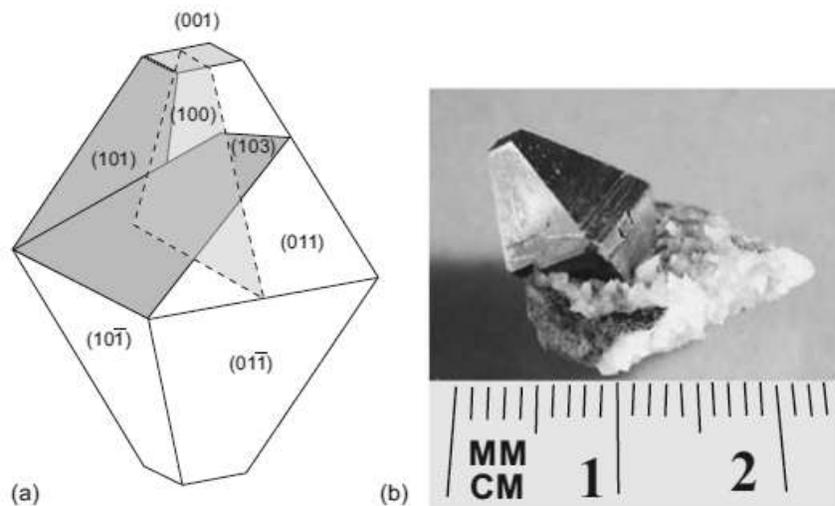


Figura 1.3: Forma del cristal de anatasa en el equilibrio (a) de acuerdo con la construcción de Wulff y las energías superficiales mostradas en la tabla 1.1, y (b) fotografía de un cristal mineral de anatasa [21].

Partículas de TiO_2 con diferentes estructuras cristalinas y morfologías que exponen facetas específicas han sido sintetizadas mediante diversas técnicas, tales como sol-gel, micelas y micelas inversas, hidrotermal, solvotermal, sonoquímico, métodos asistidos con microondas, oxidación directa, deposición química de vapor, deposición física de vapor y electrodeposición, usando principalmente precursores de tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, oxisulfato de titanio, alcóxidos de titanio y lámina de titanio [20, 22].

La obtención de nanopartículas de anatasa con facetas de alta energía se ha realizado con mayor auge en la última década debido a que éstas muestran una alta reactividad en fotocatalisis [18, 23, 24]. Sin embargo, las facetas de alta energía, como la (001), se encuentran en pequeños porcentajes en muchas de las nanoestructuras sintetizadas mediante los métodos mencionados anteriormente ¹ [17]. Por lo que, las facetas de alta energía experimentalmente se han logrado estabilizar modificando la superficie de las nanopartículas durante el proceso de síntesis, agregando aditivos que se adsorben en la superficie para cambiar la estabilidad de las facetas del cristal [20, 25–30]. Las especies químicas que presentan una energía de enlace menor en el compuesto que se adiciona en la reacción, pero que presentan una fuerza de enlace mayor con el Ti pueden ser una opción adecuada para estabilizar las facetas de alta energía [17]. Por ejemplo: el flúor (F–F) es una opción para estabilizar las facetas de alta energía, ya que presenta una energía de enlace de 158.8 kJ/mol, mientras que la energía de enlace en el F–Ti es mucho mayor (569.0 kJ/mol) [31, 32]. Así, el uso de aditivos que contenían flúor permitió obtener cristales de TiO_2 con un 47% de facetas (001) a través de síntesis hidrotermal [29]. Luego, el porcentaje de facetas (001) fue aumentando a 64% a través de síntesis solvotermal y usando una mezcla sinérgica de 2-propanol y HF solvotermal [33]. Posteriormente en el 2009, Zhang *et al.* [34] prepararon cristales de TiO_2 con un porcentaje de facetas (001) de 80% mediante síntesis hidrotermal asistida con microondas. La ventaja de este

¹ Un ejemplo de esto se presenta en la figura 1.3, donde se observa que los planos de baja energía (101) se encuentran en mayor porcentaje comparado con los (001).

método es que se reducen los tiempos de síntesis y se obtiene un producto altamente cristalizado, debido a que las microondas de alta frecuencia calientan el material a través de interacciones moleculares [35, 36]. No obstante, aunque en estas estructuras mencionadas se obtenía un gran porcentaje de facetas de alta energía, su tamaño es muy grande para aplicaciones en fotocatalisis. Así, la experimentación con otro tipo de aditivos permitió la obtención de estructuras más finas que tenían expuestas el plano (001) y de mayor área superficial. Por ejemplo, esferas jerárquicas formadas por nano-hojas ultradelgadas, que contienen casi 100 % de facetas (001) expuestas y un área superficial de $\sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$, las cuales fueron obtenidas mediante síntesis solvotermal usando una mezcla de dietilentriamina y alcohol isopropílico como solvente e isopropóxido de titanio (IV) como precursor [37].

Por otro lado, nanopartículas con facetas diferentes a las (101) y (001) también se han obtenido, ya que la forma de los nanocristales de anatasa durante la síntesis química es directamente influenciada por el pH y los aditivos usados [38–42]. Monocristales de anatasa con las facetas (001) y (110) expuestas fueron obtenidas en una mezcla de agua, peróxido de hidrógeno y ácido fluorhídrico usando como precursor polvos de Ti [43]. Como se mencionó inicialmente, el HF estabiliza los planos (001) de la anatasa, al reducir la energía superficial de éstos. Sin embargo, la presencia del H_2O_2 es esencial para la formación de monocristales con las facetas expuestas (001) y (110). Por otro lado, nano-barras de anatasa con un gran porcentaje de planos (100) fueron obtenidas mediante tratamiento hidrotérmico de nano-tubos de titanatos de sodio bajo condiciones alcalinas. Por su parte, Fedholff *et al.* [44] investigaron una serie de nanopartículas de anatasa comercial y encontraron que éstas no estaban monodispersas y la forma de la partícula no era uniforme, además de que las facetas (101) y (001) presentaban sólo un pequeño porcentaje. Resultando que, las nanopartículas estaban formadas principalmente por las facetas (100) o (111) y también mostraban las facetas (110), (112), (102), (103), (104), (106) y (108), dependiendo de la forma de la partícula (fig. 1.4).

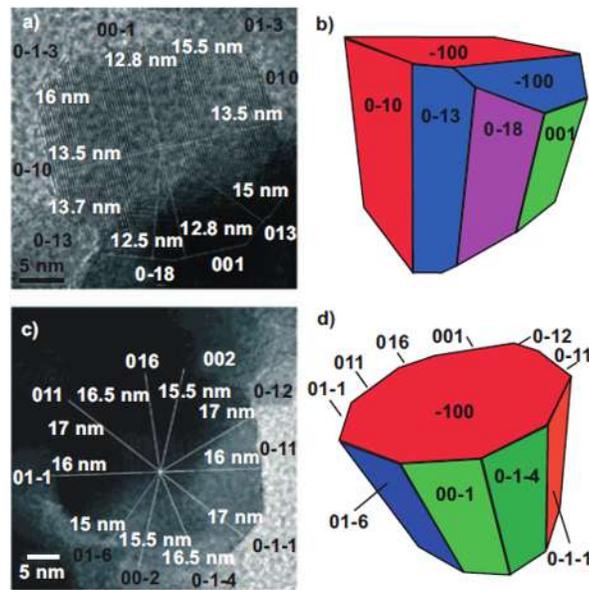


Figura 1.4: Imágenes de METAR y reconstrucción de la forma de polvos comerciales (PC 50) de nanopartículas de anatasa, a) y b) cubo truncado y c) y d) prisma [44].

1.1.2.3. Estructuras de 0D, 1D, 2D y 3D de anatasa

Los nano-materiales son aquellos en los cuales al menos una de sus dimensiones está en la escala de 1–100 nm y que exhiben propiedades únicas [45]. El hecho de que los nano-materiales muestren propiedades diferentes a los materiales no nanométricos se debe a que en la nanoescala el efecto del confinamiento cuántico es significativo en las propiedades eléctricas, las térmicas y las ópticas. Otra característica importante de estas estructuras es que, los nano-materiales tienen una alta fracción de átomos en su superficie, los cuales se comportan diferente de los átomos que están dentro del material y modifican las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas de éstos. Por otro lado, en los nano-materiales no sólo el tamaño de partícula afecta sus propiedades, sino que también su forma. Por lo que, los nano-materiales se pueden clasificar en cuanto a su forma en estructuras de cero-dimensiones (0-D), una-dimensión (1-D), dos-dimensiones (2-D) y tres-dimensiones (3-D) [46]. En los materiales de 0-D sus dimensiones son nanométricas en todas las direcciones. En los 1-D dos dimensiones son nanométricas y la tercera dimensión es más grande (por ejemplo micrométrica). Los nano-materiales 2-D se refieren a

hojas muy delgadas. Finalmente, los 3-D son estructuras micro o nanoporosas o bien materiales nanoestructurados.

Sobre las nanoestructuras 0-D o nano-puntos de TiO_2 (anatasa) se ha reportado que son importantes ya que muestran más capacidad de almacenamiento de energía así como mayor eficiencia en la conversión de energía, comparado con materiales no nanométricos [47, 48]. La preparación de nano-puntos de TiO_2 de tamaño pequeño y de alta densidad de puntos sobre un sustrato tiene gran relevancia debido a que el tamaño pequeño de las estructuras promueve el efecto cuántico, mientras que una alta densidad de puntos promueve el hecho de que los dispositivos se miniaturizen e incrementen su desempeño [49]. Sin embargo, hay muy pocos documentos científicos sobre la preparación y aplicación de puntos cuánticos [50, 51], la mayoría de los documentos es sólo sobre nano-puntos que no muestran el efecto del confinamiento cuántico. Drbohlavova *et al.* [50] prepararon puntos cuánticos de TiO_2 de tamaño menor a 10nm en un arreglo hexagonal y con una separación entre partículas de 15 nm, a través de un proceso de anodizado. Los resultados mostraron que los puntos cuánticos de TiO_2 mostraron fotoluminiscencia en la región de luz visible. Por lo que, este detector fluorescente tiene aplicaciones en diagnósticos clínicos.

Las nanoestructuras 1-D de TiO_2 tales como nano-tubos, nano-alambres y nano-barras son de gran interés científico por sus propiedades peculiares, originadas por su baja dimensionalidad [52]. En el caso específico de los nano-tubos, éstos tienen características geométricas únicas con propiedades ópticas, eléctricas y químicas sobresalientes [53]. Además, al inducir el autoensamblaje ordenado de los nano-tubos, las estructuras 3-D resultantes presentan un área superficial grande con una alta actividad electrofotocatalítica [54]. Por lo que, los nano-tubos de TiO_2 se han usado para materiales con superficies autolimpiables [55], celdas solares sensibilizadas con colorantes [56], fotocátalisis [54] e implantes médicos [57], entre otros.

Las nano-hojas o estructuras 2-D de TiO_2 tienen un espesor molecular y son extremadamente anisotrópicas. Los espesores de estas nano-hojas se encuentran generalmente alrededor de 1 nm y sus dimensiones laterales están en el orden de los

micrómetros [58]. Además, estas estructuras son de gran interés por que tienen una alta área superficial y otras propiedades relacionadas con su estructura [59, 60]. En un artículo publicado recientemente, Leng *et al.* [60] obtuvieron agregados de nano-hojas de anatasa de 20 a 50 nm de espesor por 200 nm de longitud mediante un proceso de exfoliación y determinó que estas estructuras eran de mayor eficiencia en los ánodos de las pilas de Li, comparado con nano-tubos o nanopartículas de anatasa.

Las nanoestructuras 3-D de TiO_2 aparte de poseer una gran área superficial tienen otras propiedades sobresalientes comparado con materiales más gruesos, debido a que también muestran el efecto del tamaño cuántico [61]. Además, el desempeño y aplicación de estas nanoestructuras también depende de su estructura y morfología. Así, algunas nano-arquitecturas 3-D de TiO_2 son nano-bolas (estructuras dendríticas) [62] y estructuras porosas [63]. En cuanto a las estructuras porosas de TiO_2 , en especial las que presentan arreglos ordenados, con espaciamientos en el orden de la longitud de onda de la luz visible, pueden ser usados como materiales fotónicos de brecha de energía debido a que los cristales de TiO_2 tienen un índice de refracción grande y son transparentes en la región de la luz visible [64, 65]. Además, en las celdas solares sensibilizadas con colorantes obtener películas de TiO_2 nanoporoso, formadas por partículas nanométricas, es importante para tener mayor eficiencia en la transformación de energía solar a eléctrica; a través del incremento del área superficial, la longitud de difusión de los electrones y el tiempo de vida de la recombinación del electrón [66].

1.1.2.4. Los métodos más comunes de síntesis de nanoestructuras de anatasa

En esta sección se mostrarán algunos de los métodos para la síntesis de nanoestructuras, dándole mayor atención a los métodos de síntesis química en solución; ya que en estos procedimientos es posible tener control en el tamaño de la partícula, la distribución del tamaño, la forma, la cristalinidad y la orientación cristalográfica [39].

En la fabricación de nano-puntos de TiO_2 , sobre un sustrato, se requiere que los métodos de síntesis sean fáciles, reproducibles, económicos y que se tenga control tanto en el tamaño como en la densidad de estas estructuras 0-D [67]. Por lo que, varios métodos han sido utilizados para preparar los nano-puntos tales como litografía [68], anodización [50], síntesis con templantes [69, 70], deposición en fase vapor [71] y sol-gel/recubrimiento por rotación [67], entre otros.

Las nanoestructuras unidimensionales (1-D) se han sintetizado mediante técnicas tales como vapor-líquido-sólido (VLS), deposición química de vapor (DQV), litografía de haz de electrones, sol-gel, solvotermal, anodización, entre otras [72]. Para el caso de los nano-tubos de TiO_2 , uno de los métodos de síntesis más comunes para obtenerlos es la anodización. En este proceso, películas de nano-tubos se pueden formar en electrolitos acuosos y no-acuosos que contienen pequeñas cantidades de iones de flúor [53]. Así los nano-tubos resultantes pueden ser altamente ordenados [53], tener longitudes de varios cientos de nm a muchos cientos de μm [73, 74] y diámetros en el orden de alrededor de 15 nm a cientos de nm [75].

Nanoestructuras de TiO_2 2-D como las nano-hojas han sido obtenidas mediante síntesis solvotermal [33] e hidrotermal [76], usando iones de flúor que además inducen la presencia de facetas de alta energía. Más recientemente, en el año 2014, Leng *et al.* [60] mostraron un método para sintetizar nano-hojas de TiO_2 en grandes cantidades a través de la exfoliación de partículas, en medio básico y usando un surfactante.

Las nano-bolas 3-D, por ejemplo estructuras dendríticas constituidas por nano-barras, nano-listones o nano-alambres, son difíciles de obtener debido a la rápida hidrólisis de los precursores del TiO_2 [62]. No obstante, este tipo de morfologías se han podido sintetizar mediante tratamiento hidrotermal [62]. Con referencia a las estructuras porosas 3-D, éstas se pueden obtener directamente mediante pulverización catódica [77] o anodización [78] sobre un sustrato. Otra forma de obtener estas estructuras 3-D es sintetizando nanopartículas mediante métodos tales como sol-gel, tratamiento solvotermal, tratamiento hidrotermal [20], luego se forman suspensiones coloidales y finalmente se deposita este material sobre algún sustrato

mediante la técnica de recubrimiento por inmersión [79], recubrimiento por rotación [80], recubrimiento por flujo [81], etcétera.

1.1.2.5. Propiedades de las nanoestructuras de anatasa

En párrafos anteriores se ha comentado que las propiedades de las nanoestructuras varían en función del tamaño y la forma de éstas. Lo anterior sucede debido a que el movimiento de los electrones y los huecos en nano-materiales semiconductores es afectado por el efecto del confinamiento cuántico, además de que las propiedades de transporte asociadas con fonones y fotones es grandemente afectada por la nanoestructura del material [82, 83]. Más aún, tanto el área superficial específica como la relación superficie/volumen se incrementan notablemente a medida que el tamaño de partícula disminuye. Las áreas superficiales grandes son importantes en el desempeño de varios dispositivos de TiO_2 , debido a que facilita las reacciones o interacciones superficiales o interfaciales entre el material y el medio donde interactúa [84]. Actualmente protocolos de síntesis de baja temperatura permiten la obtención de TiO_2 altamente cristalino, además de que se tiene control sobre el tipo de polimorfo formado (anatasa, rutilo o brookita) y sobre la porosidad formada (intra o intercrystalina) [85]. Algunos de estos protocolos, en los que se han obtenido materiales con áreas superficiales en el rango de 1 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, son síntesis sol-gel acuosa ácida de baja temperatura, síntesis en emulsión, tratamientos solvotermales e hidrototermales, síntesis inducida por microondas, síntesis sonoquímica y deposición química de vapor. Así, para aumentar el desempeño de aplicaciones tales como celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC) o bien en fotocátalisis es importante producir nanoestructuras de anatasa de alta área superficial. En el caso de las CSSC, Chen *et al.* [86] prepararon películas nanoporosas de anatasa mediante el método solvotermal/*doctor blade* con un área superficial de $89.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y con una eficiencia de la CSSC de 7.2%. También, ellos observaron que cuando usaban partículas de TiO_2 de menor área superficial $\sim 57 \text{ m}^2/\text{g}$ (P25) la eficiencia era menor (5.7%). Por lo tanto, el papel del área superficial es fundamental en estos dispositivos.

1.1.2.6. La correlación nanoestructura–propiedades ópticas

Las películas delgadas de TiO_2 tienen propiedades ópticas interesantes; poseen una brecha de energía amplia, son transparentes en la región del espectro visible y tienen un alto índice de refracción en un extenso rango del espectro electromagnético (desde el ultravioleta hasta la región del infrarrojo lejano) [87]. Sin embargo, las propiedades ópticas del TiO_2 (transmitancia, índice de refracción, coeficiente de extinción, brecha de energía) dependen de manera importante de la nanoestructura del material. El tamaño de grano en las películas afecta fuertemente la transmitancia. Yu *et al.* [88] obtuvieron películas de TiO_2 mediante deposición en fase líquida y después las calcinaron a diferentes temperaturas. El resultado fue que a 700°C la transmitancia de la película era tan solo de 60 % en el rango del espectro visible, lo que se atribuye a la dispersión de la luz en los granos de dimensiones de varios cientos de nanómetros que fueron formados a esta temperatura. Por otro lado, con respecto del índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas de anatasa, Sundari *et al.* [89] prepararon películas de anatasa mediante rocío pirolítico y observaron que el índice de refracción y el coeficiente de extinción eran afectados por la nanoestructura. El índice de refracción de las películas de anatasa varió en función del nivel de porosidad. La película con la mayor porosidad (59 %) presentó un índice de refracción bajo de 1.98 a una longitud de onda de 633 nm, mientras que la otra película con 38 % de porosidad mostró un índice de refracción mayor de 2.36. Mientras que el coeficiente de extinción fue muy bajo en la región de la luz visible y las diferencias observadas las atribuyeron al espesor y a la rugosidad de las películas. Finalmente, la brecha de energía de las películas de TiO_2 esta influenciada por el tamaño de grano, lo que se debe al confinamiento cuántico. Además, de acuerdo con la relación de Brus, el efecto del tamaño cuántico ocurre sólo cuando el tamaño de grano es menor a los 10 nm [90]. Naceur *et al.* [91] obtuvieron películas nanoestructuradas de anatasa mediante el método sol–gel/recubrimiento por rotación, las cuales después fueron calcinadas a diferentes temperaturas. Las películas mostraron valores altos en la brecha de energía (3.47 eV) a 400°C y a medida que se incrementaba la temperatura hasta los 800°C la brecha de energía disminuyó a 3.2 eV; que es el

valor característico de las partículas grandes de anatasa.

1.1.3. Aplicaciones de las películas delgadas de TiO_2 en celdas solares y fotocatalisis

La titanía es uno de los óxidos que más se han estudiado a causa de su alto índice de refracción, sus propiedades oxidantes, su estabilidad química, su bajo costo ², su nula contaminación secundaria, su biocompatibilidad y su carácter semiconductor [92–94]. Sin embargo, los polimorfos de mayor interés científico y tecnológico son la anatasa y el rutilo, mientras que la brookita es poco común, difícil de obtener en el laboratorio [95] y existe menos conocimiento sobre sus propiedades con respecto de las otras fases del TiO_2 [96]. De manera tradicional, el TiO_2 es usado como pigmento en pinturas, recubrimientos, plásticos, papel, fibras, alimentos y cosméticos. Estas aplicaciones se deben a que el TiO_2 es opaco, da brillo y blancura, resultado de que este compuesto presenta un alto índice de refracción y reflectancia. Por otro lado, debido a que también es un semiconductor, el TiO_2 tiene un gran potencial para su aplicación en la obtención de energía y en el cuidado del medio ambiente. Actualmente, el TiO_2 se usa en aplicaciones de tecnología moderna tales como sensores, celdas fotovoltaicas, fotocatalisis y celdas de foto-electrólisis que separan el H_2 y O_2 del agua [2]. En celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC), la anatasa es más usada debido a su mayor área superficial, con respecto del rutilo, lo que promueve el aumento de la eficiencia en las CSSC [97, 98]. Por otro lado, el TiO_2 tiene baja eficiencia en fotocatalisis ya que sólo puede aprovechar la energía de la luz ultravioleta debido a su amplia brecha de energía (>3 eV). En consecuencia, el desarrollo de nuevas generaciones de sistemas fotocatalíticos de TiO_2 tiene como finalidad aumentar el rendimiento de la absorción de la luz solar [99].

En los siguientes párrafos, se presentará más información sobre la aplicación del TiO_2 en celdas solares y fotocatalisis.

² Por ejemplo un kilogramo de TiO_2 grado alimenticio tiene un costo de alrededor de \$ 100.00 pesos.

1.1.3.1. Celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC)

Las celdas solares de películas delgadas pueden fabricarse con tres clases de materiales: La primera clase consta de fases de silicio amorfo, nanocristalino y policristalino, la segunda de compuestos semiconductores de calcogenuros policristalinos y la tercera de materiales emergentes basados en polímeros y colorantes organometálicos [100]. Dentro de la tercera clase de celdas solares de película delgada se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC), las cuales están basadas en óxidos semiconductores, los mejores candidatos son TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 y Zn_2SnO_4 [101].

Un esquema de una celda solar tipo CSSC se muestra en la figura 1.5. Las partes principales de la celda son un semiconductor mesoporoso (usualmente TiO_2 , sensibilizado con un colorante), un sustrato transparente y conductor, y un electrolito que está constituido por un par redox (I^-/I_3^-) [100]. Al modificar las propiedades de transporte de electrones del TiO_2 es posible mejorar el desempeño de estas celdas. Rajan *et al.* [102] discuten la obtención de materiales compuestos, estructuras núcleo/cubierta de TiO_2 -óxidos metálicos y TiO_2 dopada, donde miden parámetros opto-electrónicos, para aplicación en celdas CSSC.

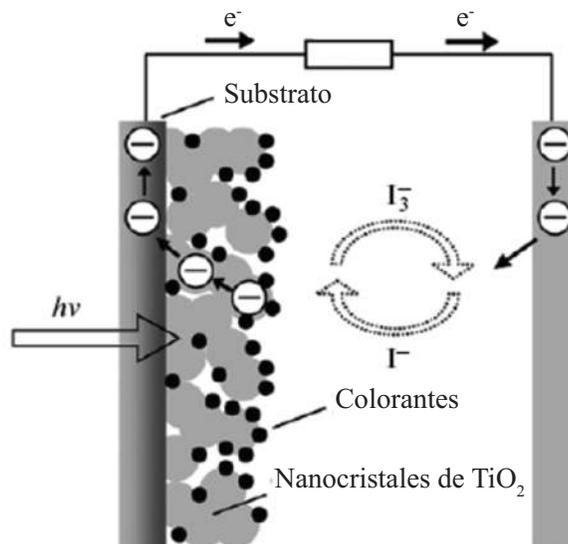


Figura 1.5: Esquema de una celda solar sensibilizada con colorantes (CSSC) [100].

Nanoestructura de las películas de TiO_2 que se usan como fotoánodos en las CSSC

La morfología del polvo puede afectar también la eficiencia de las celdas CSSC [103]. La estructura porosa del electrodo de anatasa permite reducir la transparencia y mejorar la dispersión de la luz dentro de ésta, para mejorar la captura de los fotones a través de las moléculas del colorante. Otro método para incremento en la eficiencia de las celdas solares es el uso de puntos cuánticos o nanopartículas metálicas, las cuales capturan la luz solar ya que éstas dispersan los fotones dentro de las celdas solares. En las nanopartículas metálicas se encuentran plasmones de superficie, los cuales son oscilaciones de electrones coherentes que existe en la interface de dos materiales (ejemplo interface metal–dieléctrico). Cuando los plasmones de superficie se acoplan con fotones se forman otras cuasi-partículas llamadas polaritones i.e. plasmones de superficie. Como en el caso de las nanopartículas de Ag y Au en que las bandas de absorción de su plasmón de superficie están en la región del espectro electromagnético del visible y del infrarrojo cercano [104].

1.1.3.2. Fotocatálisis

La actividad fotocatalítica del TiO_2 se puede usar en la purificación del medio ambiente, ya que el material degrada contaminantes orgánicos y forma sustancias inocuas como CO_2 y H_2O . El problema radica en que el TiO_2 sólo presenta actividad fotocatalítica al ser expuesto a la radiación UV. Sin embargo en la actualidad existen muchas publicaciones donde modifican al TiO_2 para que se pueda aprovechar en el rango de la luz visible. En consecuencia, este compuesto se puede utilizar para purificación del aire, agua, suelos, tratamiento de residuos, derrames de petróleo y como agente antibacterial. Las técnicas que se usan para modificar el TiO_2 y en consecuencia mejorar su respuesta en el rango de la luz visible son cargas con metales nobles, dopado con iones, sensibilización con colorantes e implantación de iones metálicos, entre otros [2]. A continuación se muestran dos investigaciones donde se estudia claramente el efecto del dopado y codopado de la TiO_2 sobre su actividad fotocatalítica. Liu *et al.* [105] obtuvieron TiO_2 mesoporoso dopado con N median-

te síntesis hidrotérmal en dos etapas, después depositaron el material mediante la técnica “doctor–blading” y midieron la actividad fotocatalítica del material con la degradación de rodamina B. Los autores demostraron que el TiO_2 mesoporoso dopado con N muestra mucho mejor actividad fotocatalítica que los que no están dopados, tanto en luz UV como visible. Zhang *et al.* [97] obtuvieron TiO_2 codopado con Y y N usando el método sol–gel. Después, la actividad fotocatalítica la analizaron con la degradación del azul de metileno. Los resultados mostraron que la actividad fotocatalítica de las muestras dopadas con 0.05 % Y y con N, son mejores con respecto del TiO_2 puro. Mejor aún, la muestra codopada con 0.05 % atómico Y y N presentó el mejor rendimiento fotocatalítico. Sin embargo, el rendimiento de la muestra codopada disminuye cuando la concentración de Y es mayor a 0.05 % atómico. Esto se atribuye a que el Y recombina los portadores de carga fotogenerados.

1.2. Síntesis química de nanopartículas de TiO_2

La investigación en nanociencia y nanotecnología ha crecido exponencialmente en las últimas décadas, debido a que cuando el tamaño de los materiales se hace cada vez más pequeño éstos presentan nuevas propiedades físicas, químicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, entre otras [82, 83, 106, 107]. Una de las variables que se ve afectada de manera significativa es el área superficial específica de un material, la cual se incrementa dramáticamente a medida que el material disminuye de tamaño [84, 106]. La alta área superficial específica es muy importante en algunos de los dispositivos de TiO_2 , ésta facilita las interacciones y/o reacciones que ocurren en las interfases o bien en la superficie del TiO_2 [22]. El dióxido de titanio es uno de los óxidos más intensamente estudiados debido a su amplio rango de aplicaciones [98, 108]. Por ejemplo, en la celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC) el control de la nanoestructura de la anatasa es el principal objetivo, ya que el tamaño de las nanopartículas de anatasa afecta la eficiencia de las celdas solares de TiO_2 (CSSC) al incrementar el área superficial efectiva de absorción del colorante.

La síntesis química en solución es uno de los métodos más eficientes y económicos para obtener nanoestructuras de TiO_2 con propiedades físicas y químicas únicas.

En la literatura hay reportados diferentes tipos de métodos para la preparación de nanopartículas de TiO_2 tal como, microemulsión, precipitación química, síntesis hidrotermal o solvotermal y sol-gel [109–111]. Sin embargo, para que el TiO_2 cristalice se requiere generalmente de una etapa adicional de calcinación, lo que puede llevar a una transformación de fase y pérdida del área superficial [85, 112]. Recientemente, protocolos de baja temperatura de síntesis en solución tales como síntesis sol-gel ácida acuosa, hidrotermal o solvotermal han permitido obtener titania nanocrystalina, de alta área superficial y con un alto grado de control sobre los polimorfos formados [85, 85].

En la literatura sobre el tema se encuentran diferentes métodos para obtener el TiO_2 , a través de los cuales es posible controlar la morfología y el tamaño de las nanopartículas formadas. Algunos de estos métodos son sol-gel, tratamiento hidrotermal y solvotermal (estos últimos dos métodos pueden ser asistidos por microondas), uso de micelas y micelas inversas, por mencionar algunos [20]. Sugimoto *et al.* [113] obtuvieron partículas de anatasa uniformes con diferentes morfologías mediante la transformación de fase del gel de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ por medio de un tratamiento hidrotermal a 140°C por 3 días, usando aditivos para controlar la forma de éstas, tales como el oleato de sodio, el estearato de sodio, y las aminas primarias, secundarias y terciarias. Sus resultados muestran que las morfologías de las nanopartículas se pueden modificar de cúbicas a elipsoidales, de tal suerte que en estas últimas se puede controlar la relación de aspecto. Suprabha *et al.* [114] sintetizaron en un horno de microondas convencional nanopartículas de titania en forma de cubos, esferas y barras, al controlar el tiempo de síntesis y el pH del medio de reacción. Mediante tratamiento hidrotermal se han obtenido nanotubos de titania con el procedimiento propuesto por Kasuga *et al.* [115], en el cual se combina el TiO_2 con una solución acuosa de NaOH y la mezcla resultante se coloca en la autoclave a temperaturas entre 100 y 200°C , aproximadamente.

1.2.1. Síntesis sol-gel

El proceso sol-gel es un método versátil usado para producir materiales cerámicos [116–118]. Este proceso ocurre de la siguiente manera [116]: primero una suspensión coloidal (sol) es obtenida de la hidrólisis y reacciones de polimerización del precursor. Luego, tanto la completa polimerización del precursor como la pérdida del solvente conducen a la transición de la suspensión coloidal a la formación del gel. Además, este proceso permite la obtención de polvos, fibras, recubrimientos, monolitos y estructuras con poros ordenados. Por otro lado, algunas de las ventajas de este proceso son el hecho de que se pueden obtener materiales de muy alta pureza y a temperaturas más bajas que el proceso cerámico convencional.

En esta investigación interesa la obtención de nanopartículas a través de este método, por lo que el control nanoestructural de las partículas de TiO_2 mediante el proceso sol-gel se discutirá en los siguientes párrafos en función del tipo de precursor, concentración, pH, temperatura y aditivos [82].

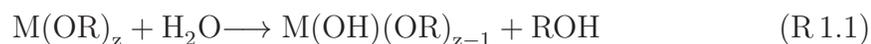
1.2.1.1. Tipos de precursores usados en la síntesis sol-gel

Algunos precursores que se pueden usar en el proceso de síntesis sol-gel son sales o alcóxidos del metal deseado (M). En cuanto a los alcóxidos, también llamados alcoholatos, son compuestos con fórmula química $\text{M}(\text{OR})_Z$ que resultan de la reacción entre un metal (M) y un alcohol (ROH) [119]. La mayoría de los alcóxidos son líquidos y presentan reacciones de hidrólisis y condensación [120, 121], las cuales se explicarán más adelante. Con respecto de los alcóxidos de titanio, la reacción de hidrólisis no solamente es más rápida que la de condensación sino que es mucho más exotérmica [122]. Además, la velocidad de hidrólisis de los alcóxidos, $\text{Ti}(\text{OR}^n)_4$, decrece en la medida que aumenta la longitud de la cadena del grupo alquilo [123, 124], lo que es consistente por el efecto estérico de estas cadenas. Sin embargo, debido a que los alcóxidos de titanio se hidrolizan rápidamente la síntesis sol-gel es difícil de controlar [125] y las variaciones en el proceso de preparación puede llevar a la obtención de productos muy diferentes. Por lo que, la cinética de hidrólisis debe

de ser controlada a través de la relación agua/alcóxido, separación molecular mediante dilución, medio de hidrólisis, catalizador, temperatura de reacción, grupos alquilo o con el uso de surfactantes [106, 126]; ya que esta etapa de síntesis afecta la nanoestructura del TiO_2 .

1.2.1.2. Reacciones de hidrólisis y condensación

En el método sol–gel generalmente se utilizan precursores de alcóxidos metálicos para formar los respectivos óxidos metálicos y durante la síntesis de estos últimos se llevan a cabo dos reacciones: la hidrólisis y la condensación. Este método es ampliamente utilizado para preparar nanocristales de dióxido de titanio. El proceso–sol gel tiene varias etapas, en la etapa inicial se lleva a cabo la hidrólisis del alcóxido metálico en la que los grupos alcoxi (OR) son reemplazados por ligandos hidroxilo (OH) [119], como se observa a continuación:



Esta reacción de hidrólisis está afectada por diversos factores tales como: la naturaleza del grupo alquilo, el tipo de solvente, la concentración de cada especie química en el solvente, la relación molar de agua a alcóxido y la temperatura. Luego, el producto, M(OH)(OR)_{z-1} , continúa reaccionando hasta formar monómeros.



En la siguiente etapa se forma el gel, como los monómeros son inestables reaccionan y forman un polímero. Posteriormente, el gel se seca y calcina para obtener el correspondiente óxido [127].

1.2.1.3. Cantidad de agua usada durante la síntesis

La nanoestructura del TiO_2 depende de manera importante del tipo y la concentración de solvente usado [128, 129]. Así, en la obtención de nanopartículas de TiO_2 la cantidad de agua usada en la síntesis afecta de manera importante la nanoestruc-

tura del material. De manera más específica, el tamaño del precipitado formado es controlado a través de una relación apropiada de agua/alcóxido de titanio [130, 131]. Así, para obtener un material fino, una relación de agua a alcóxido metálico grande conducirá a la obtención de nanopartículas por el hecho de que las partículas formadas bajo estas condiciones presentan dimensiones próximas al núcleo [132–137]. Es decir, como la concentración del alcóxido metálico es pequeña, la distancia de difusión es muy grande en el seno del líquido y en consecuencia la difusión limita el crecimiento de la partícula.

Por lo que, en general en la síntesis de TiO_2 se observan dos regímenes, la síntesis con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido metálico}$ (r) baja y la síntesis con un valor de r alto. A valores bajos de r (<10) se obtienen agregados esféricos y monodispersos con dimensiones de $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$, formados por nanocristalitas [138–142]. Por otro lado, en la síntesis de TiO_2 con una alta relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido metálico}$ ($r \gg 10$), la hidrólisis de los alcóxidos es rápida e inmediatamente ocurre la precipitación de agregados grandes de color blanco. La peptización de estos productos de hidrólisis, a temperaturas mayores a los 50°C en presencia de ácidos o álcalis, produce la dispersión de estos precipitados en pequeños agregados y partículas primarias ($< 100\ \text{nm}$) [143–145], y sorprendentemente también se observa que los polvos cristalizan [25, 103, 146, 147]. Sin embargo, durante dicho tratamiento es posible que algunas partículas permanezcan amorfas debido a la hidrólisis incompleta de los alcóxidos [16].

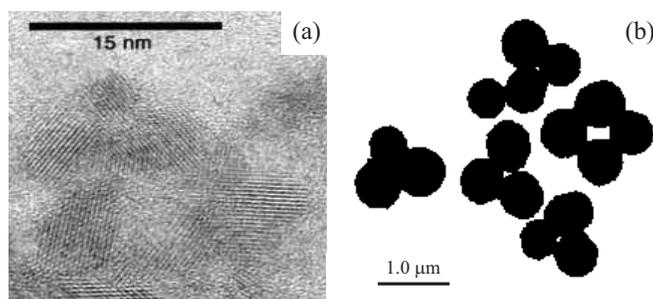


Figura 1.6: Tamaño de partícula en la síntesis sol–gel en función de la relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido metálico}$ (r). Partículas de TiO_2 obtenidas a un valor de r de a) 200 [148] y b) 3 [149].

1.2.1.4. La importancia de la etapa de peptización durante la síntesis

La peptización de un precipitado obtenido con una relación alta de H_2O /alcóxido metálico es afectada por el pH de la solución. Por lo que, en este proceso de peptización es posible usar un ácido o una base, ya que la estabilidad electrostática de las partículas se obtiene con valores de pH que se encuentran lejos del punto isoeléctrico de las nanopartículas de titania (6.5–7) [85]. Hore *et al.* [145] produjeron anatasa del isopropóxido de titanio y mostraron la influencia de la etapa de peptización ácido/base sobre la nanoestructura de la partícula, determinando que en la peptización ácida se obtienen mayores áreas superficiales. Ellos usaron ácido nítrico o una mezcla de ácido acético y nítrico o hidróxido de tetrametilamonio para peptizar el material a una temperatura de 80 °C. Posteriormente se realizó un tratamiento hidrotermal en el rango de temperaturas de 180–230 °C y se obtuvieron nanopartículas de anatasa con tamaños y áreas superficiales entre 15–40 nm y 39–145 m^2/g , respectivamente. Los polvos peptizados con la mezcla de ácido acético y ácido nítrico mostraron el más bajo tamaño de partícula y la más alta área superficial. Kumar *et al.* [150] analizaron la diferencia entre las partículas peptizadas y no peptizadas sobre la sinterización y transformación de fase. Entonces, cristalitas de anatasa, de 6 nm, fueron preparadas a partir de la hidrólisis del isopropóxido de titanio y peptizadas con ácido nítrico y calentamiento a 80°C por 12 h. En el procedimiento de peptización, los iones H^+ del ácido nítrico formaron un sol estable. Éstos se adsorben sobre la superficie de la titania e inducen una alta carga superficial. Por otro lado, el sol no-peptizado forma agregados de partículas primarias. La muestra peptizada fue microporosa y mostró una distribución de poros uniforme con diámetros menores a 2 nm y un área superficial específica de 160 m^2/g . Con respecto de la titania no-peptizada, ésta muestra una distribución de poros bi-modal debido a la presencia de agregados y un área superficial específica de 300 m^2/g . Así, los procesos de engrosamiento y agregación pueden competir con los de nucleación y crecimiento, modificando la distribución de tamaño de partícula en un sistema [148]. En cuanto al uso de ácido nítrico, a un pH por debajo del punto isoeléctrico (por ejemplo pH=1–2), la superficie del TiO_2 adquiere una carga superficial bastante

grande conduciendo a la formación de un sol muy estable. Yoldas [151] y Hu [152] encontraron que la peptización con ácidos fuertes que contengan aniones que no formen complejos (por ejemplo HNO_3 , HCl , HClO_4) producen suspensiones estables. So *et al.* [153] encontraron que una relación molar de ácido nítrico/isopropóxido de titanio tiene un efecto retardante en la formación del rutilo, por lo que se forma a temperaturas superiores a los 750°C .

1.2.1.5. El efecto de la temperatura

Generalmente, el producto obtenido después de las reacciones de hidrólisis y condensación es amorfo por lo que se requiere un tratamiento térmico a temperaturas mayores a los 400°C para cristalizar el TiO_2 , sin embargo este tratamiento adicional trae como consecuencia el crecimiento de grano y la reducción del área superficial. Pero como se mencionó anteriormente, alternativas de síntesis, como el proceso sol-gel ácido acuoso permiten la obtención de nanopartículas de TiO_2 altamente cristalinas a bajas temperaturas de síntesis [148]. Por ejemplo, Li *et al.* [154] prepararon nanopartículas de TiO_2 , con dimensiones menores a 10 nm y parcialmente amorfas, por el método sol-gel en condiciones ácidas, en una mezcla de agua/etanol como solvente y a bajas temperaturas de síntesis. Sin embargo, el alta área superficial obtenida bajo estas condiciones ($248 \text{ m}^2/\text{g}$) se redujo abruptamente al calcinar el material a 700°C ($2 \text{ m}^2/\text{g}$), a causa del aumento del tamaño de partícula (tabla 1.2).

Tabla 1.2: Aumento del tamaño de partícula durante la calcinación de partículas de TiO_2 (datos tomados de la referencia [154]).

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	d(nm)*	A_{BET}^\dagger (m^2/g)
60	<3	248
300	20	171
500	28	—
700	143	2

*Tamaño de la partícula.

†Área superficial específica BET.

Otra alternativa para obtener nanopartículas es el control del crecimiento de la partícula a elevadas temperaturas a través de fases secundarias que restrinjan la

movilidad de las fronteras de grano [13]. Wu *et al.* [155] lograron retener el tamaño de partícula a altas temperaturas en nanocristales de SnO₂, TiO₂ y ZrO₂ usando esta opción. Ellos modificaron la superficie de los óxidos metálicos reemplazando el grupo hidroxilo superficial por grupos metilsilil. Estos grupos sustituyentes cuando se descomponen en aire a temperaturas mayores a 350°C forman SiO₂, el cual evita la movilidad de las fronteras de grano y en consecuencia el crecimiento de la partícula.

1.2.1.6. El efecto del tipo de surfactante

Los surfactantes son aditivos frecuentemente usados en la síntesis de nanoestructuras ya que reducen la tensión superficial, controlan el tamaño, la forma de la partícula y la porosidad del material [156–162]. Además, los surfactantes pueden ser catiónicos, aniónicos, neutros, zwitteriónicos, poliméricos, entre otros [163–165]. Por lo que, la diversidad de surfactantes y la posibilidad de usar diferentes estrategias de síntesis permite el control nanoestructural del TiO₂. Liao y Liao [159] controlaron el tamaño y la forma de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas mediante sol–gel a través del uso de surfactantes. En la síntesis usaron cloruro de titanio como precursor, una mezcla de agua etanol como solvente, HCl y surfactantes (laurilsulfato sódico y dodecilmecanosulfonato de sodio). Luego de la calcinación a 500 °C, la forma de las partículas obtenidas con el laurilsulfato sódico fue cúbica con una dimensión promedio de 250 nm (fig. 1.7a), mientras que con el dodecilmecanosulfonato de sodio las partículas presentaron una forma elipsoidal y un mayor tamaño de partícula (fig. 1.7b). El hecho de que se produzcan partículas con diferentes formas se debe a que los surfactantes se adhieren a ciertas facetas y las estabilizan reduciendo su energía superficial, lo que permite producir partículas con diferentes geometrías.

Por otro lado, Bosc *et al.* [166] compararon la porosidad y el área superficial obtenida en materiales sintetizados con el método sol–gel con y sin el uso de surfactantes. En el proceso sol–gel, ellos usaron isopropóxido de titanio como precursor de la titania y HCl para peptizar a 30°C. La fase anatasa fue observada en 2 h de peptización, y una mezcla de anatasa–rutilo fue formada después de 5 h de llevado a cabo este procedimiento. Al calcinar a 350 °C sin usar surfactantes, el área superficial de

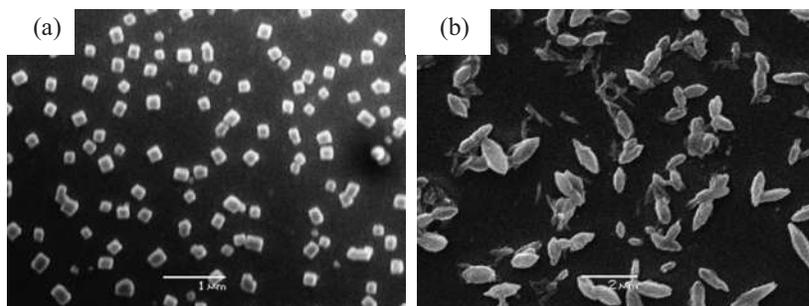


Figura 1.7: Efecto del surfactante sobre el tipo y la forma de partícula de TiO_2 obtenido mediante sol-gel. Partículas de TiO_2 obtenidas con a) laurilsulfato sódico 200 y b) dodecylbencenosulfonato de sodio [159].

la anatasa fue de $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Usando el surfactante tipo copolímero tribloque de poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) como plantilla, los autores lograron obtener una mesoporosidad ordenada con una área superficial de $190 \text{ m}^2/\text{g}$. En este caso, el surfactante funciona como una plantilla permitiendo obtener estructuras con porosidad ordenada y una estrecha distribución de tamaño de poro.

1.2.1.7. El efecto de agentes quelantes en la temperatura de transformación anatasa-rutilo

La obtención de alguna fase del TiO_2 depende significativamente de los parámetros de síntesis: precursores, solventes, aditivos, pH, temperatura, entre otros [167]. En el caso de que se forme la fase anatasa, las temperaturas de transición reportadas varían en el rango de $400\text{--}1200^\circ\text{C}$ [168–172], en función del proceso de síntesis. La anatasa nuclea, crece y transforma a rutilo sólo cuando un tamaño crítico es alcanzado. Por lo tanto, una clave de la investigación empieza por enfocarse en el tamaño de partícula por debajo del crítico estable ($<11 \text{ nm}$), sobre la base de la dependencia del tamaño de partícula con la temperatura de transformación anatasa-rutilo [9]. La modificación química de las tasas de hidrólisis y condensación usando agentes quelantes tal como la acetilacetona, alcanolamidas y ácido acético [173] reemplaza los grupos alcóxidos sobre el átomo de titanio central. El efecto del ácido acético formando el complejo titanio-alcoxo-carboxilato puede influenciar la nanoestruc-

tura de la anatasa. Tal efecto quelante del ácido acético es influenciado por el pH del precursor. Suresh *et al.* [174] concluyeron que la magnitud del grado de quelación por el grupo acetato disminuye con un incremento del pH, resultando en una disminución de la temperatura de transformación anatasa–rutilo (tabla 1.3). Ellos también encontraron mediante Raman y TGA que el ligando quelante es muy estable y continúa existiendo en el producto calcinado. El tamaño crítico de partícula así como la estructura superficial es la base para el mecanismo de transformación de fase de la titania [9, 175, 176].

Tabla 1.3: Efecto del pH sobre la temperatura de transformación anatasa–rutilo (datos tomados de la referencia [174]).

Temperatura (°C)	pH			
	3	4	5	6
1000	A / R	A / R	R	R
800	A / R	A / R	A / R	R
600	A	A	A	A
400	A	A	A	A

A: Anatasa

R: Rutilo

1.2.2. El tratamiento solvotermal del producto sol–gel

El proceso solvotermal puede ser definido como una reacción homogénea o heterogénea en la presencia de un medio líquido, por encima de la temperatura ambiente y a presiones >1 bar, en un sistema cerrado [177]. Donde, además del agua (síntesis hidrottermal), otros solventes como el amoníaco, los glicoles y los alcoholes son los medios mas importantes para llevar a cabo dicho proceso de síntesis. La cristalización mediante síntesis solvotermal no es otra cosa más que una reacción isotérmica, donde las sustancias insolubles bajo condiciones atmosféricas se disuelven y cristalizan a temperaturas y presiones más altas, dependiendo de las condiciones de proceso. Además, el tratamiento solvotermal, después del procesamiento sol–gel, puede permitir un buen control de la forma, área superficial y cristalinidad de las nanopartículas de TiO_2 , aunque los nanocristales resultantes se encuentren aglomerados [178–180]. La síntesis solvotermal puede ser realizada en condiciones hidrolíticas y

no-hidrolíticas y en la presencia de un solvente orgánico. Asimismo, en este proceso es posible inducir cambios pequeños en las velocidades de reacción hidrolítica y usar aditivos que permitan cambios en el tamaño y la forma de las nanopartículas cristalinas [180]. En general la síntesis solvotermal permite el control preciso de la forma, el tamaño, distribución, cristalinidad y facetas cristalinas expuestas de las nanopartículas de los óxidos metálicos.

1.2.2.1. Los tipos de solventes usados en tratamientos no acuosos

En la síntesis solvotermal, los solventes además de aumentar la presión del sistema [181] influyen en la nanoestructura del producto final [182]. Durante la reacción, la presión dentro del recipiente incrementa de manera importante la reactividad de los precursores [181]. No obstante, las propiedades del solvente también cambiarán a medida que se modifiquen las condiciones del sistema, así que los datos de equilibrio *PVT* (*P*: presión, *V*: volumen y *T*: temperatura) y las propiedades fisicoquímicas del solvente a altas presiones y temperaturas son de gran importancia para entender los fenómenos que ocurren durante la reacción. Por ejemplo: para el caso del agua cuando se incrementa la temperatura, la densidad de la fase líquida decrece mientras que la densidad del gas aumenta, debido a que una mayor cantidad de moléculas son transferidas a la fase gaseosa. Más aún, las densidades de ambas fases son las mismas cuando se llega al punto crítico (374.15 °C, ~ 218 bar y 0.321 g/cm³), lo que significa que no hay diferencia entre la fase líquida y la gaseosa. Entonces, a temperaturas más altas del punto crítico sólo hay una fase que se llama fluido supercrítico.

Por otro lado, la posibilidad de usar diferentes solventes orgánicos permite explorar una gran variedad de parámetros (peso molecular, polaridad, solubilidad, grupos activos, etc.) y su influencia en la nanoestructura del producto final [183–185]. Dinh *et al.* [180] demostraron que el solvente puede controlar la forma y el tamaño de la partícula al actuar como agente quelante. Ellos usaron diferentes relaciones de oleilamina, ácido oleico y etanol durante la síntesis de TiO₂ para obtener nanocristales con formas de rombo, de rombo truncado, de rombo elongado y de hueso. Apar-

te de controlar la morfología, el solvente afecta de manera importante el grado de cristalinidad de las partículas. En la figura 1.8 se muestran una serie de imágenes de nanopartículas de anatasa obtenidas usando diferentes solventes (2-etanolamina, politetrametileno eter glicol y n-octanol), TiCl_4 como precursor, una temperatura de reacción de $120\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 72 h [182]. En todas la imágenes se observan aglomerados de nanopartículas, cuyos diámetros se encuentran en el rango de 3 – 5 nm. El material obtenido con 2-etanolamina fue el que presentó mayor cantidad de fase amorfa y la partícula presenta una forma irregular (figura 1.8a). Con politetrametileno éter glicol, las partículas son más cristalinas pero continúan siendo irregulares (figura 1.8b). En cuanto al último solvente, el n-octanol, las nanopartículas que se sintetizaron con éste fueron las más cristalinas, presentaron forma bipiramidal truncada y se observó el mecanismo de crecimiento de partícula de orientación cristalográfica (figura 1.8c). Otro solvente que se usa poco en la síntesis de nanomateriales es el 2-etoxietanol, el cual es capaz de controlar la cristalinidad, retener el tamaño de partícula y el tipo de fase [128, 186], al actuar presumiblemente como un agente quelante.

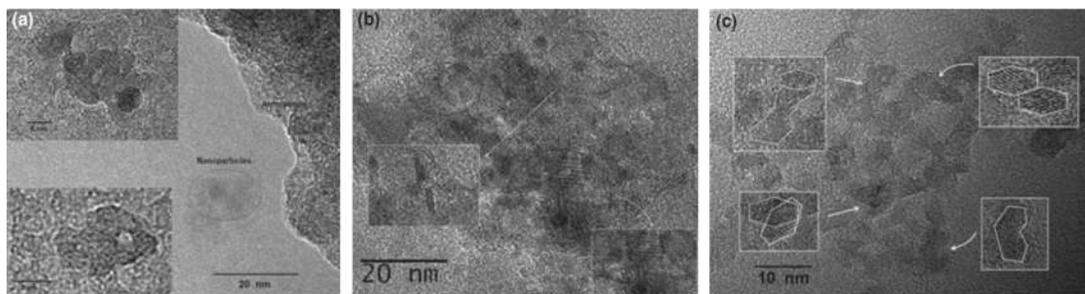


Figura 1.8: Efecto del solvente en el proceso de síntesis solvotermal sobre la cristalinidad y la morfología de la partícula del TiO_2 [182]. a) 2-etanolamina, b) politetrametileno eter glicol y c) n-octanol.

1.2.2.2. Las condiciones hidrolíticas y no-hidrolíticas en la síntesis

La síntesis solvotermal se puede llevar a cabo en condiciones hidrolíticas y no-hidrolíticas [187]. Las reacciones hidrolíticas son aquellas que se llevan a cabo usando agua como reactivo. Mientras que en las no-hidrolíticas, el agua se puede produ-

cir *in situ* [188] o bien la reacción se puede llevar a cabo en condiciones apróticas mediante el uso de reacciones de condensación heterofuncionales que excluyan los grupos hidroxilo [187].

Las velocidades de reacción en el proceso hidrolítico son muy altas, especialmente cuando el precursor involucra un metal de transición, por lo que la reacción es difícil de controlar [185]. Así, en las reacciones hidrolíticas, cambios ligeros en la cinética de reacción del precursor conducen a variaciones importantes en el tamaño y la forma de las nanopartículas cristalinas [180], es decir no hay control de la nanoestructura del material. Sin embargo, una solución para controlar la velocidad de reacción es el uso de aditivos orgánicos los cuales actúan como agentes quelantes y modifican la reactividad de los precursores [173].

Por otro lado, bajo condiciones no-hidrolíticas hay una disminución muy importante en las velocidades de reacción, lo cual conduce a un crecimiento lento de las partículas. Además, los procesos no-hidrolíticos pueden formar nanopartículas monodispersas de alta cristalinidad [189–191], debido a que usualmente en el proceso se usan surfactantes y la reacción se realiza a altas temperaturas.

1.2.2.3. El efecto de la concentración de agua en condiciones hidrolíticas

El agua, en la síntesis solvotermal, se usa en pequeñas cantidades como reactivo para la hidrólisis de los precursores. Sin embargo, la concentración de agua durante la síntesis es muy importante ya que controla la nanoestructura del material. Wahi *et al.* [112] obtuvieron nanopartículas de anatasa de alta área superficial mediante síntesis solvotermal a bajas temperaturas 220 °C, tiempos de reacción cortos (2 h) y condiciones de pH casi neutras. Ellos usaron etanol como solvente y una cantidad conocida de agua ultrapura para la hidrólisis del etóxido de titanio (IV), dentro de la autoclave. Con respecto de la relación de hidrólisis (r), el tamaño de cristalita presentó un mínimo de ~ 7 nm y un área superficial alta de 128 m²/g entre los valores de r de 5 y 20. Por lo que, el tamaño de cristalita aumenta a valores de r más bajos que 5 y más grandes que 20. Sin embargo, la ausencia de un agente pep-

tizante da lugar a que algunas de las partículas primarias formen agregados duros, los cuales reducen su área superficial.

Wu *et al.* [192] obtuvieron nanopartículas de anatasa con morfologías y facetas de alta energía diferentes en función de la cantidad de agua usada, durante la síntesis solvotermal (figura 1.9). Para lo que usaron una mezcla de alcohol bencílico y oleilamina como solvente, e isopropóxido de titanio como precursor. Nano-hojas de anatasa paralelas unas con otras con la facetas $\{001\}$ expuestas fueron obtenidas cuando se usó una pequeña cantidad de agua ($\leq 50 \mu\text{L}$) en la reacción (figuras 1.9a y b). Mayores cantidades de agua usadas en la reacción produjeron nanocristales de anatasa con forma de rombo con una gran cantidad de facetas $\{010\}$ expuestas. Estas nanoestructuras fueron obtenidas debido a la presencia por un lado de grupos amino como agentes quelantes y por el otro lado a la cantidad de agua usada en la síntesis.

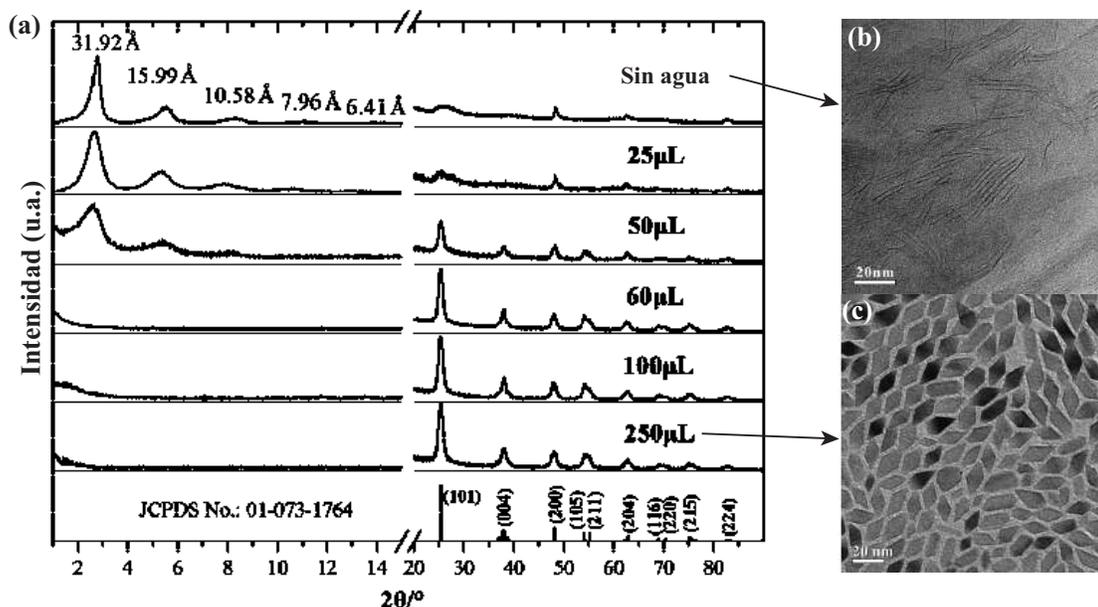


Figura 1.9: Influencia de la cantidad de agua sobre la nanoestructura de la anatasa. (a) Patrones de DRX de muestras obtenidas después de 24 h de reacción, a 180°C y con diferentes cantidades de agua. Imágenes de TEM de (b) nano-hojas de anatasa obtenidas cuando no se usó agua en la reacción y (c) nanocristales de anatasa con forma de rombo obtenidos cuando se usa una cantidad de agua apropiada.

1.2.2.4. El efecto de la temperatura y el tiempo

La temperatura y el tiempo son factores que van a determinar la nanoestructura final del material en el proceso de síntesis. Wahi *et al.* [112] mostraron que la temperatura afecta de manera importante el tamaño de partícula, el área superficial y la forma de la partícula, en la síntesis solvotermal. Los resultados de este trabajo mostraron que a medida que aumentó la temperatura desde 140 °C hasta 335 °C el tamaño de partícula se incrementó de 5 nm hasta 20 nm y consecuentemente el área superficial disminuyó de 251 m²/g a 55 m²/g (tabla 1.4). Asimismo, la temperatura tuvo un efecto notable en la morfología y la distribución del tamaño de partícula. De manera detallada, el tamaño de partícula y la forma cambio de una distribución monomodal de partículas esféricas (7 nm) a 150°C (figura 1.10a), a una bimodal formada por partículas esféricas de 10 – 15 nm con un número más pequeño de partículas cúbicas de ~ 40 nm a 300°C (figura 1.10b). El aumento del tamaño de partícula, sugieren los autores, se debe a que a elevadas temperaturas se favorece el mecanismo de maduración de Ostwald; en el cual las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas.

Tabla 1.4: Tamaño de partícula y área superficial obtenida a diferentes temperaturas, en la síntesis solvotermal de nanopartículas de TiO₂ [112]).

Temperatura (°C)	140	150	220	250	300	335
Diámetro (nm)	5.35	6.69	8.85	8.81	16.17	19.97
AS_{BET}* (m²/g)	250.6	160.7	127.7	123.1	60.8	55

*Área superficial.

Por otro lado, el tiempo es un factor que también modifica el tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas, debido a que la síntesis solvotermal es un proceso cinético. Li *et al.* [178] investigaron el proceso de formación de nano–barras de TiO₂ en función del tiempo mediante síntesis solvotermal. En la síntesis usaron una mezcla de ácido linoleico, trietilamina y ciclohexano como solvente, butóxido de titanio como precursor y una temperatura de reacción de 150 °C. Los resultados que obtuvieron mostraron que el proceso de formación de nano–barras es muy lento, ya que éstas se observaron claramente hasta las 12 h de reacción. Al continuar in-

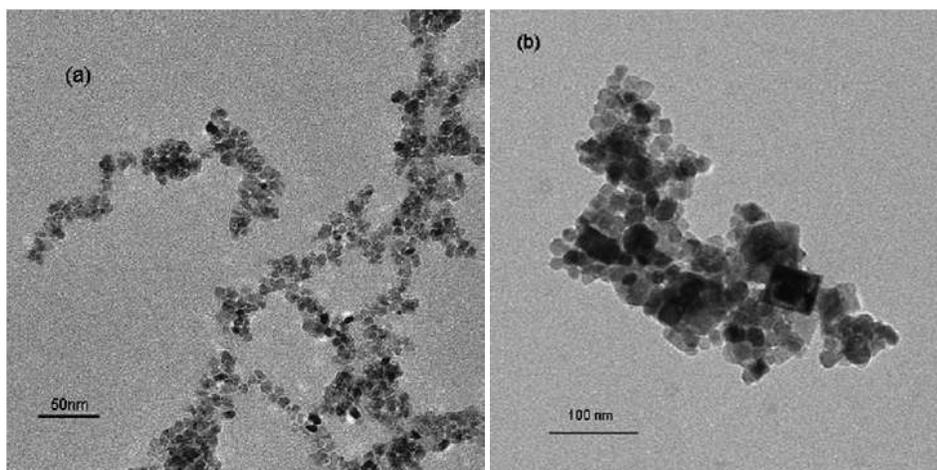


Figura 1.10: Imágenes de MET que muestran el efecto de la temperatura sobre la forma de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante síntesis solvotermal a (a) $150\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $300\text{ }^\circ\text{C}$ (adaptación de la referencia [112]).

crementándose el tiempo, estas nanoestructuras continuaron cambiando porque se incrementó su tamaño y mejoró su cristalinidad (figura 1.11). En esta reacción, el ácido linoleico actuó como un surfactante que promovió el crecimiento anisotrópico del cristal para formar las nano-barras de TiO_2 a medida que avanzó la reacción.

1.2.2.5. *Formación de facetas de alta energía durante el tratamiento*

Como ya se había mencionado en la primera sección de este capítulo (1.1.2.2), la faceta (001) de la anatasa es mucho más reactiva que la (101). En el método de síntesis solvotermal, el uso de aditivos (tales como ácidos [33], líquidos iónicos [193], surfactantes [192], entre otros) permiten la formación de facetas de alta energía, ya que éstos se adsorben selectivamente sobre la superficie deseada y la estabilizan [33, 192–194]. En síntesis solvotermal, una gran parte de los surfactantes que se utilizan son ácidos carboxílicos, pero con éstos se obtienen principalmente nanopartículas con facetas de baja energía (101) [195–197]. Entonces, el uso de surfactantes diferentes a los ácidos carboxílicos son necesarios para obtener nanopartículas con facetas de alta energía.

El uso del ácido fluorhídrico (HF) como agente capeante promueve la formación de nano-hojas de anatasa con facetas {001} expuestas de alta energía. Estas

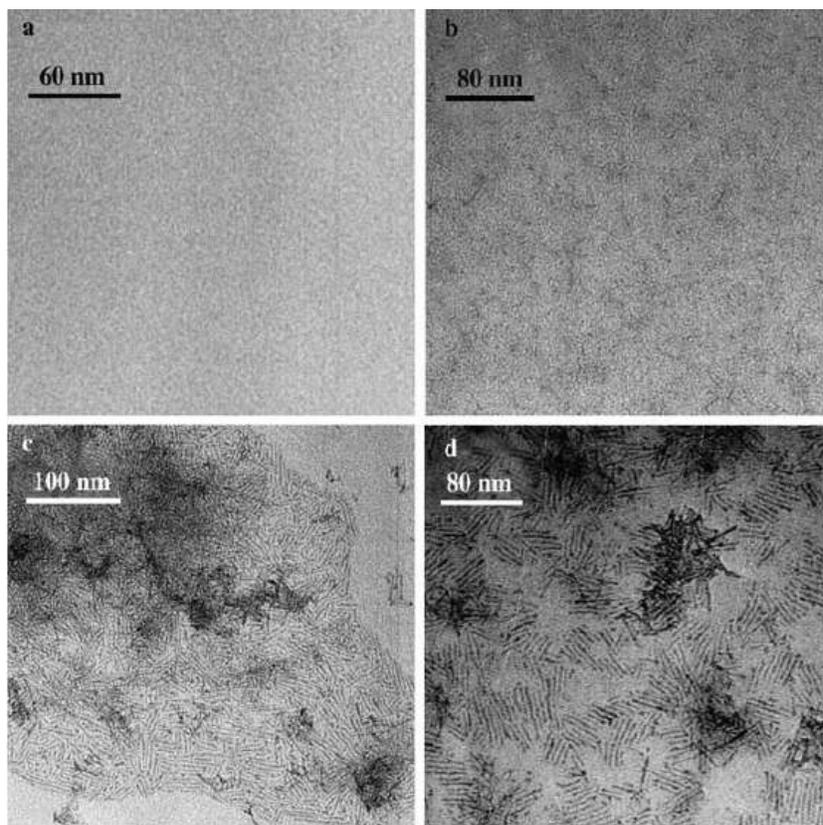


Figura 1.11: Imágenes de MET de nanopartículas de TiO_2 obtenidas a diferentes tiempos de reacción: (a) 2, (b) 6, (c) 12 y (d) 24 h [178].

estructuras se pueden preparar como se muestra en la referencia [33], donde se obtuvieron nano-hojas con 64 % de facetas $\{001\}$ expuestas (figura 1.12). En el proceso de síntesis solvotermal se usó 2-propanol como solvente y tetrafluoruro de titanio como precursor. Los resultados mostraron que hay un efecto sinérgico entre el 2-propanol y el HF durante el crecimiento de las nano-hojas de anatasa, donde el 2-propanol fortalece la estabilización del flúor adsorbido sobre la superficie (001) y estimula su crecimiento.

Asimismo, con líquidos iónicos es posible obtener nanocristales de TiO_2 con las facetas $\{100\}$ y $\{001\}$. Zhao *et al.* [193] obtuvieron nano-cuboides tetragonales con dimensiones entre 60 – 930 nm de longitud y con facetas $\{100\}$ y $\{001\}$ expuestas (figura 1.13), a través de la hidrólisis del isopropóxido de titanio, el uso de ácido acético como solvente y el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazplium tetrafluoro-

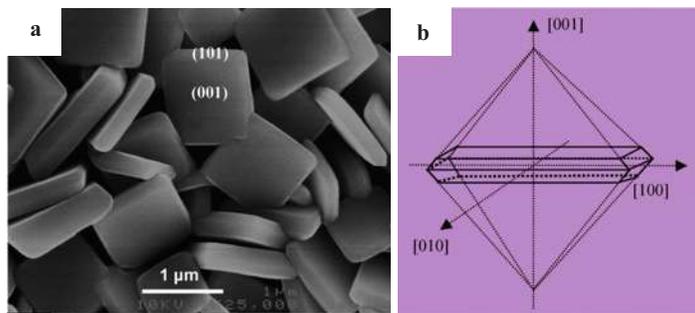


Figura 1.12: Nano-hojas de anatasa obtenidas con HF como agente capeante. (a) Imagen de MEB de las nano-hojas de anatasa obtenidas después de 11 h de reacción y (b) esquema que muestra la orientación del cristal (adaptación de la referencia [33]).

borato ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$) como agente de capeado, durante la síntesis solvotermal. En este trabajo, los autores demostraron que el líquido iónico $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ tuvo un rol muy importante para la estabilización de las facetas $\{100\}$ y $\{001\}$. Por un lado, el $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ actuó como fuente de flúor liberando iones F^{-1} que estabilizaron las facetas $\{001\}$, y por el otro, el ión $[\text{bmim}]^{+1}$ actuó como un agente de capeado que estabilizó preferencialmente las facetas $\{100\}$. Además, los autores observaron que a medida que aumentaban la cantidad de ácido acético disminuía el porcentaje de facetas $\{100\}$.

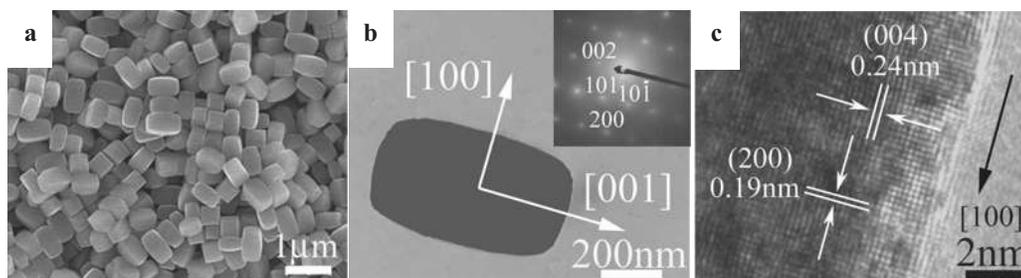


Figura 1.13: Nano-cuboides tetragonales cuya superficie muestra las facetas $\{100\}$ y $\{001\}$. (a) Imagen de MEB que muestra los nano-cuboides tetragonales. (b) Imagen de MET que indica la dirección de crecimiento del monocristal. (c) Imagen de MET de alta resolución (METAR) donde se observan las franjas reticulares con espaciamientos interplanares de 0.19 nm y 0.24 nm, indexados a los planos (200) y (004) de la anatasa (adaptación de la referencia [193]).

La figura 1.9 (que se encuentra en la sección 1.2.2.3) muestra nanopartículas con

forma de nano-hojas y de rombo con las facetas expuestas de alta energía $\{001\}$ y $\{010\}$, respectivamente, las cuales fueron obtenidas bajo condiciones solvotermales usando grupos aminos como surfactantes y una concentración específica de agua [192]. Durante la síntesis, aunque los grupos amino tuvieron un rol importante en la estabilización de las superficies, la concentración de agua fue determinante para controlar tanto la forma como las facetas expuestas.

En estudios adicionales, donde no se usaron aditivos para estabilizar facetas de alta energía, realizados por Yang y Gao [198] sobre el proceso solvotermal (usando benceno como solvente, temperaturas entre 110–220 °C durante 22 h en una autoclave) se obtuvieron diferentes morfologías tales como esféricas, nano–barras y nano–flores. Aunque los autores no hicieron un análisis para determinar las facetas expuestas en estas partículas, es muy probable que hayan presentado facetas de alta energía; debido a que los materiales obtenidos mostraron diferentes morfologías y a la ausencia de ácidos carboxílicos en la síntesis.

1.3. Formación de películas delgadas nanoestructuradas

Una película es un material sólido bidimensional que se extiende en dos direcciones (x, y) pero se encuentra confinado en la dirección z , siendo la magnitud de esta última dimensión el espesor de la película [199]. En cuanto a sus espesores, las películas se pueden dividir en delgadas y gruesas. Una película delgada es una capa que tiene un espesor que varía de unos pocos Å hasta alrededor de 1 μm . Mientras que, las películas gruesas se encuentran entre las películas delgadas y los materiales volumétricos, sus espesores varían aproximadamente entre 1 y 100 μm [200, 201]. Por otro lado, las películas se usan ampliamente con fines comerciales y tecnológicos para mejorar las propiedades de los materiales (ya sean mecánicas, químicas, térmicas, etc.) y para proporcionar funciones específicas, en electrónica, microelectrónica y óptica. En cuanto a la interacción película–sustrato debe de existir una buena adhesión interfacial, ambos materiales deben de tener un coeficiente de expansión térmica similar y no debe haber difusión ni reacción entre éstos. Por otra parte, para la obtención de películas se puede partir de los diferentes estados

de agregación de la materia (sólido, líquido y gaseoso), como se muestra en la figura 1.14 [202]. Sin embargo, en este trabajo de tesis sólo se obtuvieron películas a partir de soluciones líquidas, usando síntesis sol-gel seguido del proceso de recubrimiento por flujo [81, 203].

El proceso sol-gel es una opción interesante para producir óxidos metálicos a partir de alcóxidos metálicos (véase la sección 1.2.1) y geles que al depositarse sobre un sustrato no se fracturan, si están apropiadamente formulados con una estructura polimérica entrecruzada y flexible. Al secar este gel, el recubrimiento resultante es poroso y en general amorfo, por lo que es necesario calcinar para cristalizar el material o bien sinterizar para eliminar la porosidad [204]. En la ruta sol-gel, además del proceso de recubrimiento por flujo, las películas también se pueden obtener con los procesos de recubrimiento por inmersión [205], recubrimiento por rotación [206], deposición electroforética [207], entre otros. Sin embargo, en los próximos párrafos sólo se van a describir dos de estos métodos: El recubrimiento por flujo ya que fue el que se usó en este trabajo de tesis y el de recubrimiento por inmersión, por la similitud de principio que presentan ambos métodos.

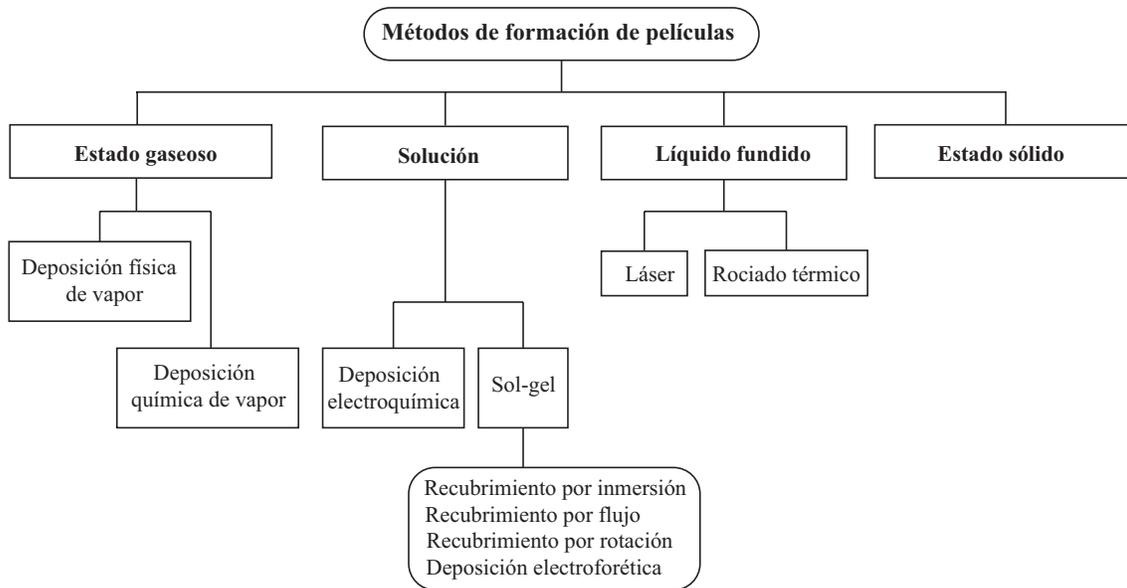


Figura 1.14: Métodos físicos y químicos para producir películas delgadas y gruesas [202].

1.3.1. Proceso de recubrimiento por inmersión para la formación de películas delgadas

1.3.1.1. Fundamento fisicoquímico

La figura 1.15 es un esquema que describe el proceso de recubrimiento por inmersión para la obtención de películas delgadas. El sustrato se sumerge dentro de una solución y se retira a velocidad constante, generalmente a 90° y en el rango de velocidad de 10–30 cm/min. El recubrimiento terminado se obtiene después de que la película se ha secado y quemado. Este proceso es simple y barato, además puede usarse para recubrir diferentes geometrías y los sustratos planos pueden recubrirse por los dos lados al mismo tiempo. Así, en este proceso el espesor de la película depende de la viscosidad de la suspensión, la velocidad de retirada del sustrato, la tensión superficial, la densidad de la solución y la aceleración de la gravedad [204]. Para la obtención de películas de buena calidad por este método, al inicio el sustrato debe ser limpiado adecuadamente para retirar todas las impurezas de su superficie, lo cual asegura que las soluciones precursoras o suspensiones mojen la superficie del sustrato de manera homogénea. Asimismo, las suspensiones deben de ser estables (viscosidad y densidad constante) para que el espesor de la película sea uniforme. Una vez depositado el material por el método de recubrimiento por inmersión, las soluciones precursoras o partículas del material inorgánico se concentran sobre la superficie del sustrato mediante un proceso complejo, que involucra al menos dos factores simultáneos: el drenado del líquido (ocasionado por la gravedad) y el secado, lo que logra una película de espesor constante [208]. Cuando los precursores del material inorgánico comienzan a interactuar, al incrementarse la concentración de éstos, las especies reactivas se agregan formando una estructura desordenada [132]. En cambio, las partículas en repulsión tienden a ensamblarse de manera desordenada u ordenada (tipo cristal FCC o HCP), dependiendo de la velocidad de retirada del sustrato [209]. De acuerdo con lo anterior, una ventaja importante de este método de recubrimiento es que es posible controlar la nanoestructura de la película depositada. A continuación se discutirán los parámetros que afectan la nanoestructura de

las películas.

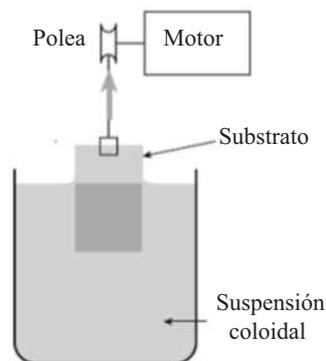


Figura 1.15: Esquema del proceso de recubrimiento por inmersión [204].

1.3.1.2. *Formulación de soluciones y suspensiones precursoras de películas delgadas*

Las películas con el proceso sol-gel recubrimiento por inmersión se pueden preparar a partir de soluciones que contienen los precursores del óxido de titanio [210–213] o bien al usar nanopartículas de este óxido [214, 215]. Con respecto de la primera opción, las soluciones de alcóxidos parcialmente polimerizados que no han sido hidrolizados pueden ser aplicados a los sustratos. No obstante, las reacciones de hidrólisis y de condensación que continúan dentro del sistema están modificando la viscosidad, el contenido de grupos hidroxilo, el peso molecular, la morfología de los oligómeros y aún otras propiedades en función del tiempo. Por lo tanto, no se conoce un tiempo óptimo de envejecimiento. Por lo que, preferentemente, la solución se debe de estabilizar ya sea guardándola en una atmósfera inerte o reemplazando los grupos alcoxi por aquellos que no sean hidrolizables [210].

Por otro lado, las suspensiones de partículas también deben de ser estables, lo que se puede lograr adicionando ácidos, bases o surfactantes. Al adsorberse estos aditivos en la superficie de las partículas de TiO_2 , se aumenta la estabilidad del sol y se evita la formación de agregados de partículas [216].

Takahashi y Matsuoka [211] analizaron el efecto de la composición de los precursores y de las etanolaminas (trietanolamina (TEA) y la dietanolamina (DEA))

en la formación de películas delgadas de TiO_2 , a partir de soluciones alcohólicas transparentes de isopropóxido de titanio. Las películas fueron formadas a través del proceso de recubrimiento por inmersión a una velocidad de retirada del sustrato de 18 cm/min. En cuanto a la solución, los autores encontraron que las etanolaminas suprimen la formación de precipitados de soluciones alcohólicas de alcóxidos de titanio. Además, los resultados revelaron que las películas obtenidas con la solución que contenía DEA eran más uniformes que las de TEA. Más aún, la concentración del isopropóxido de titanio en la solución afectó el espesor de las películas formadas. Al aumentar la concentración del precursor de 0.5 a 1.2 M, el espesor de las películas se incrementó de 100 a 500 nm a causa del aumento de la viscosidad de la solución, ocasionando la elevación de la concentración del precursor [217].

Ferrara *et al.* [215] fabricaron recubrimientos nanoestructurados de anatasa sobre sustratos de Si(100) usando dos rutas sol-gel. Las películas fueron formadas por el proceso de recubrimiento por inmersión, secadas a 110 °C y calcinadas a 500°C. La ruta 1 sol-gel consistió en la formación de una solución que contenía isopropóxido de titanio, isopropanol, agua, ácido clorhídrico y acetilacetona (agente quelante). Mientras que, en la ruta 2, una suspensión de TiO_2 fue preparada con los aditivos de la ruta 1, excepto la acetilacetona. Los investigadores encontraron que la composición influye en la nanoestructura de las películas y en sus propiedades ópticas. La película obtenida con la ruta 1 está formada por partículas nanométricas con dimensiones 3.3 nm, un espesor de 90 nm y una densidad de 3.0 g/cm³ (70 % de la densidad teórica). Mientras que la película obtenida con la ruta 2 presentó diámetros de partícula más grandes (14.0 nm), un espesor más delgado (62 nm) y una alta densidad (93 % de la teórica). La fase cristalina obtenida en ambas rutas de formación de las películas fue la fase anatasa y aunque estas películas se formaron sobre un monocristal de Si los dominios de los cristales de anatasa mostraron una orientación aleatoria. Con respecto de las propiedades ópticas, la película más densificada (ruta 2) presentó un índice de refracción mayor en comparación con la menos densificada. En cuanto a la brecha de energía, ésta aumenta en la medida que disminuye el tamaño de la partícula.

1.3.1.3. El efecto del sustrato sobre la nanoestructura de las películas

Kato *et al.* [212] siguieron la metodología de Takahashi y Matsuoka [211] para la preparación de películas delgadas mediante el proceso de recubrimiento por inmersión partiendo de soluciones alcohólicas de alcóxidos de titanio con dietanolamina (DEA) y evaluaron el efecto del sustrato sobre las fases que se formaron en la película de TiO₂. Las películas fueron retiradas de la solución a 10 cm/min, secadas a 100°C por 30 min y calcinadas a 650°C. Una de estas películas fue formada sobre un sustrato de cuarzo y otra sobre rutilo. La fase formada sobre el sustrato de cuarzo fue anatasa, mientras que la fase obtenida en el otro sustrato fue rutilo.

1.3.1.4. El efecto del solvente

Liu *et al.* [213] prepararon soluciones de diferentes alcoholes de butóxido de titanio con dietanolamina y polietilenglicol para formar películas, usando el método de recubrimiento por inmersión. Ellos confirmaron que el espesor de la película se controla con la viscosidad de las soluciones, el máximo espesor de 1.17 μm se alcanzó usando 1-decanol como solvente. Al medir la transmitancia en la región del espectro electromagnético UV-Vis se observó que las muestras se encontraban en un rango de 40 a 80 %, lo cual se atribuye a la dispersión de la luz por la estructura porosa.

1.3.1.5. El efecto de la temperatura

Hosseingholi *et al.* [214] obtuvieron películas delgadas de titania transparentes sobre sustratos de vidrio, mediante el proceso de recubrimiento por inmersión, al usar un sol de TiO₂ nanocristalino. La nanoestructura y las propiedades ópticas de las películas delgadas fueron evaluadas en función del espesor y del tratamiento térmico. El procedimiento para preparar TiO₂ nanocristalino fue el siguiente: 5 mL de isopropóxido de titanio se mezclaron con 95 mL de alcohol isopropílico. La solución resultante se goteó en 900 mL de agua desionizada y se ajustó el pH con HNO₃. Después de 20 horas de agitación se formó una suspensión coloidal de TiO₂. Luego, para formar las películas, los sustratos se sumergieron en la suspensión y se reti-

raron a una velocidad de 2 mm/s. Los resultados de este experimento exponen lo siguiente: La rugosidad de la película y el tamaño de grano del TiO₂ aumentan en la medida que la temperatura de calcinación se incrementó. A temperatura ambiente, la rugosidad de las películas y el tamaño de grano eran de 9.87 nm y 72.76 nm, respectivamente. A 400°C, la rugosidad se incrementó a 27.4 nm y el tamaño de grano aumentó hasta 285 nm (véase la figura 1.16).

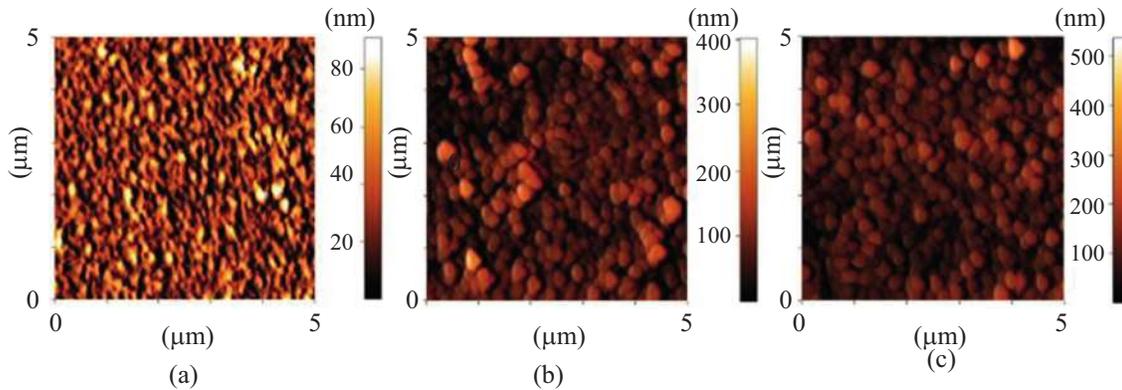


Figura 1.16: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de películas de TiO₂: (a) sin tratamiento térmico, (b) a 200 y (c) a 400 °C [214].

1.3.2. Proceso de recubrimiento por flujo

En esta sección primero se describe el proceso de recubrimiento por flujo que es similar al proceso de recubrimiento por inmersión. Posteriormente se analizan los parámetros del proceso que están involucrados directamente en el control nanoestructural de las películas delgadas.

En el proceso de recubrimiento por flujo, una gota de una suspensión coloidal se confina en un pequeño resquicio que se forma entre el sustrato y una cuchilla que se encuentra a cierto ángulo con respecto del sustrato, al desplazar el sustrato la gota de la suspensión coloidal se escapa del resquicio formando la película (figura 1.17) [81]. Dos tipos de fuerza intervienen en la formación de la película: la capilar que retiene la suspensión entre la cuchilla y el sustrato, y la fuerza de fricción o fuerza de rozamiento que se ejerce sobre la suspensión al desplazar el sustrato en cierta dirección. Así, en este proceso, la nanoestructura de las películas se puede

controlar a través de los parámetros del proceso que son la fracción volumétrica de los sólidos, el ángulo de la cuchilla y la velocidad del sustrato. Además, al ser combinado el recubrimiento por flujo con un campo eléctrico se genera un amplio rango de patrones de nanoestructuras nuevas. Las variables a controlar en este método de ensamble directo de nanopartículas de titania asistido por el flujo de la suspensión y un campo eléctrico son la frecuencia y la fuerza del campo eléctrico [218].

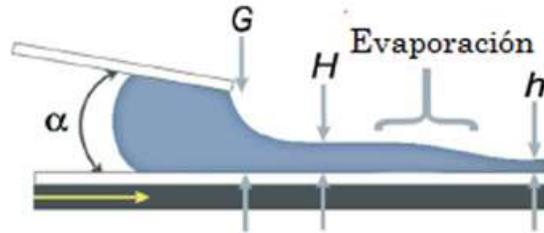


Figura 1.17: Esquema del proceso de recubrimiento por flujo [203]. En éste α es el ángulo de la cuchilla, G es la altura de la cuchilla con respecto del sustrato, H es el espesor de la película húmeda y h es el espesor de la película seca.

1.3.2.1. Los parámetros del proceso de recubrimiento por flujo que inciden sobre la nanoestructura de la película

La nanoestructura de la película en el proceso de recubrimiento por flujo se puede controlar a través de la cantidad de sólidos presentes en la suspensión coloidal. Mittal *et al.* [81] obtuvieron películas delgadas nanoestructuradas usando dicha técnica, con lo que lograron ensamblar nanopartículas anisotrópicas de titania; cuyas dimensiones son las siguientes: longitud de 260 nm, diámetro de 48 nm y una relación de aspecto de 5.4. Ellos analizaron el efecto del contenido de sólidos, la velocidad del sustrato y el ángulo de la cuchilla sobre la nanoestructura formada. En la figura 1.18 se muestran micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de películas de TiO_2 fabricadas con diferentes velocidades del sustrato y fracciones volumétricas de la suspensión coloidal, manteniendo fijo el ángulo de la cuchilla a 25° y un espacio entre la cuchilla y el sustrato de $200 \mu\text{m}$.

En cuanto a la relación de sólidos (ϕ), las partículas se orientaron en la dirección del flujo cuando la suspensión contiene una alta fracción volumétrica (figura 1.18b),

mientras que un bajo contenido de sólidos promueve la formación de dominios de nanopartículas que tienen la misma orientación y fronteras de grano separando los dominios (figura 1.18d). Esta transición de formación de dominios a una orientación completa de la partícula en la dirección de flujo se dió a una fracción volumétrica de $\phi \approx 0.40$.

Además, se observó que la velocidad del sustrato afecta el tamaño de los dominios, cuando el valor de $\phi < 0.40$. No obstante, cuando la película se forma a la más baja velocidad ($100 \mu\text{m/s}$) las partículas se orientan al azar (figura 1.18a). A más altas velocidades, en el rango de 125 a $1500 \mu\text{m/s}$, se observa la presencia de dominios cuyo tamaño aumenta a medida que se incrementa la velocidad del sustrato. A una velocidad de $1500 \mu\text{m/s}$ el tamaño de dominio es de varios micrómetros (figura 1.18b). Cuando $\phi > 0.40$, las nanopartículas se orientan en la dirección en la cual se forma la película. Sin embargo, la velocidad de recubrimiento afecta ligeramente el acomodo de las partículas. Por lo que, cuando la velocidad de recubrimiento es baja ($100 \mu\text{m/s}$), las partículas forman una estructura ondulada (figura 1.18c), aunque continúan orientándose en la dirección del flujo. Las velocidades más altas ($1500 \mu\text{m/s}$) causan la alineación de las nanopartículas en la dirección del recubrimiento (figura 1.18d). Así, el espesor de las películas fue afectado tanto por la relación volumétrica de sólidos como por la velocidad de recubrimiento. En general, al incrementar la relación volumétrica de sólidos y la velocidad de recubrimiento, aumenta el espesor; obteniéndose películas delgadas en el rango de 46 a 830 nm .

En el proceso de recubrimiento por flujo, además de la relación de sólidos y la velocidad del sustrato, otro parámetro que afecta la nanoestructura de las películas es el ángulo de la cuchilla. Para valores de $\phi < 0.40$, como se mencionó anteriormente las partículas forman dominios. Entonces, al aumentar el ángulo de la cuchilla, la transición de dominios pequeños a grandes ocurre a más bajas velocidades. De manera similar, para el caso de que $\phi > 0.40$, la transición de estructuras onduladas a partículas completamente alineadas ocurre a más bajas velocidades, mientras se hace cada vez más grande el ángulo de la cuchilla. Estos resultados demuestran que a medida que se incrementa el ángulo de la cuchilla el ordenamiento de las

nanopartículas en las películas aumenta.

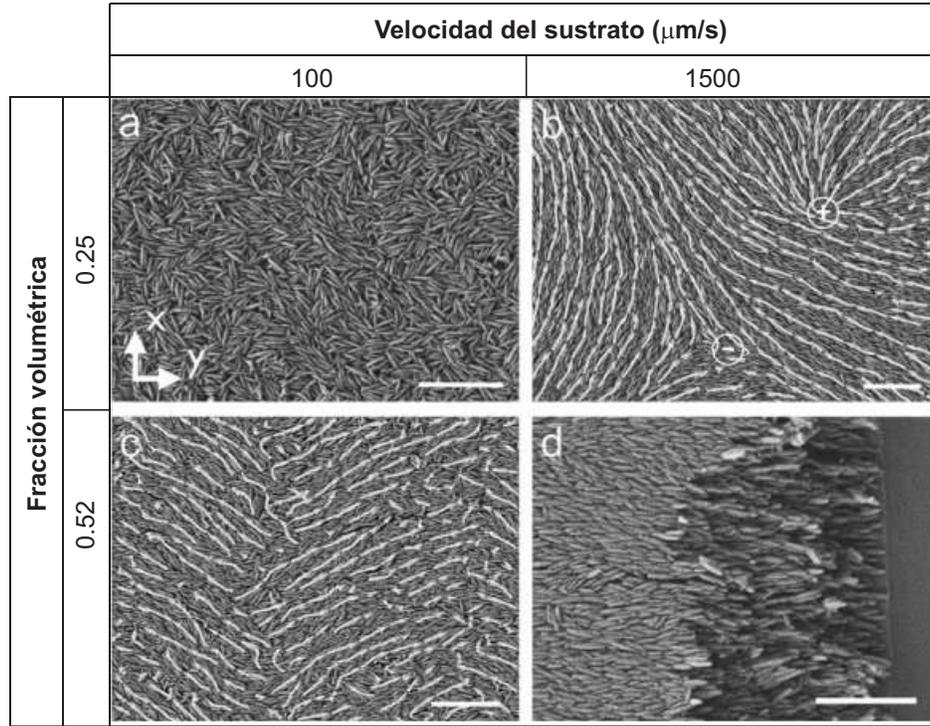


Figura 1.18: Imágenes de MEB de nanopartículas anisotrópicas de TiO_2 nanoestructuradas con el método de recubrimiento por flujo [21]. Notas: La escala de la línea blanca es de $1 \mu\text{m}$ para todas las imágenes. Además, en las imágenes (b) y (c) las flechas indican la orientación local de las partículas. Mientras que, los símbolos + y - en la micrografía (b) muestran defectos de inclinación de la película.

1.3.3. Comparación entre el proceso de recubrimiento por inmersión y el recubrimiento por flujo

Ambos procesos son muy similares, en el de recubrimiento por inmersión la película se forma sobre un sustrato que es retirado verticalmente de una suspensión a velocidad constante. Landau y Levich [219] obtuvieron una ecuación para determinar el espesor de la película de líquido formado (h_L) en función de parámetros del fluido y la velocidad del sustrato (v),

$$h_L = 0.944 \frac{\eta v^{1/2}}{\rho g} C a^{1/6} \quad (1.2)$$

donde η es la viscosidad, ρ la densidad, g la aceleración de la gravedad, Ca es el número de capilaridad y para fluidos newtonianos se define como: $Ca = \eta v / \gamma_{lv}^3$. Esta ecuación es importante ya que se pueden predecir los espesores de las películas delgadas. A medida que la velocidad de retirada del sustrato aumenta, el espesor de la película se incrementará, este mismo razonamiento aplica con la viscosidad de la solución.

Por el otro lado, en el proceso de recubrimiento por flujo la película del fluido se deposita horizontalmente sobre un sustrato. Berre *et al.* [220] derivaron una expresión para calcular el espesor de la película de líquido (h_L) para este método,

$$h_L = 1.34 \left(\frac{C}{\rho} \right) \frac{l}{\cos \theta_1 + \cos \theta_2 - \frac{l^2}{2\gamma_{lv}/\rho g}} Ca^{2/3} \quad (1.3)$$

donde, C es la curvatura de la interfase, l es la altura de la cuchilla en el menisco de atrás y, θ_1 y θ_2 son los ángulos del menisco de atrás que se forman entre la cuchilla y el sustrato.

En ambos procesos de recubrimiento, la nanoestructura de las películas delgadas depende de los precursores usados, los parámetros del tratamiento térmico, las propiedades del sustrato (tales como la composición, la topografía, las fases y la orientación) y los parámetros del proceso [215]. En recubrimiento por flujo existen trabajos donde los parámetros del proceso tales como la fracción volumétrica de los sólidos en la suspensión, el ángulo de la cuchilla y la velocidad del sustrato controlan la nanoestructura del recubrimiento formado [81].

Como se observó en lo discutido con anterioridad, el proceso de recubrimiento por flujo es una técnica sencilla, económica y eficiente para nanoestructurar películas delgadas. Esta técnica permite controlar los espesores y la orientación de las partículas en función de los parámetros del proceso: relación de sólidos, velocidad del sustrato y ángulo de la cuchilla. Por lo cual, en este proyecto de tesis se selec-

³ En la ecuación del número de capilaridad (Ca), el parámetro γ_{lv} es la tensión interfacial

cionó el método de recubrimiento para formar películas delgadas nanoestructuradas de TiO_2 partiendo de suspensiones coloidales de nanopartículas que tengan dimensiones menores a los 10 nm.

1.4. Técnicas de caracterización de nanoestructuras

1.4.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La herramienta de MET es muy valiosa en la caracterización de nanoestructuras ya que permite determinar el tamaño, la forma, la estructura cristalina y la cristalinidad de un material. En esta técnica, a la muestra se le hace incidir un flujo de electrones que al interactuar con ésta produce varias señales, siendo las de mayor interés los electrones transmitidos, los difractados y la señal de rayos X. Dichas señales permiten analizar la muestra, ya sea en forma de polvo o de película delgada, a través de las técnicas de campo claro, campo oscuro, microanálisis y difracción de electrones, mismas que se describirán más adelante.

El equipo de MET consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las otras, son lentes electromagnéticas. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra portan información acerca de las características estructurales de ésta.

En campo claro, las imágenes se forman con el haz transmitido directamente, para lo que una apertura se coloca en el plano focal anterior de la lente objetiva la cual permite que sólo pase este haz. En esta técnica, la imagen se deriva de la disminución de la intensidad del haz que incide sobre la muestra, por lo que tanto el espesor como la densidad de las fases contribuye a la formación de la imagen (las zonas más gruesas y las zonas donde están los átomos de mayor densidad tienen un contraste más oscuro).

Una imagen de campo oscuro se forma con uno o más haces de electrones difrac-

tados, los cuales son seleccionados con la lente objetiva y el haz directo es tapado. Los haces difractados por la estructura del material poseen valiosa información tal como tamaño de partícula, defectos planares y fallas de apilamiento.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) se forman con la interferencia que se da entre el haz directo y los haces difractados, para ello se necesita colocar una apertura objetiva suficientemente grande tal que deje pasar dichos haces. La importancia de esta técnica radica en que es posible investigar de manera directa la estructura atómica de la muestra e incluso realizar modelos de la estructura del material. Sin embargo, la calidad de las imágenes puede ser baja debido a que la lente objetiva no es ideal y presenta aberraciones (astigmáticas, esféricas y cromáticas). Las imágenes que se obtienen con esta técnica muestran franjas reticulares del material que se está analizando, en el caso de que éste sea cristalino. Así, la separación que existe entre las franjas reticulares corresponde a las distancias interplanares del material. Además, con la imagen de METAR se puede obtener la transformada rápida de fourier (TRF), la cual es similar a la técnica de difracción electrónica que se explicará más adelante. Por lo que, para medir las distancias interplanares se puede usar tanto el espacio directo (imagen de METAR) como el espacio recíproco (TRF) [221].

La técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) es una espectroscopía que permite hacer microanálisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra. Mediante esta técnica es posible determinar casi todos los elementos de la tabla periódica, desde el flúor hasta el uranio. Cuando un átomo es bombardeado por electrones, parte de la energía que tienen estos electrones se transfiere al átomo. Dando lugar a que los electrones del interior del átomo pasen de un nivel de energía a otro, creándose así huecos que son llenados inmediatamente por el mismo u otro electrón [222]. Pero, en el proceso de llenado de huecos se libera energía en forma de fotones de rayos X . Así, a esta energía del fotón se le denomina característica ya que es igual a la diferencia entre los niveles de energía entre el hueco y la posición original del electrón. Por lo tanto, la energía de rayos X puede ser usada para identificar el átomo del cual proviene.

La difracción electrónica brinda bastante información de la estructura de los materiales y se puede usar para analizar superficies, láminas delgadas, cristales muy delgados y gases. Esta técnica es un fenómeno de dispersión colectiva, en la cual los electrones se dispersan elásticamente en los cristales. Asimismo, este fenómeno de dispersión se puede describir como la reflexión de los haces de electrones en los planos cristalinos, cumpliendo con la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Esta ley relaciona las distancias interplanares d con el ángulo de difracción θ . Así, cada conjunto de planos de red paralelos genera un par de puntos en el patrón de difracción de electrones con el haz de transmitido de manera directa en el centro. Este patrón brinda información acerca de las distancias interplanares y la simetría del cristal.

1.4.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC)

En MEB, cuando el haz de electrones interacciona con la muestra (polvos o películas delgadas) se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X . Los electrones retrodispersados y secundarios dan información de la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos haces son los que se utilizan para formar una imagen en un microscopio de barrido. Los electrones absorbidos con el detector adecuado, arrojan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ésta.

El equipo de MEB consta de un cañón de electrones, lentes electromagnéticas, un sistema de barrido y detectores. El cañón de electrones tiene un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico, el sistema de lentes electromagnéticas es encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento, el sistema de barrido hace recorrer el haz de electrones ya focalizado sobre la superficie de la muestra,

los sistemas de detección permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica y una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

En el microscopio de MEB de alta resolución (MEB-AR) es posible analizar materiales de dimensiones nanométricas debido tanto al cañón de alto brillo de emisión de campo como a la alta resolución de las lentes, lo anterior a voltajes menores a 5KV [223]. Además, el usar voltajes pequeños tiene la ventaja de que se pueden analizar muestras no conductoras sin necesidad de recubrirlas con una película metálica. Sin embargo, hay otros factores que influyen en la resolución de la imagen obtenida que son la capacidad de producir un haz de electrones con un diametro muy pequeño, mantener una distancia de trabajo también pequeña y el uso de la función de haz suave (*gentle beam*), lo cual es posible en los equipos de MEB-AR. La función de haz suave permite observar la superficie a muy alta resolución (especialmente en materiales de baja densidad) e inclusive analizar materiales no conductores a altas ampliaciones. Así, la resolución que se obtiene en MEB-AR es del orden de ~ 2 nm a 1 KeV y ~ 1 nm a 15 KeV [224].

1.4.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica (MFA) es de gran importancia en la investigación de nanoestructuras y de superficies de películas delgadas, ya que además de tener resolución atómica permite analizar la muestras en el eje z . Esta versatilidad de la MFA permite determinar la forma y el tamaño de nanoestructuras, la rugosidad en superficies y permite analizar tanto materiales aislantes como conductores de la electricidad.

El MFA se encuentra dentro de la clasificación de microscopios de sonda de barrido (MSB). El MFA mide la fuerza entre la punta (cuyo radio de curvatura está en el orden de los nanómetros) de una sonda y la muestra, para determinar la topografía de un material [225]. Cuando la punta se encuentra cerca de la superficie de la muestra, las fuerzas que están interactuando entre la punta y la muestra conducen a una

deflección del cantiliver. Las imágenes son tomadas al escanear la muestra con dicha punta y digitalizando la deflexión del cantiliver o el movimiento del piezoeléctrico en la dirección z como una función de la posición (x,y) de la punta. Así, la resolución que se logra en el MFA es mayor a 0.1 nm de manera vertical. Existen dos métodos de medición de la fuerza entre la punta y la muestra en el MFA: el modo de contacto y el de no contacto. Cuando el microscopio es operado en el modo de no contacto la separación punta–muestra está entre 10 – 100 nm. Entonces, las fuerzas tipo van der Waals, electrostáticas, magnéticas o capilares pueden ser medidas y dar información acerca de la topografía de la superficie, distribuciones de carga, dominios magnéticos o distribución de películas líquidas [225].

En el modo intermitente (*tapping mode*), que pertenece a uno de los modos de no contacto, se hace oscilar la punta a su frecuencia de resonancia y se mantiene una amplitud de oscilación constante, permitiendo obtener no sólo imágenes topográficas sino también de fases. Además, este tipo de análisis tiene la característica de que la deformación inelástica que se produce en el material es mínima, debido a la reducción del tiempo de contacto entre la punta y la muestra. Sin embargo, durante el tiempo que se encuentra la punta cerca o tocando la muestra, ésta experimenta fuerzas atractivas y repulsivas. Por lo que, la oscilación de la sonda es sensible a la rigidez de la superficie que se está analizando y se incrementa cuando aumenta la rigidez en alguna zona de la superficie, produciéndose, al mismo tiempo que la imagen topográfica, una imagen de fases [226].

La rugosidad superficial es importante determinarla para entender el rol de la superficie sobre cierta propiedad del material [227]. La rugosidad puede caracterizarse a través de una amplia cantidad de parámetros tales como: la altura de la rugosidad, la longitud de onda, espaciamientos y parámetros híbridos [228]. Sin embargo, para reportar la rugosidad, uno de los parámetros de altura más usados es la rugosidad cuadrática media (R_q), la cual es definida como:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx} \quad (1.4)$$

donde $Z(x)$ es una función que describe el perfil de la superficie analizada en términos de la altura Z a cierta posición x de la muestra, sobre la longitud L que se está evaluando.

1.4.4. Difracción de rayos X (DRX)

Para explorar la estructura de los cristales, se estudian los diagramas de difracción de ondas que interaccionan con los átomos y que tienen una longitud de onda comparable con los espaciados interatómicos ($10^{-8}cm$) en los cristales [229]. Las radiaciones de longitud de onda mayor no pueden resolver a escala atómica los detalles de la estructura y las de longitud de onda mucho menor se difractan con ángulos demasiado pequeños, lo que es un gran inconveniente.

W. L. Bragg dio una explicación de los ángulos observados en los haces difractados por un cristal. Supóngase que las ondas incidentes se reflejan especularmente en planos atómicos paralelos del cristal, cada uno refleja únicamente una pequeña fracción de la radiación, comportándose como un espejo ligeramente plateado.

Los haces difractados solamente aparecen cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren aditivamente. Consideraremos que la difusión es elástica, de forma que la longitud de onda del fotón o del neutrón no cambia en la reflexión.

Consideremos una serie de planos paralelos de la red separados por distancias iguales d . La radiación incide según el plano del papel. La diferencia de marcha entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es $2d \sin \theta$, donde θ se mide a partir del plano. La interferencia aditiva se encuentra cuando la diferencia de marcha de la radiación difundida por planos sucesivos es un número entero n de longitudes de onda λ . Así pues, la condición para que haya interferencia aditiva de la radiación incidente es:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{1.5}$$

Esto es la ley de Bragg, que es una consecuencia de la periodicidad de la red espacial y no se refiere a la disposición de la base de átomos asociada con cada punto de la red. La reflexión de Bragg sólo ocurre para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ y debido a esto no se puede utilizar luz visible.

En la investigación general se utilizan tres métodos para el análisis de estructuras, con algunas modificaciones en ciertos casos, los cuales son el *método de Laue*, el *método del cristal giratorio* y el *método del polvo*. Los dos primeros sirven para estudiar monocristales, mientras que el último, que de hecho fue el que utilice para analizar las muestras de esta tesis, es para materiales policristalinos.

En el método del polvo, la radiación monocromática incidente cae sobre una muestra en forma de polvo muy fino. La distribución de la orientación de los cristales es prácticamente continua. El método del polvo es muy conveniente por que no se precisan monocristales. Cada cristalito individual difracta los rayos X cuando su orientación es tal, que contiene planos que forman con el haz incidente un ángulo θ que satisface la ecuación de Bragg.

Esta técnica de difracción de rayos X (DRX) emplea la convencional geometría de reflexión $\theta - 2\theta$ o Brag–Brentano, en la cual el ángulo de incidencia iguala el ángulo de difracción con respecto de la superficie de la muestra analizada. Esta configuración, permite que los rayos X penetren la muestra desde unos pocos hasta varios cientos de micrómetros, dependiendo de la intensidad de radiación. Por lo que, para el análisis de películas, esta técnica no es viable ya que los espesores son generalmente menores a $1 \mu\text{m}$. Por lo que, otra configuración geométrica de reflexión se tuvo que desarrollar para el estudio de estos materiales bidimensionales, la cual se denominó DRX de haz rasante y se explica en la siguiente sección.

La técnica de haz rasante es útil para analizar superficies, interfases y películas ultradelgadas. En la técnica de DRX de haz rasante, la geometría de Brag–Brentano fue modificada para que los rayos X penetren poco en la muestra, en función del ángulo de incidencia del haz [230]. En esta geometría, un haz de rayos X monocromático incide sobre la muestra a un ángulo de incidencia bajo ($< 10^\circ$) y fijo, y los haces difractados son capturados por el detector (el cuál se encuentra en movimiento de la misma manera que en DRX convencional) [231].

1.4.5. Área superficial específica (AS_{BET})

Las partículas nanométricas pueden unirse entre ellas para formar aglomerados o bien agregados, que contienen cavidades. Estas nanoestructuras tienen la característica de poseer una área superficial específica muy alta. Por lo que, estos materiales frecuentemente tienen mayor reactividad química, mayor capacidad de adsorción y temperaturas de sinterización más bajas. La adsorción física de gases es una técnica importante para medir el área superficial de polvos, siendo el nitrógeno uno de los adsorbatos recomendados para determinar este parámetro [232]. Una vez que se tienen los datos de la isoterma de fisiorción se usa comúnmente el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial del material. Por lo que, para tal finalidad se aplica la ecuación de BET:

$$\frac{p}{n_a(p_o - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (1.6)$$

donde n_a es la cantidad adsorbida a cierta presión relativa p/p_o , n_m es la capacidad de la monocapa y C es una constante que depende de la forma de la isoterma. Entonces, a partir de esta ecuación (1.6) se realiza la gráfica de $p/(n_a(p_o - p))$ contra p/p_o , la cual es una relación lineal sólo por debajo de $p/p_o \approx 0.3$. Esta gráfica de BET permite obtener el valor de n_m , el cual se va a usar posteriormente para calcular el área superficial (AS_{BET}), con la siguiente ecuación:

$$AS_{BET} = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (1.7)$$

donde L es el número de avogadro y a_m es el área promedio de la sección transversal de la molécula que se está adsorbiendo (para el caso del N_2 $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ a 77K).

1.4.6. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) se utiliza para la determinación cuantitativa y cualitativa de especies químicas. La región del infrarrojo, en el espectro electromagnético, se encuentra entre los 0.78 y

1000 μm que corresponde a los números de onda 12800 y 10 cm^{-1} . Este rango del espectro se divide en tres regiones, debido a las aplicaciones y la instrumentación, denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. En este párrafo solo se tratará del infrarrojo medio, 4000 a 200 cm^{-1} , que es la región más utilizada para el análisis de sustancias químicas. Por otro lado, en esta región, el equipo que se usa para analizar la muestra es un espectroscopio de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) que tiene la ventaja de tener una alta relación señal/ruido, en comparación con los equipos antiguos denominados instrumentos interferométricos. En cuanto al principio de funcionamiento de la técnica, los espectros de absorción, emisión y reflexión que se obtienen con el IRTF se deben a los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

1.5. Propiedades ópticas

1.5.1. Interacción de la luz con los sólidos

Al pasar la luz de un medio a otro, pueden ocurrir diferentes fenómenos. Una parte de la luz puede ser transmitida, otra adsorbida y otra reflejada. Entonces la intensidad de la luz incidente (I_0) será igual a la suma de las intensidades de la luz transmitida (I_T), la absorbida (I_A) y la reflejada (I_R), en la interfase entre los dos medios. Otra forma de expresar esta relación es con base en la ecuación:

$$T + A + R = 1 \tag{1.8}$$

donde T , A y R , representan la transmitancia (I_T/I_0), absorbancia (I_A/I_0) y reflectancia (I_R/I_0).

1.5.2. La transmisión, la refracción y el índice de refracción

En cuanto a la capacidad de los materiales para transmitir luz, estos se dividen en transparentes, translúcidos y opacos. Los transparentes transmiten la luz, pero presentan una relativamente pequeña absorción y reflexión. Los translúcidos son

aquellos materiales en los cuales la luz se transmite de manera difusa, es decir la luz se dispersa en el interior de los mismos. Los opacos no transmiten la luz.

La luz que es transmitida al interior de un material transparente experimenta una disminución en la velocidad, como resultado de un cambio en la dirección de ésta en la interfase. A esto se le conoce como refracción. Por otro lado, el índice de refracción n de un material es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío (c) a la velocidad de ésta en cierto medio (v), tal como se muestra a continuación:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.9)$$

Asimismo la magnitud de n que corresponde al cambio en la dirección de la luz, depende de la longitud de onda. Esto se puede apreciar al observar como una luz blanca se separa en los colores que la componen cuando pasa a través de un prisma.

1.5.3. Absorción y coeficiente de extinción

Los materiales pueden absorber la luz, este fenómeno se aprecia frecuentemente en materiales que presentan algún color. La luz es absorbida por dos mecanismos básicos polarización electrónica y transiciones electrónicas. El primero, la absorción mediante polarización electrónica, que solo es importante cuando la frecuencia de la luz es similar a la frecuencia de relajación de los átomos del material con el que interactúa. El segundo, las transiciones electrónicas se dan entre las bandas de energía de los electrones. Un ejemplo son las transiciones electrónicas que ocurren entre la banda de valencia y la de conducción, al absorberse un fotón cuya energía sea mayor a esta brecha de energía (este tema se tratará más adelante con mayor profundidad).

La absorción de la luz por un medio óptico es determinado por el coeficiente de absorción (α). El cual se define como la cantidad de la intensidad de la luz absorbida por unidad de longitud del medio. Así que los materiales que tienen valores grandes de α se les considera altamente absorbentes. Si la luz se propaga en la dirección z y la intensidad en dicha posición es $I(z)$, entonces la disminución de la intensidad de

la luz esta dada por la ecuación:

$$I(z) = I_0 e^{\alpha z} \quad (1.10)$$

El coeficiente de absorción es característico de un material y varía con la longitud de onda de la luz incidente. Además de que es posible que algunas longitudes de onda sean absorbidas y otras no cuando pasa el haz de luz a través del material.

1.5.4. La brecha de energía, E_g (band gap)

El ensamble de átomos para formar un sólido conduce a la formación de bandas de energía de electrones de estados permitidos separados por una brecha de energía, la cual se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción. El valor de esta brecha de energía está relacionado con la cantidad de electrones que hay en la banda de conducción, por lo que este valor indica si el material es conductor, semiconductor o aislante. En semiconductores, los electrones se pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción mediante la absorción de energía de la radiación electromagnética [233]. Estas transiciones pueden ser directas o indirectas (figura 1.19). En las directas, la banda de valencia y la banda de conducción están localizadas en el mismo valor del vector de onda (k) y se llevan a cabo solamente por la interacción electrón-fotón. En las transiciones indirectas, la banda de valencia y la de conducción se encuentran localizadas a diferentes valores de k y la transición requiere interacciones electrón-fotón y electrón-fonón [234].

1.5.5. Propiedades ópticas en películas delgadas de TiO_2

El TiO_2 tiene propiedades ópticas interesantes. Este material presenta alta transparencia, un alto valor del índice de refracción (2.55 para la anatasa y 2.75 para el rutilo) en las regiones del espectro de luz visible e infrarrojo cercano [235] y también un alto valor de la brecha de energía (3.23 eV para la anatasa y 3.05 eV para el rutilo) [2]. En las películas, estas propiedades dependen de la nanoestructura (fase cristalina, tamaño de cristalita, espesor y densidad de la película) [208]. Con res-

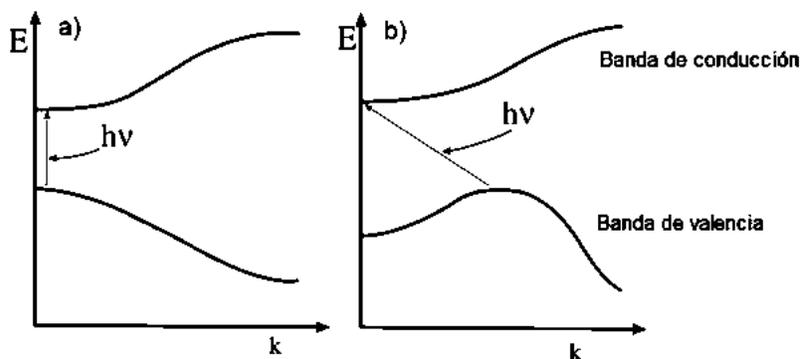


Figura 1.19: Gráficas de energía contra el vector de onda (k), donde se observa la brecha de energía (a) en una transición directa y (b) en una transición indirecta [234].

pecto de la absorción de luz en el TiO_2 , el principal mecanismo de absorción de la luz en semiconductores son las transiciones directas de electrones. Esta absorción es pequeña en semiconductores que presentan transiciones indirectas, como es el caso del TiO_2 . Sin embargo, se espera que la absorción de luz en cristales de TiO_2 con dimensiones menores a 10 nm sea mayor, de acuerdo con el mecanismo de la no-conservación del momento en interfaces [236]; que se discutirá más adelante. Continuando con el efecto del tamaño de la partícula, otro aspecto importante sobre los nanocristales de anatasa es que cuando se encuentran en dimensiones de alrededor de 10 nm, el material presenta efecto cuántico. Nanopartículas de TiO_2 con estas dimensiones muestran un incremento en el valor de la brecha de energía [237]. Sakai *et al.* [238] mostraron que el valor de la brecha de energía de nanohojas de TiO_2 era más grande (3.8 eV) que el del TiO_2 comercial (3.2 eV), esto debido a la baja dimensionalidad de la nanohojas (2D).

Uno de los parámetros más atractivos de la anatasa es la brecha de energía tan grande que posee, correspondiente a una transición electrónica indirecta. Derivado de estas propiedades, la anatasa tiene aplicación como semiconductor de amplia brecha de energía en celdas solares sensibilizadas con colorantes (CSSC) para la separación de cargas, debido a que en los materiales con brecha de energía indirecta es menor la recombinación electrón–hueco [239].

Por otro lado, la brecha de energía tan grande del TiO_2 es la causante de que este material no pueda aprovechar la luz solar, debido a que sólo la luz UV tiene la energía para que el electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual limita algunas de sus aplicaciones prácticas como la fotocatalisis. El TiO_2 no estequiométrico es una opción para modificar las propiedades de transporte de electrones que puede incluir la extensión de su respuesta espectral desde la región de la luz UV hasta la visible. El dopado e incluso el codopado [102, 240] del TiO_2 son metodologías viables para obtener la no estequiometría de este compuesto [99, 241]. El dopado se ha realizado tanto con cationes [2] tales como Fe, V, Mo, Ru, Os, Re, Rh, Mn, Ni, Co, Cr, La, Ce, Er, Pr, Gd, Nd, Sm, Zn y con aniones [2, 241] C, N, S, P, F, entre otros. Además, recientemente se ha observado que el codopado del TiO_2 con elementos metálicos y no-metálicos puede estrechar significativamente la brecha de energía del material, mejorando la absorción del compuesto en el rango de la luz visible, en lugar de usar solamente cationes o aniones [2, 99, 242–244].

Para el análisis de las propiedades ópticas y electrónicas en películas se puede usar la espectrofotometría de UV-Vis. Sin embargo, la elipsometría espectroscópica (EE) es una técnica más poderosa [245], ya que aparte de que permite calcular propiedades ópticas, arroja información sobre la nanoestructura de la misma; porcentaje de fases (por ejemplo, en el caso del TiO_2 es posible conocer la cantidad de anatasa, rutilo, brookita, fase amorfa, porosidad, etc.), distribución de la porosidad en la película y rugosidad [246, 247].

1.5.5.1. La conservación del momento y la absorción de la luz en interfaces

En general, el proceso óptico de absorción de la luz puede ser explicado a través de los principios de la conservación de la energía y el de conservación del momento [248]. La absorción de luz en semiconductores ocurre por medio de excitación electrónica, cuando un electrón en un nivel dado de energía absorbe un fotón induciéndose una transición de éste a un nivel de energía más alto. Empero, estas transiciones electrónicas deben de cumplir con los principios de la conservación de la energía y el

de la conservación del momento. Pero, por los alcances de este documento solamente se describirá el último principio, el cual permitirá más adelante entender el proceso de absorción en interfaces. Continuando, la ecuación de la conservación del momento (P) para un material que presenta una brecha de energía directa es:

$$p_i + \frac{2\pi}{\lambda_{\text{fotón}}}u = P_f \quad (1.11)$$

donde, los subíndices i y f se refieren a los estados inicial y final del electrón, k es el vector de onda, u es la dirección de propagación de la onda que resulta de la periodicidad de la estructura del cristal y $\lambda_{\text{fotón}}$ es la longitud del fotón. En caso de que el material presente una brecha de energía indirecta el fotón no puede transmitir el suficiente momento al electrón para que se lleve a cabo la transición electrónica; por lo cual el momento adicional que se necesita para la transición es transferido o absorbido de la vibración de la red cristalina del material (fonón), lo que resulta en la siguiente expresión:

$$P_i + \frac{2\pi}{\lambda_{\text{fotón}}}u + q = P_f \quad (1.12)$$

donde q es el vector de onda del fonón. Así que, para una transición indirecta es necesario un fotón y un fonón.

Braginsky y Shklover [236] realizaron un análisis teórico de la absorción de luz en óxidos metálicos (de transición) semiconductores, con dimensiones alrededor de 10 nm o menos, y propusieron un mecanismo de absorción de luz en las interfaces; donde las transiciones electrónicas indirectas son causadas por la posibilidad de la no-conservación del momento en las interfaces. El principal mecanismo de absorción de la luz en semiconductores son las transiciones directas de electrones. La absorción es pequeña si las transiciones electrónicas directas son imposibles. Lo que sucede en semiconductores con brecha de energía indirecta, como en el caso del TiO_2 . No obstante, en caso de que las transiciones indirectas ocurran en las interfaces se producirá un incremento en la absorción de la luz. Esto significa que es posible tener un considerable aumento de la absorción en semiconductores porosos y nanocristalinos, donde existe un número de interfaces suficientemente grande. De acuerdo

con lo anterior, el mecanismo de absorción de luz en interfaces será más acentuado en semiconductores de óxidos metálicos de transición, un ejemplo es el TiO_2 . La posibilidad de la no-conservación del momento resulta en la transición electrónica entre bandas, no sólo para la banda de conducción más baja; sino también hacia algún punto arbitrario de la zona de Brillouin. Siendo ésta la razón del porqué podría existir un aumento importante en estos materiales. Por lo que se espera un aumento de la absorción de luz en cristales de TiO_2 con dimensiones menores a 10 nm. Ésto se debe a las transiciones indirectas relacionadas con la no-conservación del momento en interfaces. Además, este efecto se incrementa en interfaces rugosas ya que aumenta el área de la interface.

1.6. Técnicas instrumentales usadas para medir propiedades ópticas en películas delgadas

1.6.1. Elipsometría espectroscópica

En la técnica de elipsometría espectroscópica (EE) se mide el cambio en el estado de polarización⁴ con respecto del haz incidente y la reflexión no normal en la superficie de la muestra [89]. Este cambio se explica de la siguiente manera: el campo eléctrico del haz de luz polarizada matemáticamente se representa en función de dos componentes vectoriales (s y p) perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. Los cuales serán diferentes después de que ocurre la reflexión del haz polarizado sobre la muestra, induciéndose así un cambio en el estado de polarización. Los datos obtenidos son dos espectros de ψ y Δ en función de la longitud de onda. En términos simples, Δ es el cambio de fase inducido por la reflexión y ψ se refiere al cambio en la amplitud. Estos parámetros elipsométricos se relacionan en la ecuación fundamental de elipsometría:

⁴ Un haz de luz polarizado presenta diferentes tipos de polarización: lineal, circular y elíptica. Si un haz de luz que presenta una polarización lineal se hace incidir sobre una muestra, el haz reflejado sufrirá un cambio en el estado de polarización, resultando que la polarización después de este evento sea circular o elíptica.

$$\tan \psi e^{j\Delta} = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (1.13)$$

Dicha ecuación es importante, ya que permite realizar el cálculo de ψ_i^{calc} y Δ_i^{calc} , para lo que se debe de considerar un modelo de la nanoestructura de la película y las propiedades ópticas de los materiales que la forman. A continuación se van a definir de manera más rigurosa los términos ψ y Δ , los cuales comprenden la información del cambio en el estado de polarización del haz de luz. Δ se define como la diferencia de fase entre el componente p y s de la onda electromagnética, antes y después de la reflexión. El parámetro ψ se determina en función de estas reflexiones. Específicamente, ψ es el ángulo cuya tangente es la relación de la magnitudes de los coeficientes de reflexión total (R^p y R^s),

$$\tan \psi = \frac{R^p}{R^s} \quad (1.14)$$

Estos coeficientes se definen como la relación entre la amplitud de la onda reflejada con respecto de la amplitud de la onda que incide sobre la muestra. Dichos coeficientes son números complejos, cuyas magnitudes representan la disminución de la amplitud de la onda, y sus ecuaciones⁵ se definen como:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-j2\beta}} \quad (1.15)$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-j2\beta}} \quad (1.16)$$

donde r_{12} y r_{13} son los coeficientes de reflexión en las interfaces aire (1)–película (2) y película (2)–sustrato (3), respectivamente; j es un número complejo; y β se define como el cambio de fase de la onda entre la parte de arriba de la película y la de abajo, siendo su ecuación la siguiente:

⁵ Estas ecuaciones se han derivado para el caso de una película (dos interfaces). Para el caso de múltiples películas sobre un sustrato, los coeficientes de reflexión total se usan de manera iterativa para analizar tal conjunto de películas.

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) N_2 \cos \phi_2 \quad (1.17)$$

donde, N_2 es el índice de refracción complejo, ϕ_2 es el ángulo de refracción, λ es la longitud de onda y d es el espesor de la película. El índice de refracción complejo (N) está formado por el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k):

$$N = n - jk \quad (1.18)$$

Alternativamente, estos parámetros ópticos también se pueden representar como la función dieléctrica compleja, como sigue:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + j\varepsilon_2 \quad (1.19)$$

donde ε_1 y ε_2 , son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, respectivamente. Más aún, el índice de refracción complejo y la función dieléctrica compleja se relacionan a través de la siguiente ecuación:

$$N^2 = \varepsilon \quad (1.20)$$

En el análisis de datos EE se cuenta con diversos modelos de dispersión óptica que se usan para calcular los parámetros ópticos del material, tales como n , k y ε . Elegir el modelo de dispersión apropiado es fundamental para obtener resultados con significado físico [89]. Estas fórmulas de dispersión son ecuaciones matemáticas que se basan en relaciones empíricas, en la teoría clásica de la interacción entre la luz y la materia, y en la teoría mecánica-cuántica. Ejemplos de estas ecuaciones son las de Lorentz, "New Amorphous", Cauchy, Forouhi-Bloomer, etcétera [249].

1.6.2. Espectroscopía de UV-Vis

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie molecular resulta, en general, en la excitación de los electrones de enlace a través de un proceso de dos etapas: La primera consiste en una excitación electrónica al interaccionar el

fotón ($h\nu$) con la especie molecular, la cual tiene un tiempo de vida breve (10^{-8} – 10^{-9} s). En la segunda, el electrón se relaja comúnmente por la conversión de la energía de excitación en calor. Así, cuatro posibles transiciones electrónicas que ocurren entre los distintos niveles de energía, debido a la absorción de radiación, son $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. Los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía superiores. La energía de excitación asociada con electrones que se encuentran en enlaces sencillos es muy alta (< 185 nm), además de que las dificultades experimentales en estas condiciones son significativas. Así que la mayoría de las investigaciones se realizan a longitudes de onda superiores a los 185 nm. En este rango de longitudes de onda UV y visible, la absorción de la luz está restringida a un número limitado de grupos funcionales que se denominan cromóforos y que presentan transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. Los espectros electrónicos de estos cromóforos presentan bandas de absorción anchas, resultado de la superposición de las transiciones vibracionales con las electrónicas. Algunos iones inorgánicos presentan picos de absorción ultravioleta como consecuencia de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, como ejemplo se tiene a los iones nitrato (313 nm) y carbonato (217 nm). Mientras que la mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región UV-Vis a causa de las transiciones electrónicas de los electrones que se encuentran en los orbitales d y f.

Otra transición electrónica ocurre entre la banda de valencia y la de conducción, cuando un haz de luz incide sobre un material; este espacio entre dichas bandas se le denomina brecha de energía. Para la determinación de este parámetro en materiales se usa la ecuación de Tauc [250]:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - Eg)^n \quad (1.21)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h la constante de plank, ν es la frecuencia de la onda de la luz, Eg es la brecha de energía, B es una constante que depende de la probabilidad de que se lleve a cabo la transición entre el estado inicial y final, y la densidad de electrones en el estado inicial y final. La constante n puede tomar

valores de 1/2 y 2, que corresponden a las transiciones directas permitidas e indirectas permitidas, respectivamente. El valor de $n=2$ se usa también para materiales amorfos, independientemente del tipo de transición encontrado en los materiales cristalinos [233]. La variable que resta por conocer, para poder determinar la brecha de energía, es el coeficiente de absorción (α). En caso de conocer el coeficiente de extinción (k), se usa la siguiente relación para calcular α [251]:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (1.22)$$

donde λ es la longitud de onda. Si no se conoce el valor de k , datos experimentales, tales como absorción, transmisión o reflexión se pueden usar. En el caso de suspensiones la ecuación para obtener α es [252]:

$$\alpha = \frac{2.303\rho 10^3}{lcM} A \quad (1.23)$$

donde A es la absorbancia, l es el camino óptico de la radiación, c es la concentración molar, ρ la densidad y M el peso molecular (estos últimos dos parámetros son de la partícula). Para películas delgadas, α se determina con la siguiente relación [253]:

$$T = (1 - R)^2 e^{(-\alpha d)} \quad (1.24)$$

donde T es la transmitancia, R la reflectancia y d es el espesor de la película. Esta expresión es válida cerca de la brecha de energía del material y bajo la condición de $\exp(2\alpha d) \gg R^2$. Esta relación se hace más simple cuando es factible asumir que el material no refleja luz, obteniéndose la siguiente ecuación [254]:

$$\alpha = -\ln(T)/d \quad (1.25)$$

Para obtener el valor de Eg con este método, se realiza una gráfica de $[\alpha(h\nu)^{(1/n)}]$ contra la energía del fotón. La curva obtenida debe de contener una sección recta. Luego, el valor de Eg se determina en el intercepto entre una línea extrapolada de

esta sección recta de la curva y el eje x (energía del fotón) [255].

2. Procedimiento experimental

La figura 2.1 muestra el esquema general del proceso de obtención de películas delgadas nanoestructuradas de TiO_2 . Este proceso se dividió en dos partes: la síntesis química de nanopartículas a partir de una solución y la formación de películas mediante el método de recubrimiento por flujo. La obtención de nanopartículas se realizó mediante dos rutas de síntesis: sol-gel y sol-gel/solvotermal. Una de las diferencias más importantes entre las rutas fue la cantidad de agua usada para la hidrólisis del butóxido de titanio y los aditivos usados para estabilizar las partículas. Luego, las películas de TiO_2 se nanoestructuraron en función de los parámetros del proceso de recubrimiento por flujo (ángulo entre la cuchilla y el sustrato, y la velocidad del sustrato), usando una suspensión coloidal de las nanopartículas obtenidas mediante síntesis química.

2.1. Síntesis de nanoestructuras

2.1.1. Síntesis sol-gel de TiO_2

20 mL de $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ se añadieron en 200 mL de agua destilada, e inmediatamente se formó un precipitado blanco. Este precipitado se centrifugó y lavó tres veces con agua destilada. Luego, el precipitado se redispersó en agua que contenía ácido nítrico (0.1 M) y ácido acético glacial. Posteriormente, la mezcla se calentó a 90°C y se agitó vigorosamente bajo condiciones de reflujo por 12 h, formándose una dispersión traslúcida de color azulado, como se esquematiza en la figura 2.2. Con el fin de determinar el rol del ácido acético sobre la cristalización y su efecto estabilizador de la fase anatasa, tres muestras se prepararon con las siguientes relaciones molares de ácido acético/butóxido de Ti 0 (A-0), 3/1 (A-3) y 9/1 (A-9).

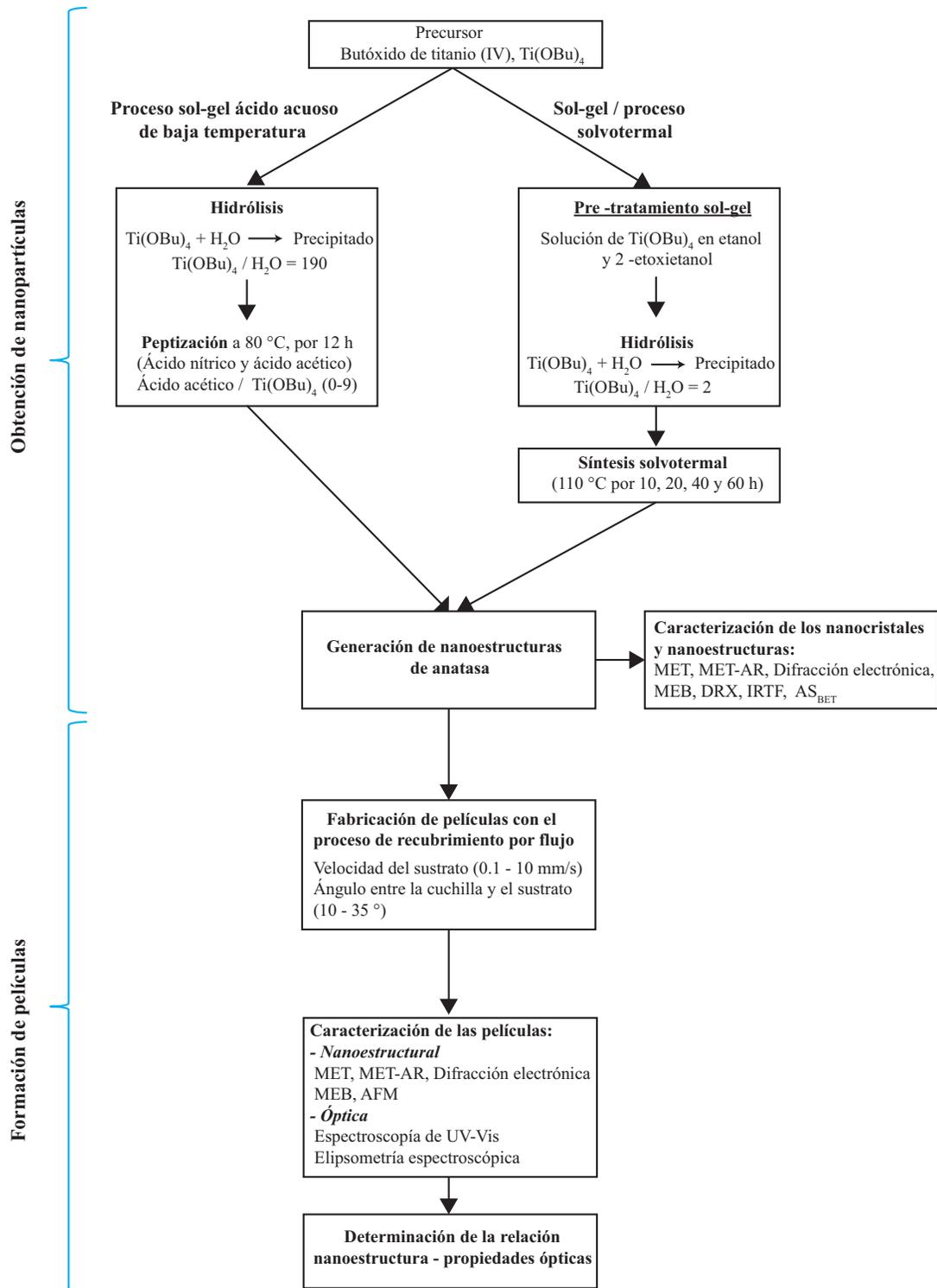


Figura 2.1: Esquema general de la metodología que muestra los procesos de obtención de nanopartículas y nanoestructuras, y la fabricación de películas delgadas.

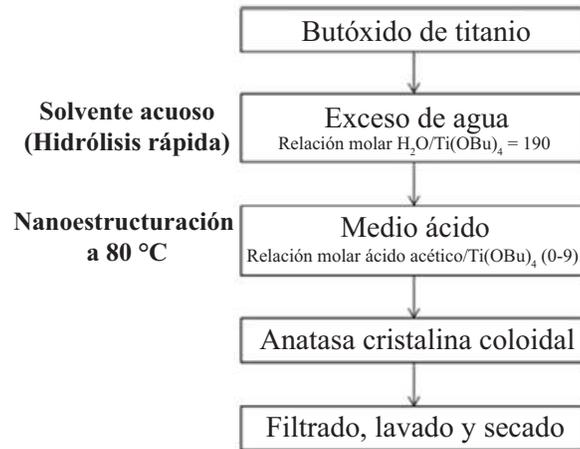


Figura 2.2: El control de la nanoestructura a través del proceso sol-gel ácido acuoso.

Los nano-polvos producidos se caracterizaron para determinar la cristalinidad, tamaño de partícula y la relación de fases anatasa/rutilo después de la calcinación a 750°C. Esto último se realizó para investigar el efecto del ácido acético sobre el retardamiento en la formación de la fase rutilo. Mediciones de espectros de IRTF fueron realizados en un espectrómetro “Bruker Tensor 27” en el rango de números de onda de 4000-400 cm^{-1} , usando KBr tanto como para dispersar la muestra como para formar pastillas. Un aparato de difracción de rayos X Siemens modelo D5000, que provee radiación $\text{CuK}\alpha$ a 20kV y en un rango de análisis (2θ) de 10° a 70°, se usó para obtener los difractogramas de DRX de las muestras. La cristalinidad de las muestras fue evaluada usando el área bajo la curva¹ del pico de difracción (101) de la anatasa, en base a la ecuación [256]:

$$\%c = \frac{A_i^{(101)}}{A^{(101)}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde $\%c$ es el porcentaje de cristalinidad, $A_i^{(101)}$ es el área bajo la curva del pico de difracción (101) de la muestra i y $A^{(101)}$ es el área bajo la curva del pico de difracción (101) de la muestra completamente cristalina. Los porcentajes de anatasa

¹ El área bajo la curva del pico de difracción fue determinado en el software OriginPro 8.

y rutilo fueron calculados de los datos de XRD con la ecuación de Spurr [257]. El área superficial específica se obtuvo con la metodología de BET y a través de la adsorción de nitrógeno sobre polvos de titania, para ello se usó un equipo Quantasorb Jr. El tamaño, morfología y cristalinidad de las nanopartículas se examinó en un equipo TEM Phillips TECNAI 20 super Twin, a 200kV. Las muestras para MET fueron preparadas colocando una gota de suspensión de titania sobre una rejilla de cobre/carbón y también se observaron directamente películas delgadas auto-soportadas de titania. Las mediciones de tamaño de partícula fueron realizadas en imágenes de MET de campo oscuro de al menos 500 partículas, con ayuda del software “Image J” [258].

2.1.2. Tratamiento solvotermal

Una solución 0.5 M de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ en etanol fue preparada; pero antes se le añadió al etanol 2-etoxietanol en una relación molar de uno (2-etoxietanol/ $\text{Ti}(\text{OBU})_4$). El uso de etanol como solvente en la presencia de 2-etoxietanol fue efectivo para producir nanopartículas de TiO_2 . Después la solución fue agitada durante 2 horas y transferida a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. La autoclave se calentó a 110 °C y se mantuvo por 10, 20, 40 y 60 h, después se enfrió hasta temperatura ambiente. Luego del tratamiento solvotermal, los productos precipitados fueron purificados a través de tres ciclos de lavado sucesivos usando etanol y centrífuga, y secados a 80 °C. Al final una suspensión coloidal estable fue preparada dispersando las partículas en una solución acuosa que contenía ácido nítrico (0.1M). Un diagrama que esquematiza el proceso de síntesis se muestra en la figura 2.3.

En la caracterización de los polvos obtenidos se usó un equipo Siemens (modelo D5000) con radiación $\text{CuK}\alpha$, a 20kV, en un rango de escaneo de 10° a 70° para realizar las mediciones de difracción de rayos X (DRX). El tamaño de cristalita fue estimado de acuerdo con la fórmula de Scherrer. El área superficial fue determinada mediante la adsorción de N_2 sobre la superficie de la titania con el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), usando un equipo Quantasorb Jr; previo a las mediciones las muestras fueron desgasificadas a 150°C. El tamaño, la morfología y la cristalinidad de las nanopartículas fueron examinadas usando un microscopio

electrónico de transmisión (MET) Philips TECNAI 20 super Twin, de 200kV en los modos de difracción electrónica y METAR. Las muestras de MET fueron preparadas colocando una pequeña gota de suspensión de titania sobre una rejilla de cobre recubierta con carbón. El tamaño de partícula fue medido sobre 500 partículas, a partir de imágenes de MET de campo oscuro, para lo que se usó el software “Image J” [258].

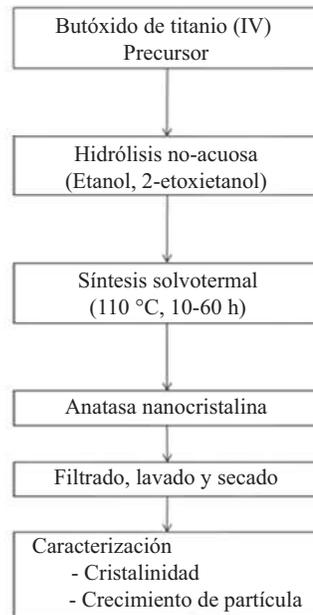


Figura 2.3: Esquema experimental de la síntesis no-acuosa sol-gel/solvotermal de los nanopulvos de anatasa de alta área superficial.

2.2. Formación de películas delgadas

2.2.1. Diseño y construcción del equipo de recubrimiento por flujo para la formación de películas delgadas

El equipo se diseñó bajo las siguientes consideraciones: primero éste se dividió en dos partes, una donde se colocó una cuchilla que está fija y otra con una placa móvil en la que se desplaza el sustrato a velocidad constante. Un esquema del diseño propuesto para la construcción del equipo con base en el ajuste de la cuchilla mediante tornillos se muestra en la figura 2.4a. El filo de la cuchilla tiene que mantenerse a una distancia

fija por encima del sustrato y debe de ser perpendicular al mismo. Por lo que, la cuchilla se tiene que poder rotar, inclinar y cambiar de altura. Mientras que, el sustrato debe de estar montado fijamente sobre una placa que se desplaza en una sola dirección (figura 2.4b).

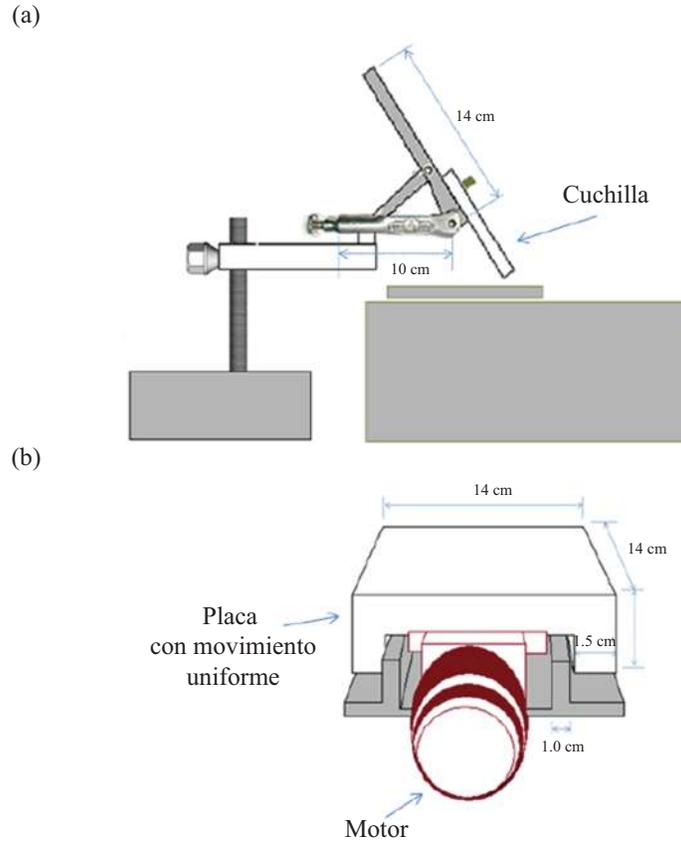


Figura 2.4: Esquema que muestra las partes principales del equipo de recubrimiento por flujo. (a) Control de la posición de la cuchilla y (b) plato deslizante.

2.2.2. Operación del equipo

La figura 2.5 corresponde a una fotografía del equipo de recubrimiento por flujo que se construyó para obtener las películas delgadas. La cuchilla (figura 2.5a) se ajusta mediante el mecanismo mostrado en la figura 2.5b, que funciona por medio de tornillos. La cuchilla puede rotar 360°, inclinarse desde 0 hasta 90° y alcanza una altura máxima de 30 cm desde su base. La placa deslizante (figura 2.5c) se desplaza gracias a un eje que está conectado con una serie de poleas a un motor de corriente

directa, el rango de velocidades en las que se realiza el desplazamiento es de 100-1000 $\mu\text{m/s}$. Además la placa se puede deslizar en ambos sentidos y recorre un máximo de 7 cm.

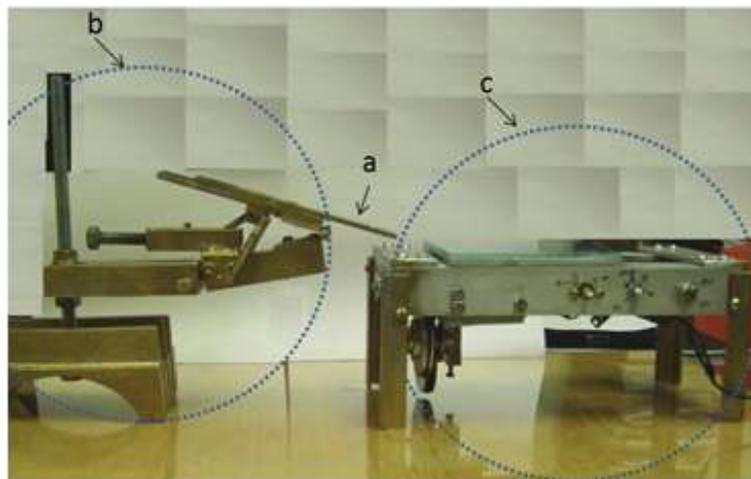


Figura 2.5: Equipo de recubrimiento por flujo.

2.2.3. Obtención de películas de TiO_2 con el proceso de recubrimiento por flujo

El coloide de anatasa, obtenido con el método sol-gel ácido acuoso descrito en la sección anterior, se usó para formar las películas delgadas a través del proceso de recubrimiento por flujo. En este proceso de formación de películas, una gota de suspensión coloidal ($20 \mu\text{L}$), con una relación de sólidos de 12 %, fue confinada entre una cuchilla y el sustrato. Al moverse el sustrato en la dirección x (v_x), una parte del líquido comienza a fluir a través de la brecha (d) formada entre el sustrato y la cuchilla (figura 2.6). En el proceso de recubrimiento por flujo las fuerzas capilares mantienen el coloide entre la cuchilla estacionaria y el sustrato, pero la fuerza de rozamiento produce que una fracción del líquido salga por debajo de la cuchilla cuando el sustrato comienza a moverse. Después que el sustrato se movió a velocidad constante para formar la película, ésta se secó a 100°C durante 5 min. Además, estas películas se formaron sobre sustratos de vidrio sódico-cálcico (corning 2947). Pero antes de formar las películas, los sustratos se lavaron con agua y jabón y enjuagaron

con agua ultrapura y etanol absoluto, para eliminar la suciedad de la superficie de los vidrios.

En el proceso de recubrimiento por flujo, los parámetros que se analizaron, con la finalidad de determinar su influencia sobre la nanoestructura de las películas fueron el ángulo (θ) formado entre el sustrato y la cuchilla, y la velocidad del sustrato (v_x). Así se elaboraron dos películas: la primera se obtuvo a $1000 \mu\text{m/s}$ y 35° y la segunda a $100 \mu\text{m/s}$ y 10° , para definir las se designaron con las letras mayúsculas A y B, respectivamente. Como resultado de este proceso de recubrimiento, se espera que las películas tengan diferentes niveles de porosidad e interfaces, lo que será relacionado con las propiedades ópticas.

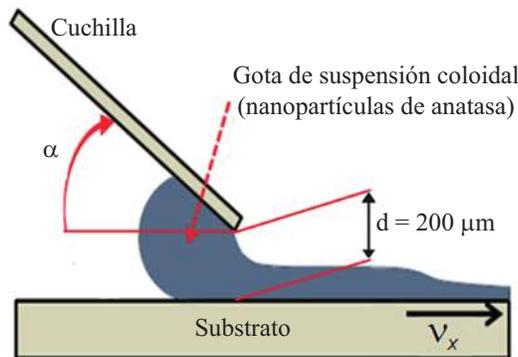


Figura 2.6: Esquema que muestra la formación de películas a través del proceso de recubrimiento por flujo.

El tamaño, la morfología y la cristalinidad de las películas fue evaluada en un equipo TEM Philips TECNAI 20 super Twin, a 200kV. Películas autosoportadas de titanía fueron preparadas para ser observadas directamente en el MET.

Los parámetros elipsométricos ψ y Δ fueron medidos en un aparato MM-16 de elipsometría (Horiba Jobin Yvon Company). Este análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente, a un ángulo de incidencia de 70° , en el rango de longitudes de onda de 430–849 nm (2.89–1.16 eV) a intervalos de 1.72 nm. La nanoestructura y las propiedades ópticas fueron determinadas de este análisis, con el software “Deltapsi2” (Horiba Jobin Yvon Company). Además, otro método que se usó para determinar las propiedades ópticas de las películas fue la espectrofotometría de UV-Vis, cuyas

mediciones se hicieron en un equipo SHIMADZU UV 3150 en un rango espectral de 190–900 nm. El espectro de transmitancia del sustrato de vidrio sódico–cálcico también fue medido para compararlo con las películas.

2.3. Métodos de caracterización

2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El tamaño, la morfología y la cristalinidad de las nanopartículas fueron examinadas en un MET de la marca Philips, modelo TECNAI 20 supertwin, a 200 kV. Las muestras de MET fueron preparadas colocando un gota de la suspensión de titania sobre rejillas de cobre/carbón y también fueron directamente observadas en películas delgadas de TiO₂ autosoportadas. La medición del tamaño de partícula fue realizada en imágenes de campo oscuro que contienen 500 partículas con el software “ImageJ” [258].

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El tamaño de las partículas, la superficie de las películas y la macroporosidad se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB-EC), marca JEOL, modelo JSM-7600F FEG SEM. En la preparación de la muestras, la película fue desprendida del sustrato y colocada sobre una cinta de carbón que se encuentra soportada en un portamuestras de latón (aleación Cu/Zn).

2.3.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

Imágenes de la superficie de las películas fueron obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) marca JEOL (modelo JSPM–5200), en modo de contacto intermitente (*Tapping mode*). Esta técnica monitorea el movimiento de la punta de sondeo en el eje *Z*, sobre la superficie de la muestra, como una función de su posición lateral *x*, *y*.

2.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite identificar las fases presentes en un material de manera cualitativa o cuantitativa. Además, con DRX es posible determinar las estructuras cristalinas de dichas fases. Para hacer el análisis a una muestra, primero ésta se muele hasta obtener un polvo muy fino (malla 400), el cual se coloca sobre un portamuestras que en general es de vidrio. Luego, este último se lleva dentro del equipo "Siemens" (modelo D5000), donde los difractogramas de rayos X se colectan en un ángulo de $2\theta = 10-70^\circ$, para lo que se usa radiación $\text{Cu } K\alpha$. Después, estos difractogramas se pueden usar para determinar el tamaño de cristalita ($d(\text{nm})$) con la ecuación de Scherrer (2.2) [256].

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54 \AA), θ es el ángulo de Bragg del pico de interés (para la anatasa el plano de interés (101) está localizado a un valor de $2\theta = 25.2^\circ$, mientras que para el rutilo el (110) se encuentra a $2\theta = 27.4^\circ$) y β es el ancho del pico de interés medido a la mitad de su altura. Por otro lado y usando también los difractogramas, la fracción en peso del rutilo (X_R) se calculó con la ecuación de Spurr (2.3) [257].

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8[I_A(101)/I_R(110)]} \quad (2.3)$$

donde I_A es la intensidad del pico 101 correspondiente a la anatasa e I_R la intensidad del pico 110 del rutilo.

2.3.5. Área superficial específica

El área superficial específica en las muestras fue determinada de la adsorción de N_2 sobre los polvos de titania, en un equipo Quantasorb Jr equipment con el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Las muestras fueron desgasificadas a 150°C antes de determinar el área superficial específica de las muestras.

2.3.6. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

En espectroscopía de infrarrojo (IR), una parte de la radiación IR que pasa a través de la muestra es absorbida por la muestra y la otra es transmitida. Esto se debe a que la radiación IR interactúa con los enlaces químicos de la muestra estirándolos, doblándolos o provocando otro tipo de vibraciones atómicas. Entonces, al absorber la radiación se produce un cambio en el momento dipolar de la molécula y entre más grande sea este cambio más intensa será la banda de absorción.

Las mediciones del espectro de IR de las muestras se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Bruker modelo Tensor 27 en un rango de longitudes de onda de 4000–400 cm^{-1} , usando KBr tanto para dispersar la muestra como para formar pastillas.

2.4. Técnicas de medición de propiedades ópticas

2.4.1. Elipsometría espectroscópica

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz con un estado de polarización conocido y medir el cambio que sufre dicho estado de polarización del haz después de haberse reflejado sobre la superficie de la muestra. Para ello se usó un elipsómetro espectroscópico (EE) MM-16 (Horiba Jobin Yvon Company). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, a un ángulo de incidencia de 70° , en un rango de longitudes de onda de 430–849 nm (2.89–1.16 eV) en intervalos de 1.72 nm.

En los siguientes párrafos se describen las etapas que se siguieron para analizar la información que se obtuvo de los datos de elipsometría (figura 2.7). Como se verá, este procedimiento es complejo ya que los resultados experimentales (ψ_i^{exp} y Δ_i^{exp}) no muestran directamente las propiedades ópticas de las películas. Por lo que es necesario calcular los parámetros (ψ_i^{calc} y Δ_i^{calc}) con la fórmula fundamental de elipsometría (ecuación 1.13) y con base en un proceso iterativo (simulación matemática) [259]. Al final de este procedimiento, los resultados son abundantes ya que se obtiene información de la microestructura y de las propiedades del material.

Para poder calcular ψ_i^{calc} y Δ_i^{calc} es necesario proponer un modelo de la nanoes-

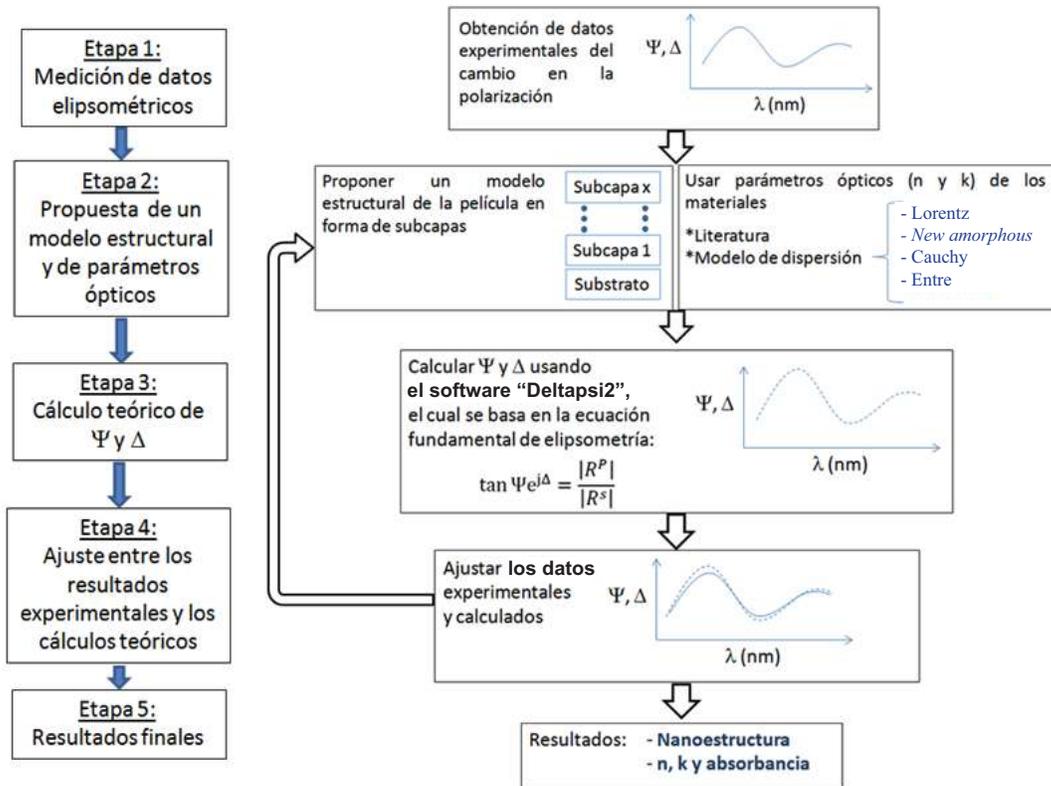


Figura 2.7: Procedimiento iterativo para la determinación de propiedades ópticas y nanoestructura de las películas delgadas.

estructura que involucre los parámetros ópticos de las fases presentes en las películas, lo anterior se planteó con la información estructural que estaba disponible y la información de la literatura de la película en cuestión. El modelo estructural de las películas se debe de proponer en forma de subcapas y con base en un valor aproximado del espesor de cada una de éstas. Los materiales, defectos (como la porosidad), impurezas, interfaces y rugosidad de las películas se deben acomodar apropiadamente en cada una de las subcapas que la forman. Es más fácil si se comienza con el análisis de modelos simples y posteriormente de manera paulatina se hacen éstos más complejos, hasta que los datos calculados sean similares a los experimentales. Paralelamente al análisis de la estructura de la película se deben de tener los parámetros ópticos de cada una de las fases presentes en ésta. Las variables usadas para describir los parámetros ópticos que determinan cómo la luz interactúa con el material son el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k). Estos parámetros

se pueden obtener de la literatura o calcularse con una fórmula de dispersión.

Los valores de ψ_i^{calc} y Δ_i^{calc} fueron obtenidos con el software Deltapsi2 (Horiba Jobin Yvon Company). Las etapas de cálculo en este programa para obtener estos parámetros se pueden condensar en los siguientes pasos:

1. Introducir la información del modelo estructural y de los parámetros ópticos de cada uno de los materiales presentes en las subcapas de las películas. En caso de que una subcapa de la película contenga dos o más fases, los parámetros ópticos de esa subcapa se pueden calcular con la aproximación media efectiva de Bruggeman (AMEB). Por ejemplo, la ecuación AMEB para una película que está compuesta por TiO_2 y poros se expresará como sigue:

$$f_{\text{TiO}_2} \frac{\varepsilon_{\text{TiO}_2} - \varepsilon}{\varepsilon_{\text{TiO}_2} + 2\varepsilon} + f_v \frac{1 - \varepsilon}{1 + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.4)$$

donde ε es la función dieléctrica de la subcapa, $\varepsilon_{\text{TiO}_2}$ es la función dieléctrica del TiO_2 , $\varepsilon_{\text{poros}}$ es la función dieléctrica de los poros y tiene un valor de 1, mientras que f_{TiO_2} y f_v son las fracciones volumétricas del TiO_2 y de los poros, respectivamente.

2. Identificar las variables a calcular tales como espesores, porcentaje de fases y parámetros de la fórmula de dispersión
3. Calcular los coeficientes de reflexión total (ecuaciones 1.15 y 1.16). Donde se debe considerar el espesor de las subcapas de las películas. El parámetro ψ se calcula con los coeficientes de reflexión total, mientras que Δ se determina con la ecuación fundamental de elipsometría (ecuación 1.13).
4. Analizar los resultados

Los modelos estructurales y los parámetros ópticos de las películas permiten el cálculo de ψ_i^{calc} y Δ_i^{calc} , como se mostró anteriormente. Sin embargo, con frecuencia los modelos estructurales no son los correctos ya que no se tiene mucha información de la nanoestructura de la película. Por lo que es necesario proponer otro modelo estructural. Un criterio para conocer el ajuste entre los

datos experimentales y calculados es el error cuadrático medio, χ^2 (este valor debe de ser tan bajo como resulte posible):

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{calc} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}} \right)^2 + \left(\frac{\delta_i^{calc} - \delta_i^{exp}}{\sigma_{\delta,i}} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

donde ψ_i^{exp} y Δ_i^{exp} corresponden a los resultados experimentales, mientras que ψ_i^{calc} y Δ_i^{calc} son los datos calculados. N y M son el total de datos y de variables, respectivamente.

2.4.2. Espectrofotometría de UV-Vis

Los espectros de transmitancia de las películas fueron obtenidos con un espectrofotómetro de UV-Vis de la marca Shimadzu, modelo UV 3150, en el rango espectral de 190–900 nm. Los datos de transmitancia se usaron para calcular la brecha de energía de cada una de las películas. El espectro de transmitancia del sustrato de vidrio de silicato sodocálcico fue medido con el propósito de compararlo con las películas.

2.4.2.1. Cálculo de la brecha de energía

Los pasos para calcular la brecha de energía a partir del espectro de transmitancia son:

1. Determinar el coeficiente de absorción (α) a partir de los datos de transmisión con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.6)$$

donde, d es el espesor de la película y T es el valor de la transmisión.

2. Hacer la gráfica de $\text{Tauc } (\alpha\nu)^{(1/n)}$ vs $h\nu$, donde n tomó el valor de dos ya que la anatasa presenta una transición electrónica indirecta, ν es la frecuencia de la luz y h es la constante de Planck.

3. En la gráfica de Tauc, en la parte recta de las curvas de cada una de las películas se hace una línea que se extrapola hasta el eje x . La brecha de energía es el intercepto de esta línea con el eje x .

3. Resultados y discusión

En este capítulo se exponen y discuten los resultados obtenidos en los procesos de síntesis de nanopartículas y en la formación de películas delgadas de TiO_2 . Inicialmente, se presentan los métodos de síntesis de nanopulvos de TiO_2 : sol-gel y sol-gel/solvotermal, en el rango de temperaturas de 80–110 °C. Los cuales permitieron obtener nanopartículas de dimensiones menores a 10 nm, de alta cristalinidad y de gran área superficial, a través del uso de aditivos orgánicos que limitaron el crecimiento de partícula. Después, se muestra la nanoestructura y las propiedades ópticas de las películas delgadas de anatasa, obtenidas por el proceso de recubrimiento por flujo; las cuales fueron tersas, de espesores reproducibles, transparentes, porosas y presentaron una brecha de energía alta. Finalmente, se examina la relación nanoestructura – propiedades ópticas, donde se discute el efecto del tamaño de partícula, la porosidad y las interfaces intercristalinas sobre estas propiedades.

3.1. Síntesis química de nanopartículas de TiO_2

3.1.1. Síntesis sol-gel

En la presente sección se muestra una aproximación a un nuevo proceso para controlar la nanoestructura de la anatasa, basado en el efecto del incremento del ácido acético y su consiguiente aumento del ligando del acetato bidentado a temperaturas tan bajas como 90 °C. La literatura establece que incrementos en la cantidad de ácido acético producen cristalitas de anatasa de dimensiones nanométricas y de alta cristalinidad [174]. Con frecuencia, la síntesis sol-gel ácida acuosa de baja temperatura usa como precursor al $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ así como las adiciones de ácido acético por sus múltiples funciones durante la síntesis. Motivo de particular interés fue la obtención

del ligando bidentado que se formó con las adiciones del ácido acético sobre la superficie de la anatasa. La naturaleza química de este complejo fue estudiada mediante espectroscopía de infrarrojo; y la influencia de este complejo sobre la nanoestructura de la anatasa fue investigado mediante: difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) y difracción electrónica (DE).

La figura 3.1 muestra los productos que se fueron obteniendo durante la síntesis sol-gel ácida acuosa del TiO_2 . Primero, en la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ en un exceso de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OBU}_4)=190$) se formó de manera rápida un precipitado blanco (fig. 3.1a), debido a que los alcóxidos de titanio presentan una velocidad de hidrólisis muy alta [122]. Luego, el precipitado se lavó y redisperso en una solución acuosa de HNO_3 (0.1 M) y ácido acético glacial (relación molar de ácido acético / $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ de 3/1). Finalmente, la mezcla anterior se calentó a una temperatura de 90°C y después de 12 h de reacción se obtuvo una suspensión coloidal de color azulado, como se muestra en la figura 3.1b.

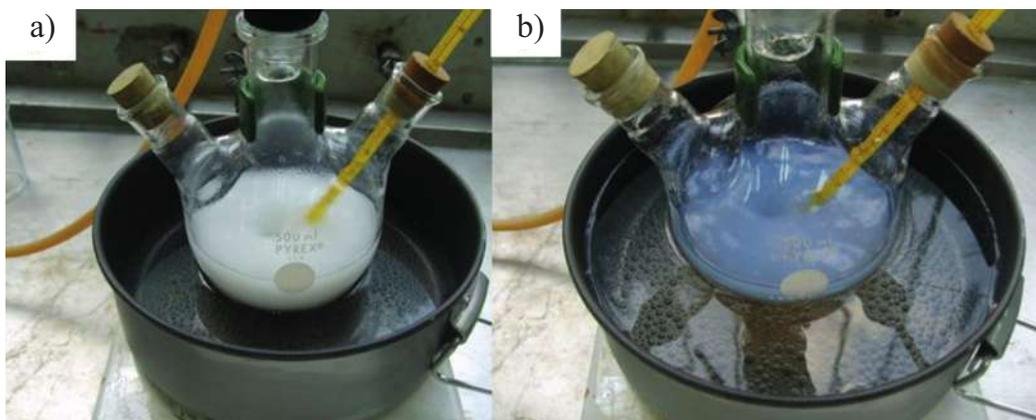


Figura 3.1: Productos formados en el transcurso de la síntesis de TiO_2 , mediante el proceso sol-gel ácida acuosa. a) Precipitados formados durante la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ y b) formación del coloide de TiO_2 en condiciones ácidas y a una temperatura de 90°C .

3.1.1.1. Caracterización de los polvos

La figura 3.2 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las nanopartículas de anatasa (JCPDS file 70-8501) sintetizadas con el proceso sol-gel ácido acuoso de baja temperatura. En la figura 3.2a se observa la cristalinidad y el tamaño de cristalita de las muestras obtenidas con las relaciones ácido acético/ $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 0, 3/1 y 9/1. El área del pico correspondiente al plano (101) y su intensidad varían de acuerdo con la cantidad de ácido que se adicionó. La muestra que no contiene ácido acético es menos cristalina, mientras que la más cristalina tiene un exceso de ácido acético. La tabla 3.1 muestra el tamaño de cristalita (d) y el área superficial específica experimental (AS_{BET}) de las muestras preparadas a diferentes relaciones de ácido acético/ $\text{Ti}(\text{BuO})_4$. La titania comercial (Degussa (P25)¹) se muestra para efecto de comparación, únicamente. En esta tabla se observa que las partículas de anatasa más finas, de alrededor de 4 nm, se obtienen a valores de pH bajos a través de la adición de ácido acético. La misma tabla muestra que los nanopulvos de anatasa presentan una alta área superficial específica (243–274 m²/g), los cuales son 30 % más pequeños que los esperados de los cálculos geométricos presumiblemente debido a la formación de aglomerados duros. Dicho valor de AS_{BET} es significativamente más alto que la mayoría de los reportados en la literatura, por que es común que los métodos de síntesis requieran una etapa adicional de alta temperatura que resulta en partículas grandes y materiales no porosos [85].

Las áreas bajo la curva del pico (101) de la anatasa de las muestras A-0, A-3 y A-9 se determinaron con el software OriginPro 8 y los valores resultantes fueron 22.16, 25.14 y 27.06 °· CPS, respectivamente. Luego, la cristalinidad de las muestras se calculó con la ecuación 2.1 con base en esta área calculada y se graficó en la figura 3.2b, donde se muestra que la cristalinidad de los nanopulvos de anatasa aumenta en la medida que la cantidad de ácido acético se incrementa. El ácido nítri-

¹ El TiO_2 P25 es un polvo comercial que está constituido por las fases anatasa y rutilo, el cual además ha sido estudiado ampliamente y tiene buena actividad fotocatalítica [260].

Tabla 3.1: Área superficial específica BET y las esperadas de XRD en función de la relación HAc:Ti(OBu)₄ a 90°C. Así como, las fases presentes en los polvos calcinados a 750°C

Muestra	HAc : Ti(OBu) ₄	pH	d (nm)	AS _{BET} * (m ² /g)	AS _E † (m ² /g)	AS _{BET} : AS _E	Fases a 750°C
A-0	0	1.00	4.8	248 ± 15	326	0.76	A [§] 41 R ^ς 59
A-3	3	0.94	3.7	274 ± 6	422	0.65	A 82 R 18
A-9	9	0.90	4.4	243 ± 16	355	0.68	A 91 R 9
P25	—	—	22.0	42	71	0.59	—

* Área superficial específica BET.

† Área superficial específica esperada.

§ Anatasa

ς Rutilo

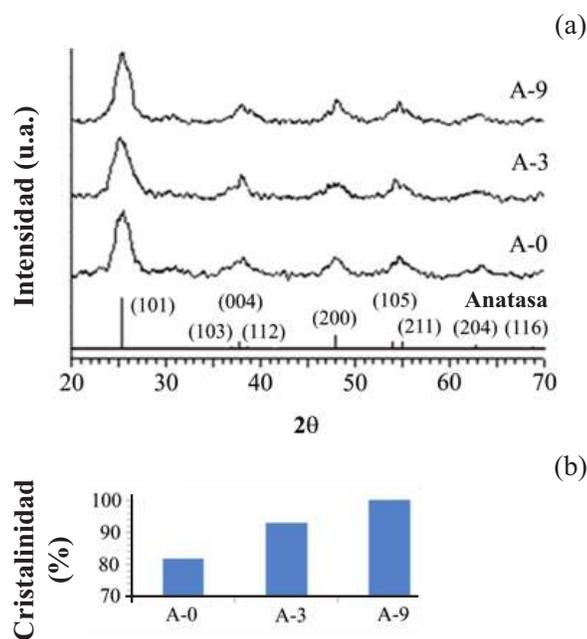


Figura 3.2: Incremento de la cristalinidad de las nanopartículas mediante la adición de ácido acético. (a) Difracción de rayos X para las relaciones molares de ácido acético/butóxido de Ti (A-0), 3/1 (A-3) y 9/1 (A-9). (b) Cristalinidad medida en la reflexión (101).

co es un agente peptizante que se usa con frecuencia y durante la síntesis también influyó tanto en la cristalinidad como en el tamaño de partícula (véanse tabla 3.1 y figura 3.2b).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) fue usada para des-

cribir la morfología, cristalinidad y distribución de tamaño de partícula (figura 3.3) de la muestra obtenida con una relación molar de 3/1 de ácido acético/ $\text{Ti}(\text{BuO})_4$. La figura 3.3a muestra un arreglo de cristalitas de 4 nm en una película delgada formada por la técnica de recubrimiento por inmersión. La imagen de METAR (figura 3.3b) muestra la presencia de cristalitas elongadas con una relación de aspecto de 1.9 y en las cuales el plano (101) predomina, mientras que los planos de alta energía tienen menos intensidad (en el recuadro inferior derecho esta un patrón de difracción de electrones que muestra los planos (101), (112), (200), (211), (213) y (107)). Esto concuerda con la literatura [16] con respecto de que el ácido acético inhibe la formación de planos de alta energía. La figura 3.3c es una micrografía de campo oscuro de MET donde se muestra que los cristales individuales de anatasa están muy bien dispersados, a un pH de 1. La figura 3.3d muestra una muy estrecha distribución de tamaño de las partícula elipsoidales, cuya forma es el resultado de un octaedro alargado en la dirección del eje-c y un acortamiento del tamaño en la dirección normal al eje-c (figuras 3.3e y 3.3f).

El tamaño de partícula de la anatasa también fue observado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC). El desarrollo de la óptica y de los detectores de electrones secundarios en los equipos de microscopía electrónica de barrido ha avanzado considerablemente en los últimos años, por lo que actualmente es posible obtener imágenes de alta resolución en la escala nanométrica. La figura 3.4a muestra aglomerados constituidos por nanopartículas de anatasa, los cuales se formaron durante la etapa de secado del material. Mientras que la figura 3.4b es una imagen de MEB-EC, a muy altas ampliaciones (300 000x), donde se observa que los aglomerados están formados por nanopartículas de anatasa de dimensiones menores a los 10 nm.

3.1.1.2. Formación del ligando bidentado

La figura 3.5 muestra el espectro de IR de los productos de cristalización formados por la adición del ácido acético al precursor. En los espectros se puede observar un pico fuerte correspondiente al grupo OH entre $\sim 2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$; y alrededor de

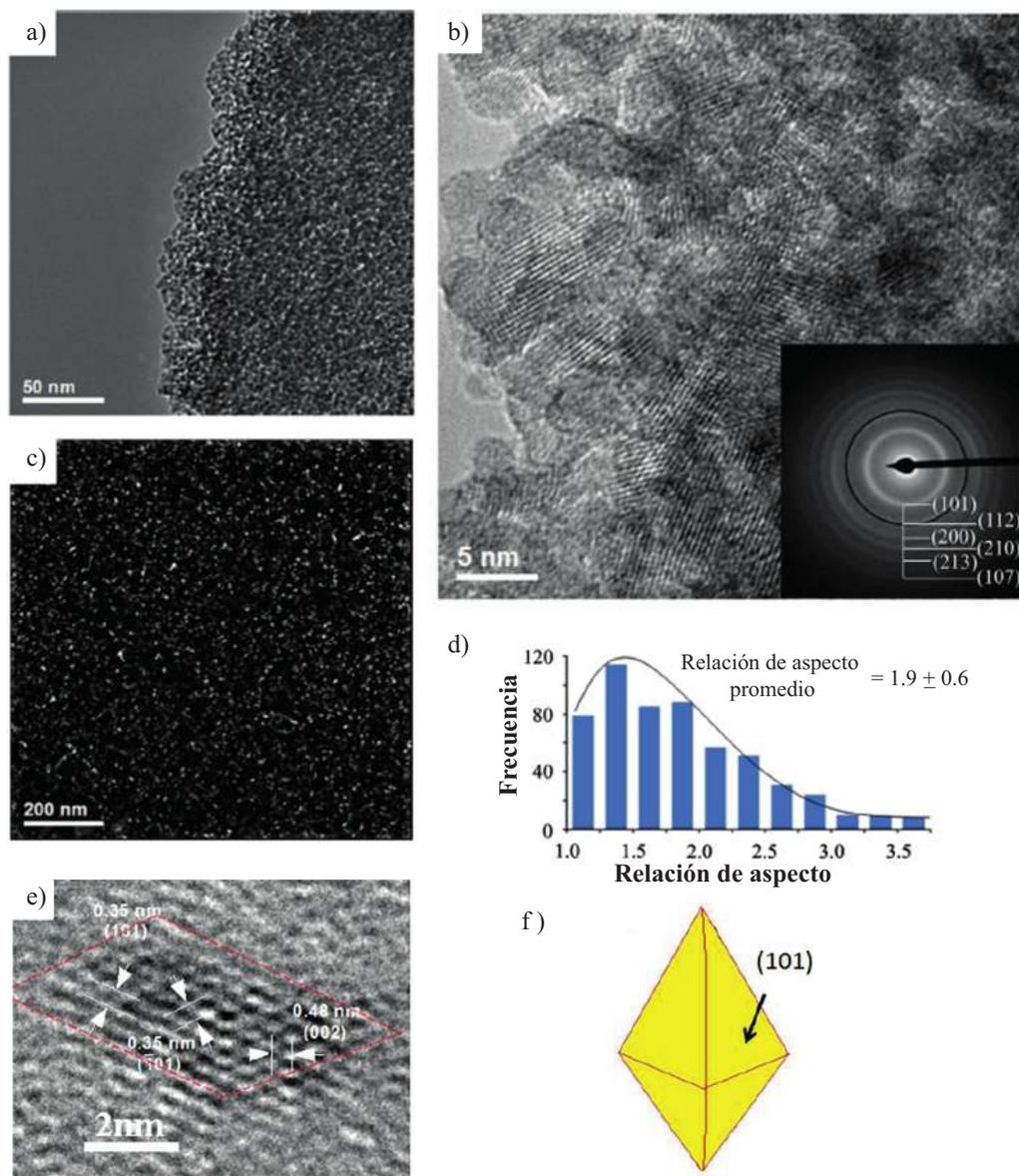


Figura 3.3: Nanoestructura de la anatasa sintetizada con el proceso sol-gel ácido, usando una relación molar de ácido acético/ $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ de 3/1. (a) Película delgada formada por cristalitas elongadas que presentan una relación de aspecto de 1.9. (b) Imagen de METAR que ilustra la alta cristalinidad y la predominancia de los planos (101) (el recuadro inferior izquierdo muestra el patrón de difracción de los nano-polvos cristalinos). (c) Imagen de campo oscuro de MET que presenta lo bien disperso que se encuentran los cristales de anatasa. (d) Distribución de tamaño de partícula estrecha de los polvos ultra-finos de anatasa. e) Imagen de alta resolución (METAR) de una partícula de anatasa. f) Esquema que representa la forma de octaedro de las nanopartículas de anatasa.

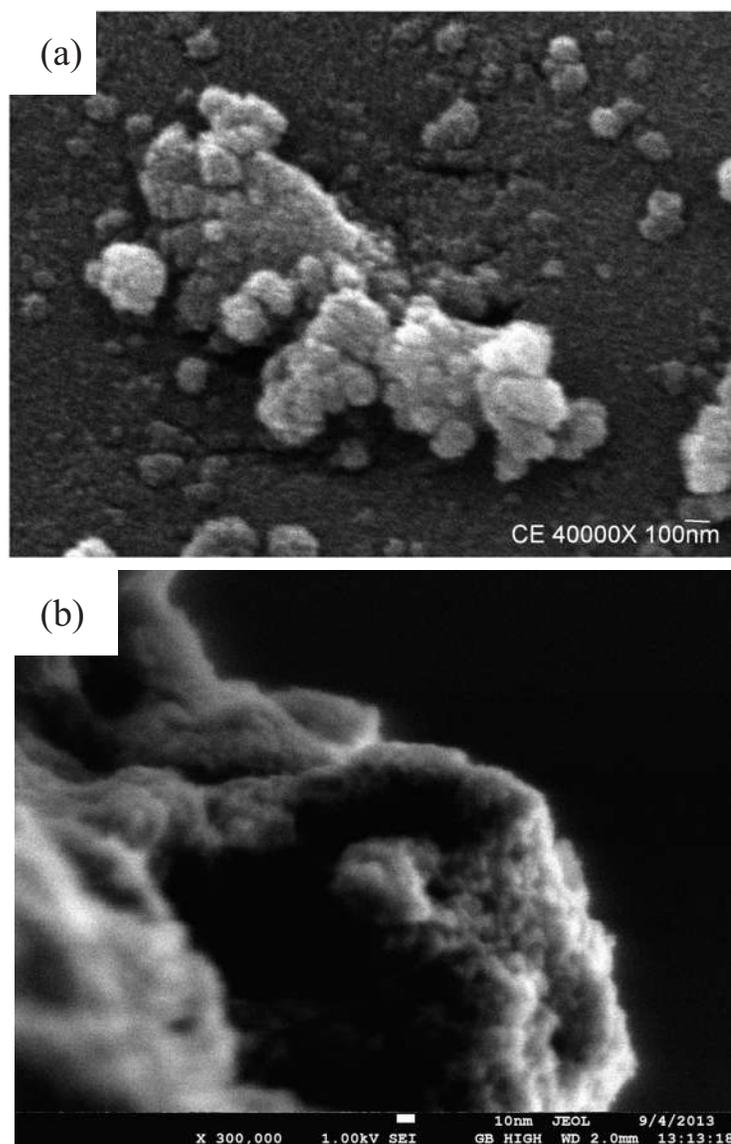


Figura 3.4: Aglomerados de nanopartículas de anatasa sintetizada con el proceso sol-gel ácido, usando una relación molar de ácido acético/butóxido de titanio de 3/1. Imagen de MEB a (a) bajas y a (b) altas ampliaciones.

450 cm^{-1} se encuentran los enlaces Ti-O. El espectro de la muestra A-0, en la figura 3.5a, presenta un banda intensa a un número de onda de 1384 cm^{-1} correspondiente al grupo NO_3^- que es adsorbido sobre la superficie de la anatasa y que puede ser relevante durante la peptización del ácido nítrico. Además, los espectros de IR de las muestras A-3 y A-9, que se encuentran en la misma figura, corresponden a la formación de los ligandos de acetato en las muestras donde se usaron las relaciones

de ácido acético/ $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ de 3 y 9. La figura 3.5b muestra un doblete a 1538 y 1429 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de extensión asimétricas y simétricas del grupo carboxílico coordinado al Ti como un ligando bidentado. La figura 3.5c muestra el efecto de la adición en exceso del ácido acético sobre el incremento del área bajo la curva del doblete. Presumiblemente, el uso del ácido acético, en la síntesis del material, permitió el control tanto del grado de condensación como de la oligomerización del precursor y condujo a una cristalización preferencial del TiO_2 en la fase anatasa.

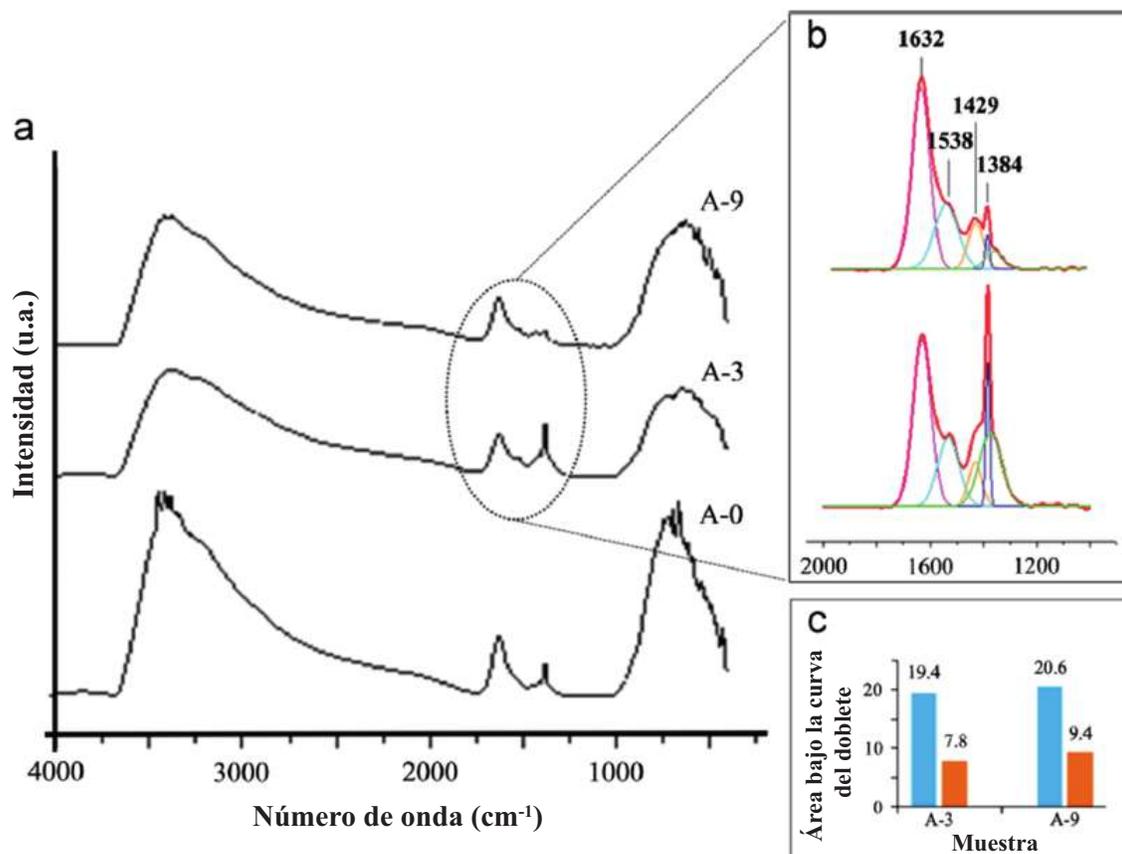


Figura 3.5: Espectro de IR resultado de las adiciones del ácido acético para formar el complejo bidentado acetato-titánico. (a) El espectro A-0 corresponde a la peptización del ácido nítrico a las nanopartículas de titania. Los espectros A-3 y A-9 corresponden a las relaciones molares de ácido acético a butóxido de titanio de 3/1 y 9/1(exceso). (b) Deconvolución del espectro de IR donde se muestra el doblete 1538 y 1429 cm^{-1} correspondiente al ligando bidentado. (c) Incremento del área bajo la curva del doblete del ligando que fue causado por un exceso de ácido acético.

3.1.1.3. Temperatura de transformación anatasa-rutilo

Los materiales de dióxido de titanio sintetizados mediante sol-gel usando alcóxidos de titanio (sin el uso de aditivos químicos) típicamente presentan una temperatura de transformación de anatasa a rutilo alrededor de los 600°C. En la figura 3.6 se observan las muestras con los tres niveles de ácido acético que fueron calcinadas a 750°C. La muestra que no contiene ácido acético (A-0 750) presenta un alto contenido de rutilo (JCPDS file 89-0555) mientras que con ácido acético en exceso (A-9 750) se observa una mínima cantidad de esta fase. Con respecto de la muestra A-3, al ser calcinada a 750 °C retuvo 82% de anatasa, 18% fue rutilo. Nolan *et al.* [261] al trabajar sobre la transformación de la fase anatasa-rutilo, pero usando el grupo carboxilato formiato para formar el complejo bidentado, encontraron que la anatasa fue predominante a 700°C (86%). En caso de no haber ácido acético en la reacción sol-gel, se obtienen altos contenidos de rutilo tal como se muestra en la figura 3.6. En cambio cuando se añade ácido acético en exceso (muestra A-9), el pico de rutilo casi desaparece como se observa en el difractograma de la figura 3.6. Khalil *et al.* [262] reportaron el efecto del acetato como un agente quelante que inhibe la formación de rutilo a través de un mecanismo de una interacción química en cadena en el isopropóxido de titanio (IV), el cual está de acuerdo con los resultados encontrados en el presente trabajo. Considerando que el complejo de acetato se forma durante la etapa de condensación y oligomerización, y permanece estable a altas temperaturas, dicho complejo no sólo es responsable de la alta cristalinidad sino también de mantener un tamaño pequeño de partícula. Por lo tanto, de acuerdo con el mecanismo de transformación de fase de anatasa a rutilo, la cual se da cuando un tamaño de cristal crítico es alcanzado, y si tal crecimiento es inhibido por el ligando del acetato bidentado, entonces la transformación de fase anatasa-rutilo también se inhibe.

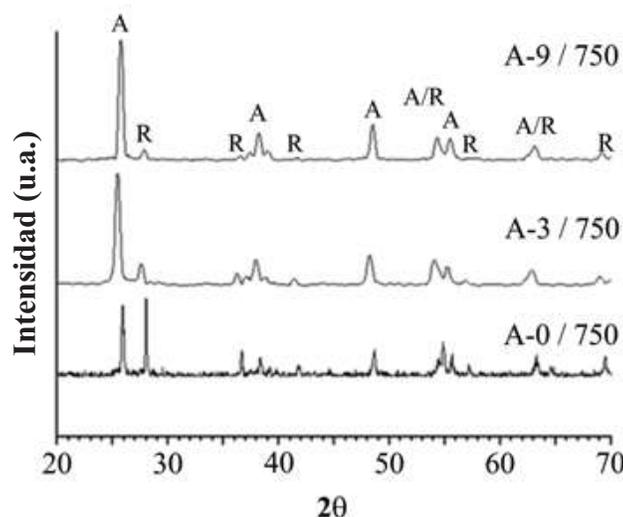


Figura 3.6: Efecto retardante de la adición de ácido acético sobre la formación de la fase rutilo.

3.1.1.4. Evolución del tamaño de partícula

El análisis de imágenes de campo oscuro en MET permitió observar y cuantificar el incremento del tamaño de partícula del TiO_2 durante la etapa de calcinación (figura 3.7 y tabla 3.2). Las partículas aumentaron de tamaño de 4 nm a 160 nm a medida que se aumentó la temperatura del material desde los 90 °C hasta los 940 °C. Las muestras calcinadas a 400 y 600 °C mostraron dimensiones muy finas de 6 y 12 nm y un rango estrecho de distribución de tamaño de partícula, debido a que el grupo acetato que se encuentra en la superficie de la partícula limita el crecimiento de la partícula. Mientras que las muestras tratadas a 800 y 940 °C presentaron una distribución bimodal de tamaño de partícula que se atribuye a la presencia de las fases anatasa y rutilo (figura 2e). La anatasa es termodinámicamente estable hasta que alcanza un tamaño de partícula crítico (14 nm), a partir del cual empieza la formación de la fase rutilo [9]. Así, las partículas pequeñas de alrededor de 12 nm corresponden a la anatasa y las grandes que se encuentran en el rango de 40-220 nm, al rutilo. Por otro lado, el TiO_2 obtenido mediante sol-gel usando alcóxidos de titanio transforma de la fase anatasa a rutilo a los 600°C, cuando no se usan aditivos químicos. Con respecto del material que se muestra en este trabajo, la transición

anatasa a rutilo comenzó cerca de los 750 °C y aún a los 940 °C es posible encontrar nanopartículas de anatasa, como se observa en la figura 3.7d. La alta estabilidad térmica de este material se debe, como ya se había mencionado anteriormente, a que el grupo carboxilato del ácido acético formó un ligando bidentado en la superficie del TiO_2 , el cual inhibe la formación del rutilo a bajas temperaturas [174].

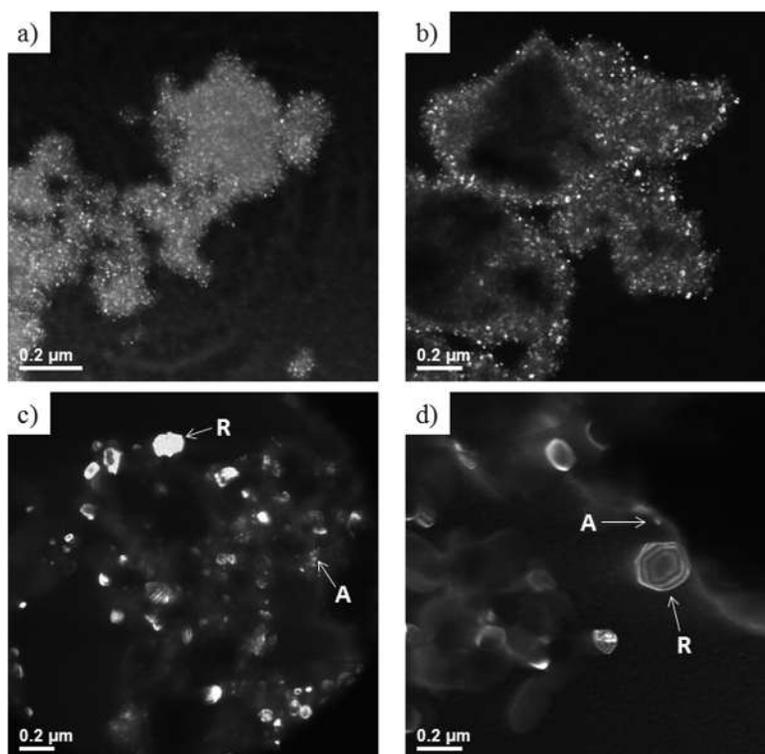


Figura 3.7: Imágenes de MET de campo oscuro que muestran el aumento del tamaño de la partícula a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, en la muestra obtenida con una relación ácido acético/butóxido de titanio de 3/1. (a) 400, (b) 600, (c) 800 y (d) 940 °C. A y R significan anatasa y rutilo, respectivamente.

3.1.2. Tratamiento solvotermal

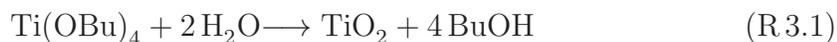
En los siguientes párrafos se muestra la cuantificación del desarrollo nanoestructural de la anatasa de ultra alta área superficial a una temprana etapa de cristalización, lo cual no ha sido reportado previamente en la literatura. Ésta se realizó con un tratamiento no-acuoso sol gel-solvotermal usando $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ como precursor. En la presente síntesis, el uso de ácido acético como agente capeante que promueve el desa-

Tabla 3.2: Diámetro de partícula de la anatasa medido en imágenes de MET de campo oscuro que muestran el aumento del tamaño de la partícula a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, para la muestra obtenida con una relación ácido acético/butóxido de titanio de 3/1.

Fases	Temperatura (°C)	d (nm)
Anatasa	400	5.9 ± 2.6
	600	12.3 ± 4.9
	800	12.6 ± 2.1
	940	12.8 ± 3.2
Rutilo	400	—
	600	—
	800	129.0 ± 80.0
	940	155.0 ± 70.0

rollo de facetas de anatasa de baja energía fue evitado, con la finalidad de explorar la posibilidad de obtener un alto porcentaje de facetas de anatasa de alta energía, más reactivas. La función de distribución de tamaño de partículas ultrafinas fue determinada por MET, METAR y DRX como base para determinar la cinética de crecimiento y la importancia relativa de los mecanismos de crecimiento de partícula OR y OC. Además se espera que los presentes resultados contribuyan para la preparación de anatasa nanoestructurada ultrafina con la morfología y propiedades deseadas.

La figura 2.3 muestra el esquema del proceso sol gel–solvotermal para la obtención de la anatasa. Dicho proceso comienza con la hidrólisis lenta y parcial del precursor $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ en 2-etoxietanol/etanol, los cuales presumiblemente actúan como agentes quelantes para inducir la cristalización [128] de acuerdo con la reacción global,



Subsecuentemente, etapas lentas de hidrólisis y condensación ocurren durante la síntesis solvotermal dando lugar a la formación de planos de alta energía como se muestra en la literatura [263]. Entonces, la etapa de tratamiento térmico en autoclave

a baja temperatura involucra el incremento de la cristalización de la anatasa mientras se mantiene un tamaño pequeño del tamaño de partícula.

3.1.2.1. Caracterización de la anatasa

La figura 3.8 reúne los datos de difracción de rayos X de las muestras sujetas al tratamiento sol gel–solvotermal a 110 °C por diversos tiempos, mostrando que sólo la fase anatasa está presente (JCPDS file 70–8501). La figura 3.8a muestra el material amorfo obtenido después de la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ sin tratamiento solvotermal. Las figuras 3.8b–3.8e demuestran la cristalinidad desarrollada mientras el tiempo se incrementa desde 10 hasta 60 h.

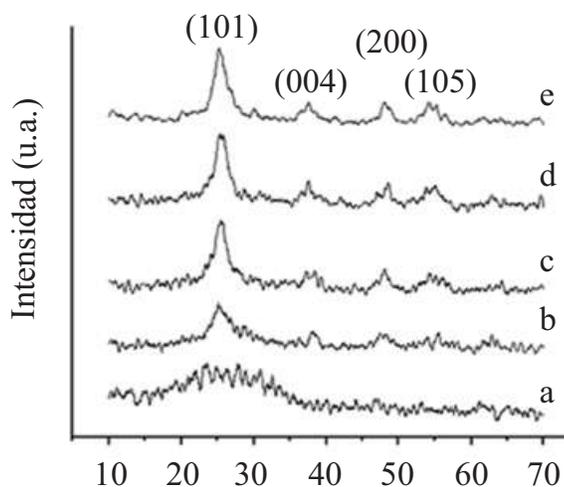


Figura 3.8: Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras sujetas a (a) sol–gel, y tratamiento solvotermal a 110 °C por (b) 10, (c) 20, (d) 40 y (e) 60 h.

La figura 3.9 muestra el desarrollo de la nanoestructura en las muestras tratadas solvotermalmente a 10, 20, 40 y 60 h observado en METAR y en la transformada rápida de fourier (TRF) para los planos de alta energía (200). Los tiempos de tratamiento muestran básicamente el plano (101) durante las etapas tempranas de cristalización, mientras que a 60 h de tratamiento otros planos diferentes comienzan a observarse y diversas orientaciones de planos forman anillos en la TRF, lo que demuestra lo bien cristalizado que se encuentra la muestra a este tiempo (estos resultados están de acuerdo con los observados en los patrones de difracción de rayos

X de la figura 3.8). La presencia del plano de alta energía (200) a 60 h es típico del procesamiento no acuoso, cuando están presentes surfactantes [180]. Los surfactantes estabilizan planos específicos durante el crecimiento de la nanoestructura, permitiendo así el crecimiento controlado de cierto plano.

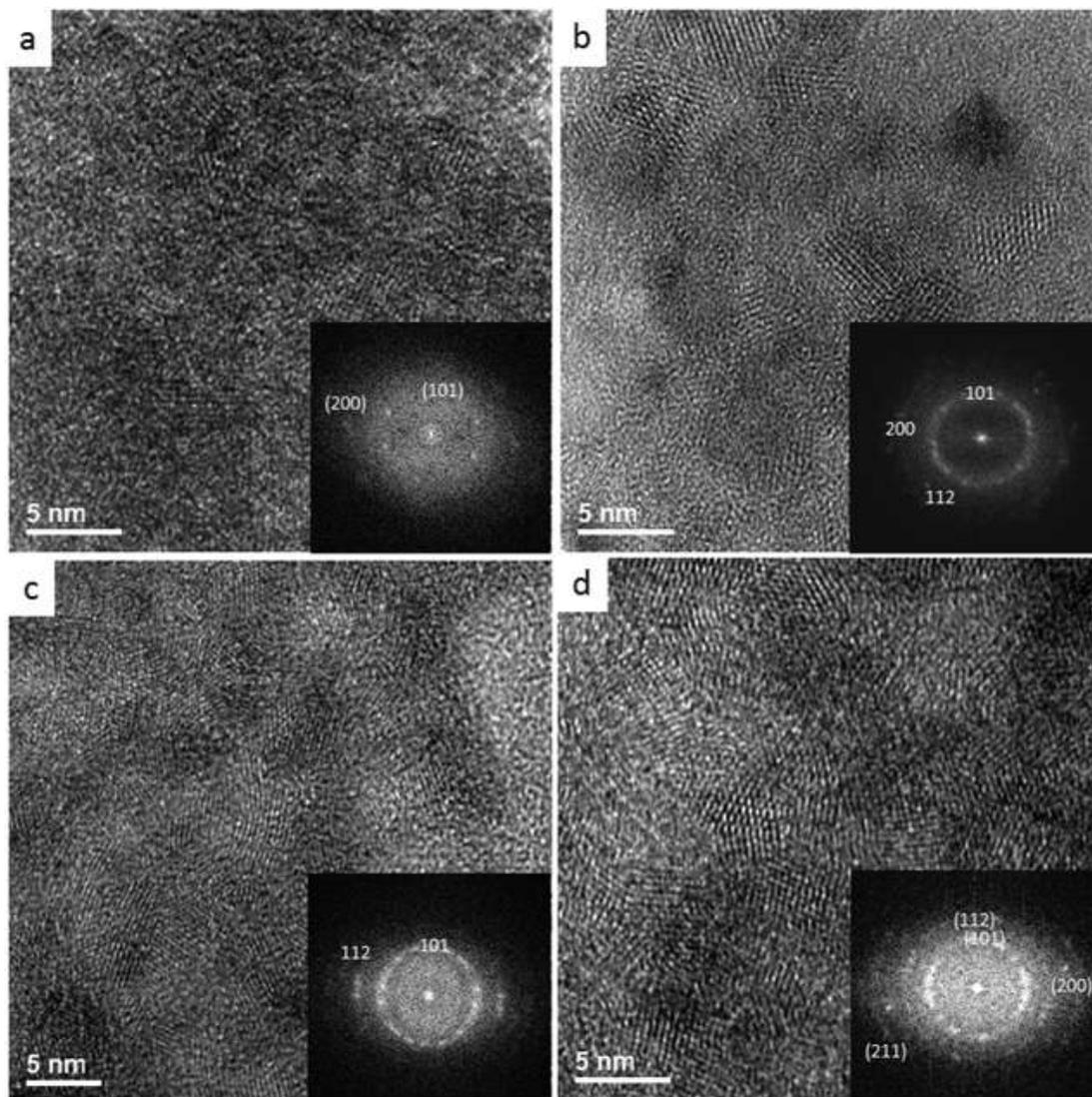


Figura 3.9: Desarrollo de la nanoestructura en las muestras tratadas solvotermalmente a 10(a), 20(b), 40(c) y 60 h(d) observadas mediante METAR y con la transformada rápida de fourier (TRF). Nótese el incremento de la cristalinidad al aumentar el tiempo de tratamiento.

3.1.2.2. Cristalización completa de la anatasa

La figura 3.10a es una imagen obtenida en MET de la anatasa completamente cristalizada después de 60 h de tratamiento que denotan los cristales aproximadamente redondos, en alta resolución. En la figura 3.10b, que corresponde a la difracción electrónica de área selecta, se observa una alta proporción de planos de alta energía bien cristalizados: (200), (103), (112) y (211). La figura 3.10c muestra el arreglo de los planos de alta energía (200), (103), (112), (211), etc., determinados del patrón de difracción y de las distancias interplanares. La forma piramidal de la anatasa también se aprecia en las cristalitas, las cuales se observan muy bien dispersas en la imagen de MET de campo oscuro (figura 3.10d); los nanocristales de tamaño intermedio formados a través del proceso de auto-ensamblaje puede llevar a arreglos cristalinos de alta periodicidad como se observa en las figuras 3.10c y 3.11c. La figura 3.10e es una gráfica de la medición de la función de distribución de tamaño de partícula, que indica un tamaño de partícula promedio de 5.9 ± 4.3 nm. Resulta claro de esta información, que la cristalización de la anatasa depende fuertemente del tiempo de tratamiento solvotermal. También, al parecer, las partículas permanecen muy bien dispersadas y crecen con facilidad formando estructuras de dos dimensiones.

3.1.2.3. Mecanismo de engrosamiento del tamaño de las partículas

La figura 3.11a es una micrografía que ilustra el auto-ensamblaje en una dimensión de nanopartículas primarias mediante orientación cristalográfica (OC), este mecanismo de crecimiento de cristales se soporta en la minimización de la energía superficial de los sistemas y permite formar partículas más grandes e incluso estructuras bi-dimensionales. La figura 3.11b es una imagen de METAR de cristalitas individuales unidas a través del plano (004) y que crecen en la dirección [001] y cuya velocidad de crecimiento influencia la forma final del cristal. En la imagen también se observa que dichas cristalitas no tienen una continuidad recta y además presentan un contraste que varía a lo largo del cristal secundario formado. Éstas son características de la OC [39, 264]. La figura 3.11c muestra la OC de las partículas a través del plano (103)

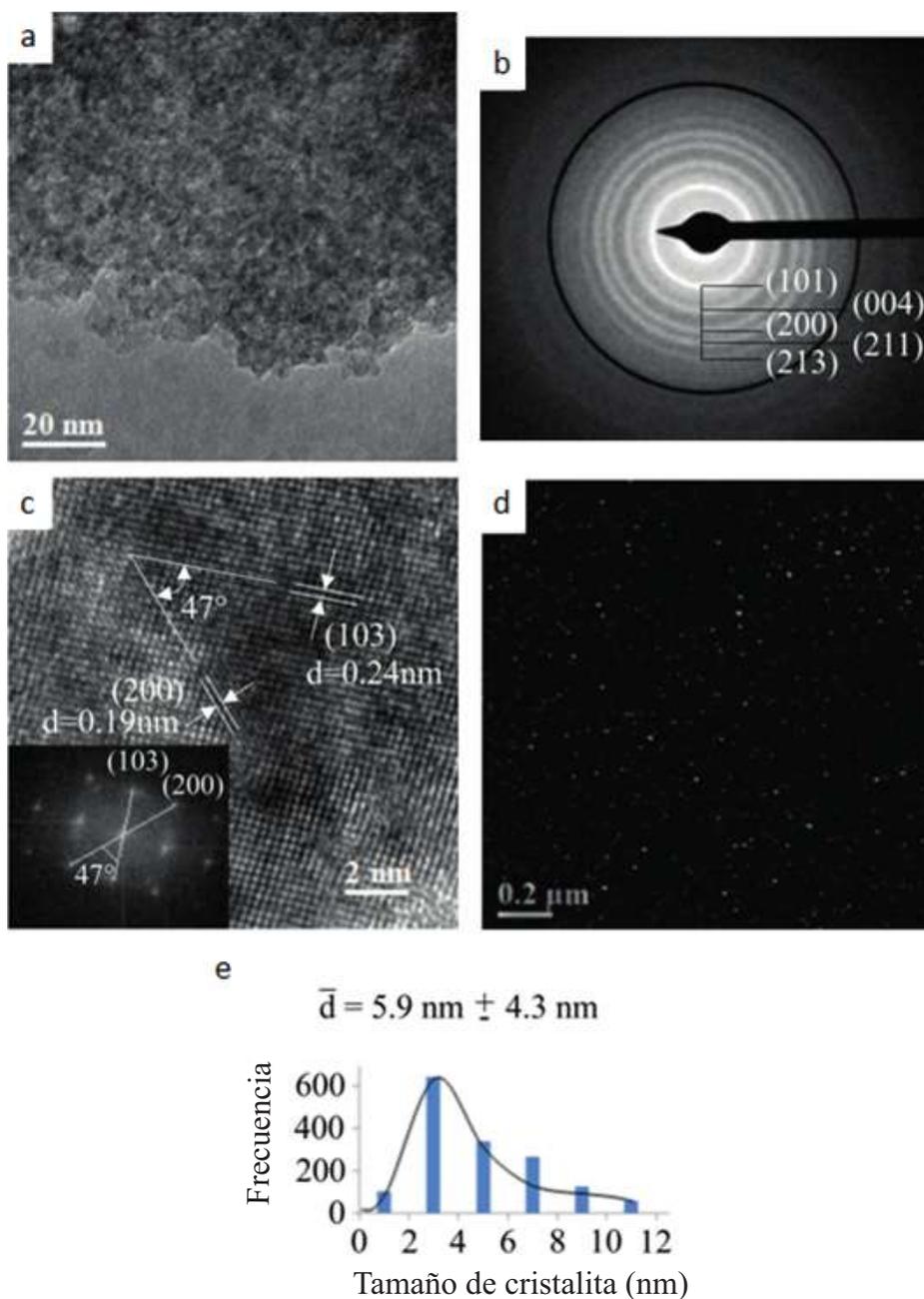


Figura 3.10: La nanoestructura de la anatasa después de 60 h de tratamiento solvoterma. (a) Imagen de MET de las nanopartículas redondas y completamente cristalizadas. (b) Difracción electrónica de la muestra donde se advierte la alta proporción de planos de alta energía (200), (103), (112) y (211). (c) Detalle de los planos de alta energía determinados del patrón de difracción y de los espaciamientos interplanares en el eje zonal (060). (d) Imagen de campo oscuro que muestra a los nanocristales bien dispersados. (e) Distribución de tamaño de partícula de los cristales.

dentro de una nanoestructura plana, mientras que la TRF en el recuadro inferior izquierdo ilustra la simetría traslacional para el plano (103). La fuerza impulsora para el auto-ensamblaje es la eliminación de los pares de planos de alta energía (103), lo que conduce a una sustancial reducción de la energía libre superficial.

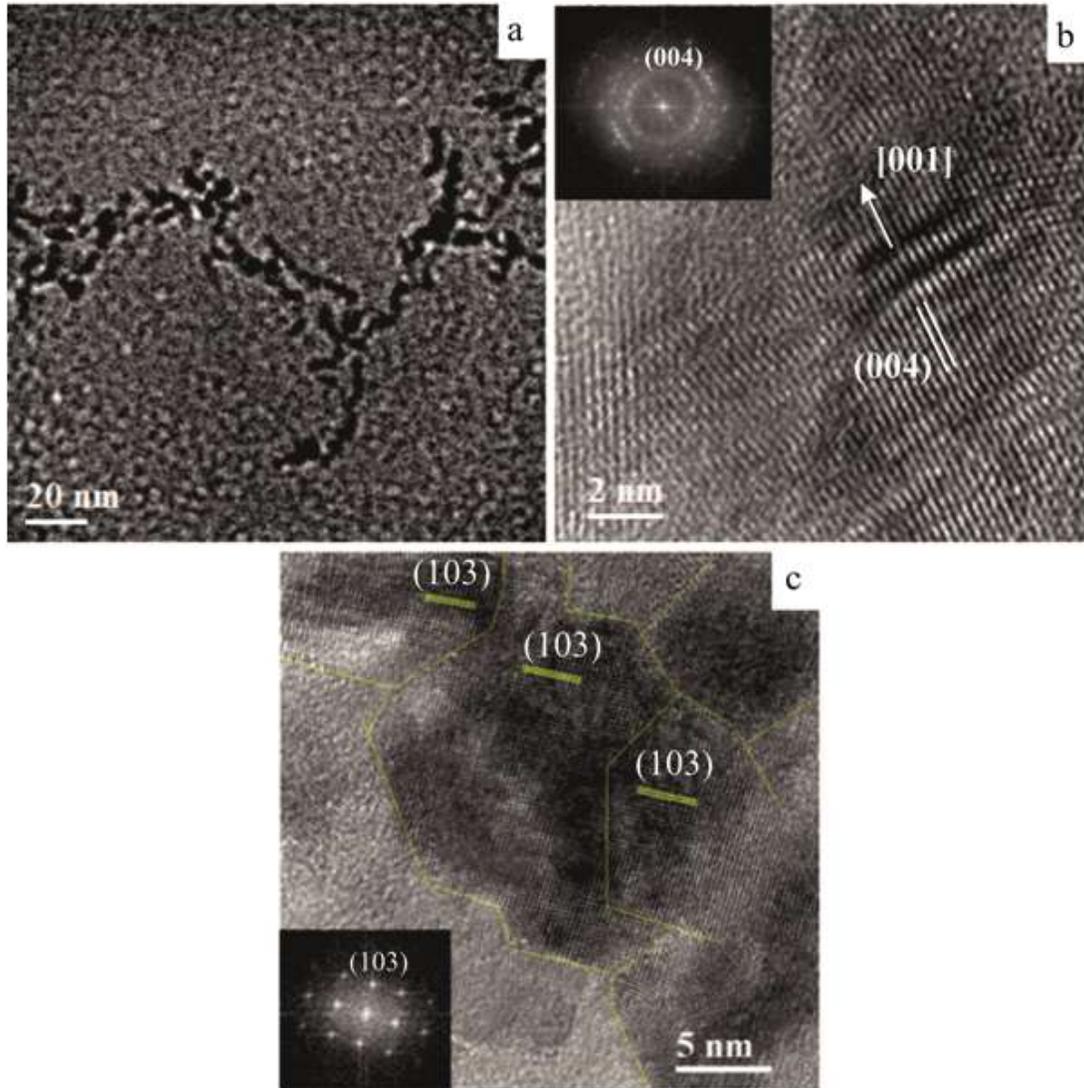


Figura 3.11: Imágenes de METAR de auto-organización de las nanoestructuras de anatasa. (a) Campo de visión amplia de las nanopartículas unidas entre ellas mediante orientación cristalográfica (OC) y creciendo en una sola dirección. (b) Detalle de partículas adyacentes creciendo a través de la OC de partículas primarias, donde además se observa la variación de contraste característica de este mecanismo de crecimiento de partículas. (c) Varias partículas que muestran OC a lo largo del plano (103) y que forma una nanoestructura bi-dimensional.

Con frecuencia, las descripciones del crecimiento de partícula están basadas en el concepto de Ostwald ripening (OR), el cual involucra la disolución de pequeñas partículas y el crecimiento de las más grandes a una velocidad que es directamente proporcional a la solubilidad del sólido: En el presente caso la solubilidad durante el tratamiento solvotermal fue baja y también durante la etapa de peptización a pesar de que se usó un pH muy bajo, 1. Por lo que no se espera que el mecanismo de engrosamiento OR juegue un papel fundamental en el crecimiento de la partícula. Por otro lado, el mecanismo de orientación cristalográfica es una alternativa de crecimiento en la cual cristales más grandes son formados a través del ensamble cristalográfico controlado de nanocristales primarios que se aproximan entre ellos y cuyas terminaciones superficiales cristalográficas coinciden, lo cual fue observado de manera frecuente en imágenes de METAR.

La figura 3.12 muestra la cinética de crecimiento de partícula para 10, 20, 40 y 60 h de tratamiento. El diámetro promedio de las partículas de anatasa medido de imágenes de MET de campo oscuro se grafica como una función del tiempo de tratamiento solvotermal, a 110°C, en la figura 3.12a. A tiempos de tratamiento bajo la pendiente de la curva cambia de forma ligera, no obstante a 60 h de tratamiento la pendiente de la curva cambia abruptamente, esto puede reflejar la predominancia del mecanismo de OR sobre la OC, lo cual ha sido reportado también por Huang *et al.* [265] El modelo de crecimiento de OR [14, 15] está basado en la ecuación $r^3 = r_0^3 + kt$: donde r_0 es el radio promedio inicial, k es una constante que depende de la temperatura, t es el tiempo y de acuerdo con la ecuación la cinética de crecimiento de las partículas se ajusta a una gráfica de la línea recta. Analizando la información experimental obtenida, ésta no produce una línea recta como se muestra en la figura 3.12b; lo que significa que el mecanismo de crecimiento de OR no aplica substancialmente a las condiciones presentes y en consecuencia el mecanismo de crecimiento de las partículas favorecido es el de OC.

La tabla 3.3 expone los valores de cristalinidad, tamaño de cristalita y el área superficial específica (AS) medida mediante BET y calculada con DRX, para varios tiempos de tratamiento solvotermal a 110°C. Las muestras tratadas sólo por 10 h,

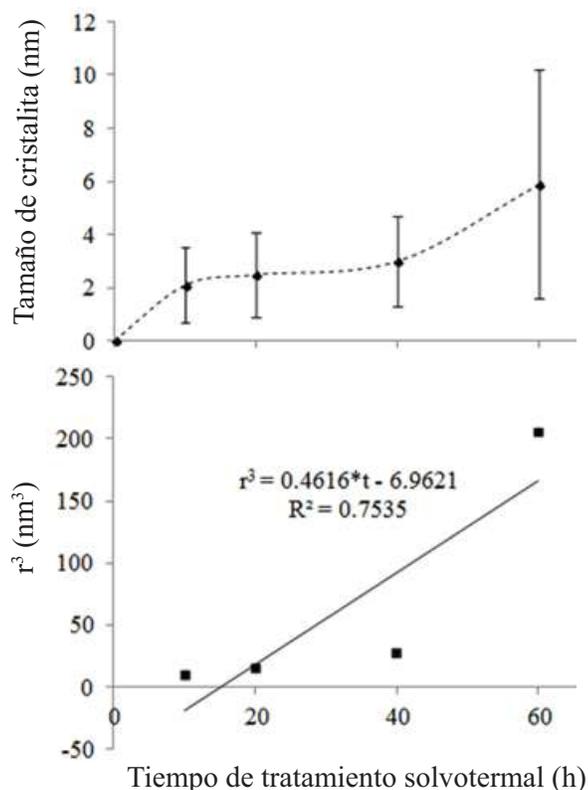


Figura 3.12: Mecanismo de crecimiento de la anatasa: (a) Cinética de crecimiento durante el tratamiento solvotermal a 110 °C y (b) radio de la partícula al cubo contra el tiempo. Notése que los datos experimentales no se ajustan a la ecuación de regresión lineal, lo que significa que el mecanismo de Ostwald ripening no aplica.

las cuales son en su mayoría amorfas, presentaron una muy alta AS (464 m²/g) y un tamaño de partícula promedio de 3.9 nm; al avanzar el tiempo de tratamiento hasta 60 h el tamaño de partícula se incrementa al doble y la AS es cerca de tres veces menor. Además, el crecimiento del tamaño de la cristalita en función del tiempo se observa en el ancho del pico de difracción (101) de la anatasa. También se muestra que la cristalinidad correlaciona inversamente con el AS, lo que es coherente con la literatura.

En resumen, el proceso solvotermal permite la obtención de nanopartículas de anatasa bien cristalizadas que fueron muy influenciadas por el tiempo de tratamiento y producen nano-estructuras con una proporción importante de planos de alta energía. Además, la técnica de METAR proporcionó suficiente evidencia so-

Tabla 3.3: Tamaño de partícula, cristalinidad y área superficial específica obtenida mediante BET y las calculadas de DRX en función del tiempo de síntesis solvotermal.

Tiempo de tratamiento (h)	d(nm)	Cristalinidad (%)	AS _{BET} * (m ² /g)	AS _E ** (m ² /g)	AS _{BET} : AS _E
10	3.9	52	464 ± 33	401	1.16
20	4.8	95	267 ± 13	326	0.82
40	4.8	96	243 ± 3	326	0.75
60	6.4	100	164 ± 10	244	0.67

* Área superficial específica BET

** Área superficial específica esperada

bre el auto-ensamblaje de nanopartículas de anatasa para formar estructuras bi-dimensionales de empaquetamiento ordenado y facetadas. El 2-etoxietanol también mostró un papel importante en el mecanismo de crecimiento de las partículas, presumiblemente este compuesto previene la disolución de las nanopartículas de anatasa y su intrínseca carga negativa puede ser atraída por la superficie positiva de las partículas de titania.

3.1.3. Sumario

En los métodos de síntesis química de baja temperatura mostrados en esta sección 3.1, uno el proceso sol-gel ácido acuoso y el otro el sol gel-solvotermal, se obtuvieron nanopartículas de anatasa con dimensiones menores a 10 nm, de alta área superficial y cristalinas; que son características nanoestructurales de gran importancia para aplicaciones como CSSC y fotocatalisis. En el método sol-gel ácido (HNO₃ y CH₃COOH) acuoso se obtuvieron nanopartículas de anatasa de ~ 4 nm, altamente cristalinas, con facetas de baja energía (101) y de alta área superficial (> 240 m²/g). En esta síntesis, el ácido acético presentó una función muy importante en el control nanoestructural de las nanopartículas de anatasa, ya que al formar un ligando bidentado coordinado con el Ti se indujo un aumento de la cristalinidad y se retuvo el crecimiento de las cristalitas de anatasa. Luego, en el tratamiento sol gel-solvotermal, donde se usó una mezcla de etanol y 2-etoxietanol como solvente, se obtuvieron nanocristales de anatasa de 6.4 nm, altamente cristalinos, con facetas de

alta energía (200) y con un área superficial de $164 \text{ m}^2/\text{g}$. Aunque, en el largo tiempo de tratamiento solvotermal se aumentó la cristalinidad del material, también se observó un aumento en el tamaño de partícula debido principalmente al mecanismo de orientación cristalográfica; lo que produjo una disminución considerable del área superficial.

Entonces, la diferencia principal entre las nanoestructuras obtenidas fue que las partículas formadas durante el proceso sol-gel ácido acuoso resultaron un poco más finas y presentaron casi el doble de área superficial comparado con las partículas obtenidas durante el largo tiempo de tratamiento solvotermal. Aunque, estas últimas partículas presentaron facetas de alta energía, debido tanto a la escasa agua como a la ausencia de ácidos carboxílicos en el tratamiento.

Así, las partículas, de dimensiones menores a 10 nm y de alta área superficial, obtenidas por ambos métodos de síntesis pueden ser usadas en celdas solares tipo CSSC y en fotocatalisis. En las CSSC el área superficial de la anatasa es muy importante para aumentar la eficiencia de estos dispositivos, ya que al incrementar el área superficial habrá mayor transferencia de electrones entre el colorante y la anatasa [97, 98]. En cuanto a la fotocatalisis es bien conocido que el área superficial es un parámetro que afecta la eficiencia de este proceso. No obstante, en las nanopartículas obtenidas mediante tratamiento solvotermal, que además del área superficial grande presentan facetas de alta energía, se espera que tengan asimismo una alta actividad fotocatalítica [18, 23, 24].

3.2. Control nanoestructural de películas delgadas, utilizando el proceso de recubrimiento por flujo

En esta sección se presenta la relación nanoestructura-procesamiento de películas de TiO_2 , con espesores menores a $1 \mu\text{m}$, de baja rugosidad y constituidas por partículas de anatasa de 4 nm y de alta cristalinidad, obtenidas con el proceso

sol-gel²/recubrimiento por flujo. Microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerza atómica permitieron determinar la nanoestructura en dichas películas.

3.2.1. La cristalinidad, la porosidad intercrystalina y la rugosidad

En la figura 3.13 se muestra la cristalinidad y la porosidad presente en las películas observadas mediante microscopía electrónica. En la imagen de MET, de campo claro, de la figura 3.13a, se exponen las nanopartículas de anatasa que se encuentran formando las películas, las cuales presentan tamaños nanométricos. En la misma imagen, en el recuadro superior derecho está el patrón de difracción electrónica donde se presenta la alta cristalinidad de las películas, además de que se observa que el plano (101) es el más intenso. Por otro lado, la porosidad de las películas formada durante el proceso de recubrimiento por flujo fue bimodal, presentó tanto mesoporosidad como microporosidad. A más altas ampliaciones, en la figura 3.13b, se observan una gran cantidad de poros intercrystalinos casi esféricos, con dimensiones ≤ 2 nm, que corresponden a la microporosidad presente en la película. A menores ampliaciones, en una imagen de MEB-EC de una sección transversal de las películas, se observaron en menor cantidad los mesoporos, con geometría casi esférica y dimensiones de alrededor de 10 nm (figura 3.13c). La porosidad tan fina que presentan las películas se debe a que estas se encuentran constituidas por nanocristales de ~ 4 nm. Durante el secado, las partículas de la suspensión coloidal se empaquetan debido a las tensiones originadas en el proceso de secado [150]. Estas tensiones se deben a fuerzas capilares originadas en los poros y son directamente proporcionales a la tensión superficial del líquido e inversamente proporcionales al radio del poro. Kumar *et al.* [150] analizaron la formación de poros en partículas peptizadas y no peptizadas. La magnitud de las tensiones de secado fueron iguales para ambas muestras, al menos al inicio del secado, debido a que el tamaño de partícula era similar.

² Véase sección 3.1.1.

No obstante, la muestra peptizada fue microporosa y mostró una distribución de poros uniforme, mientras que la no peptizada formó agregados de partículas primarias. Debido a la repulsión electrostática generada por la alta carga superficial de las partículas, la muestra peptizada se empacó de manera más uniforme respecto a las no peptizadas. De manera similar, en este trabajo, las películas de anatasa formadas, a partir de una suspensión altamente estable, con el método de recubrimiento por flujo fueron principalmente microporosas.

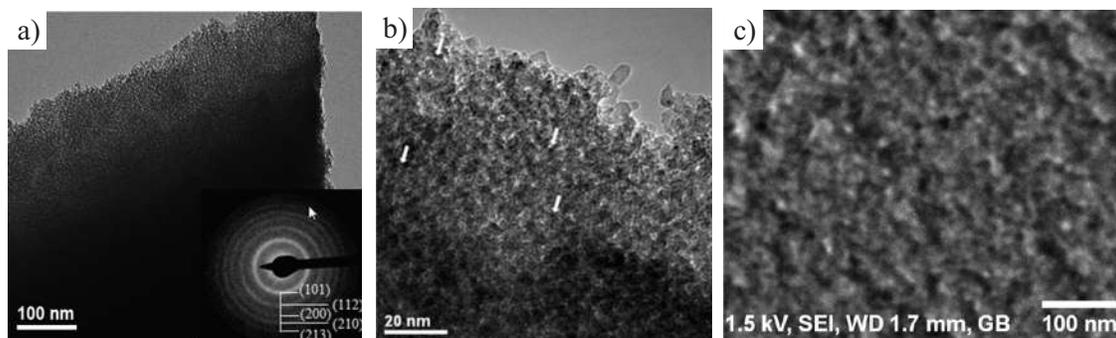


Figura 3.13: Nanoestructura de las películas observada en microscopía electrónica. (a) Imagen de MET de campo claro que muestra el tamaño nanométrico de las partículas que integran la película. (b) Imagen de MET de la misma zona pero a mayores aumentos donde se observa la microporosidad intercrystalina (las flechas indican la porosidad fina formada entre las cristalitas de anatasa) y (c) imagen de MEB-EC de un corte transversal de la película que presenta la pequeña cantidad de mesoporos que hay en el material.

En la figura 3.14 se expone la textura superficial de las películas de anatasa analizada mediante microscopía de fuerza atómica (MFA), en el modo intermitente (*tapping mode*), donde se puede observar la tersura de estos materiales. La película A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) presentó una rugosidad cuadrática media de 1.1 nm (figura 3.14a), mientras que en la película B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$) la rugosidad fue ligeramente más alta (2.7 nm), como puede apreciarse en la figura 3.14b. La tersura tan alta de estas películas también se atribuye a la finura de las partículas presentes en las mismas. Además, una imagen de la película A, a más alta amplificación, revela que las partículas se orientaron en la dirección del flujo (figura 3.14c), lo que se atribuye a las altas condiciones del proceso ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) con las que se formó la película. Mittal *et al.* [218] demostró que se pueden

orientar partículas anisotrópicas de TiO_2 mediante el proceso de recubrimiento por flujo, a altos ángulos y velocidades de formación de la película. Algo similar ocurre en el proceso de recubrimiento por inmersión durante la formación de la película, la suspensión se concentra rápidamente sobre la superficie del sustrato mediante el drenado gravitacional y la evaporación y las partículas tienden a formar estructuras orientadas o bien aleatorias (amorfos) en función de la velocidad de retirada del sustrato [208]. A altas velocidades, mayores a su coeficiente de difusión, las partículas se orientan paralelamente a la superficie del sustrato.

Luego, a través de MFA también se logró identificar la mesoporosidad presente en la película. En la figura 3.14d se observa una imagen de fases que corresponde a la misma zona que la imagen topográfica de la figura 3.14c, la cual se obtiene por diferencias en propiedades viscoelásticas y de adhesión entre las diferentes fases presentes en la muestra y la punta del MFA. Entonces, en la superficie de la película, como se aprecia en la imagen de fases, se muestra que las partes claras corresponden a las partículas de anatasa (color claro), mientras que las pequeñas zonas casi redondas y de color negro se atribuyen a la presencia de los poros intercrystalinos.

3.2.2. El espesor de las películas

El espesor de las películas cambió en función de la velocidad del sustrato, durante el proceso de recubrimiento por flujo (figura 3.15). Las películas formadas a velocidades altas ($v_x=1000 \mu\text{m/s}$) muestran un espesor más grande ($> 500 \text{ nm}$) que las obtenidas a velocidades bajas ($v_x=100 \mu\text{m/s}$), cuyo espesor fue de 115 nm . En el proceso de recubrimiento por flujo, la película es depositada cuando la suspensión coloidal, confinada por fuerzas capilares entre la cuchilla y el sustrato, escapa debido a la fuerza de fricción. Por lo que, a medida que la velocidad se incrementa una capa más gruesa de suspensión pasa por debajo de la cuchilla, lo que concuerda con la ecuación derivada por Berre *et al.* [220] (véase la sección 1.3.3). Esta ecuación (1.3) expone que existe proporcionalidad entre el espesor de la película y la velocidad del sustrato, ya que al incrementarse la velocidad se incrementará el espesor de las películas.

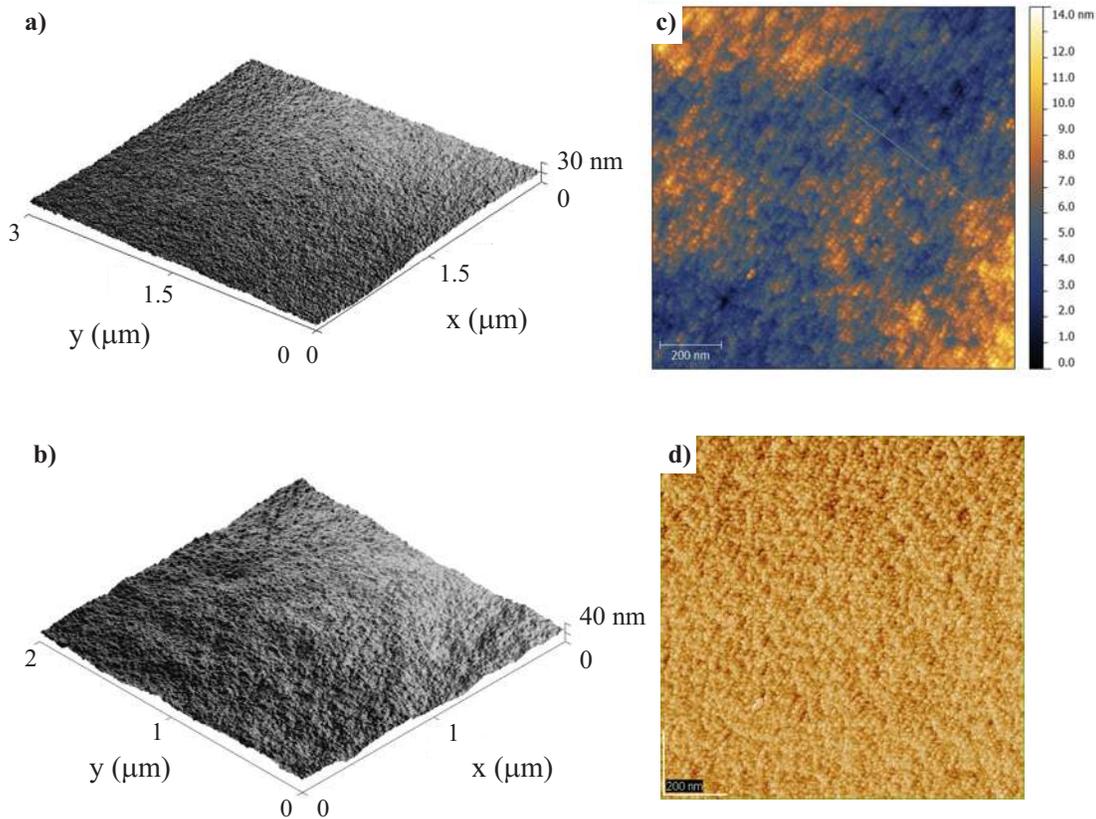


Figura 3.14: Imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA), en modo intermitente, de la superficie de las películas obtenidas mediante el proceso de recubrimiento por flujo. Imágenes en 3D de la (a) película A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x = 1000 \mu\text{m/s}$), y de la (b) película B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x = 100 \mu\text{m/s}$). (c) Es una imagen 2D, a más alta amplificación, de una zona correspondiente a la imagen (a) que exhibe la orientación que presentan las partículas cuando la película se forma a velocidades altas ($1000 \mu\text{m/s}$). (d) Imagen de fases obtenida también mediante MFA, de esta misma zona, que muestra la microporosidad intercristalina.

3.2.3. Sumario

Las películas de anatasa de alta tersura, constituidas principalmente por microporos y con espesores menores a $1 \mu\text{m}$ fueron obtenidas a partir del proceso sol-gel/recubrimiento por flujo. En el proceso de recubrimiento, se colocó una gota de una suspensión coloidal de anatasa entre el sustrato y la cuchilla. Dicha suspensión está formada por partículas extremadamente finas ($\sim 4 \text{ nm}$) y altamente cristalinas, que fueron sintetizadas previamente a través del proceso sol-gel ácido acuoso (véase sección 3.1.1). Luego, las películas se formaron al mover el sustrato a veloci-

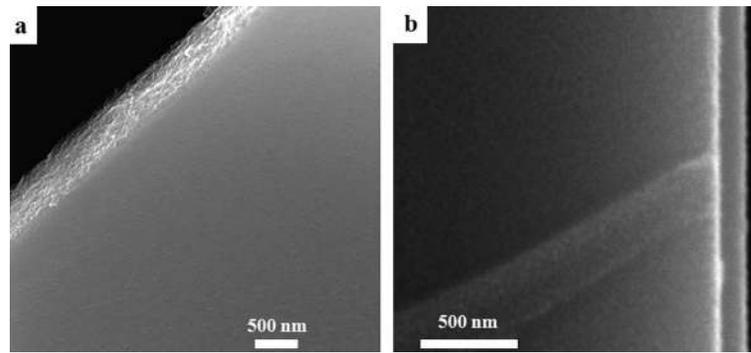


Figura 3.15: Imágenes de MEB de un corte transversal de las películas que muestran sus espesores. Película (a) A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) y (b) B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$).

dad constante; durante el proceso la suspensión es confinada por fuerzas capilares entre la cuchilla y el sustrato, pero escapa debido a la fuerza de fricción. Así, la alta tersura superficial y la finura de los poros de las películas se atribuye a que éstas fueron formadas por partículas de anatasa de 4 nm. Sin embargo, los parámetros del proceso de recubrimiento por flujo también afectaron la nanoestructura de las películas. Cuando el material se forma en altas condiciones del proceso, como es el caso de la película A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$), las partículas se orientaron en la dirección del flujo de la suspensión. Mientras que en bajas condiciones de proceso, película B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$), las partículas no presentaron una orientación definida; se encuentran distribuidas de manera aleatoria. Más aún, a velocidades altas de deposición, las películas exhiben espesores más grandes debido a que aumenta la fuerza de fricción, lo que induce a que más material pase por debajo de la cuchilla [220]. De modo que, la película A que se obtuvo a una velocidad alta de $1000 \mu\text{m/s}$ presentó un espesor mayor a los 500 nm, mientras que la B formada a $100 \mu\text{m/s}$ mostró un espesor de tan solo 115 nm.

3.3. Determinación de propiedades ópticas

3.3.1. Elipsometría espectroscópica

3.3.1.1. Medición de datos elipsométricos (ψ y Δ)

La elipsometría espectroscópica mide el cambio en el estado de polarización de la luz una vez que ésta es reflejada de manera no-normal sobre la superficie de la muestra [89]. En esta técnica y con el fin de obtener un buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados se consideró en las películas el espesor, la porosidad, y las reflexiones de la cara inferior del sustrato. Los datos experimentales ψ^{exp} y Δ^{exp} de las películas de TiO_2 se presentan en la figura 3.16. Sin embargo, éstos no dan información directa de la nanoestructura y de las propiedades ópticas de las películas, por lo que es necesario hacer un modelo para determinar la estructura y propiedades ópticas del material [259]. No obstante, estas gráficas de elipsometría dan información que permite conocer de manera cualitativa el espesor de las películas a partir del número de crestas o valles que presenten los espectros. Así, la película A, obtenida con un $\theta = 35^\circ$ y una $v_x=1000 \mu\text{m/s}$, tiene un espesor mayor que la película B, obtenida a un $\theta = 10^\circ$ y una $v_x= 100\mu\text{m/s}$, debido a que el número de crestas es mayor en la película A (figura 3.16a).

3.3.1.2. Cálculo teórico de ψ y Δ a partir de modelos nanoestructurales y parámetros ópticos de las películas de anatasa

Inicialmente, los modelos estructurales que se propusieron para ajustar los datos experimentales de elipsometría fueron los siguientes:

- Sustrato / película de anatasa,
- sustrato / película de anatasa / rugosidad, y
- sustrato / interface / película de anatasa / rugosidad

La manera en que se obtuvieron los parámetros ópticos de cada una de las subcapas se presenta a continuación: en el sustrato se usó la fórmula de dispersión

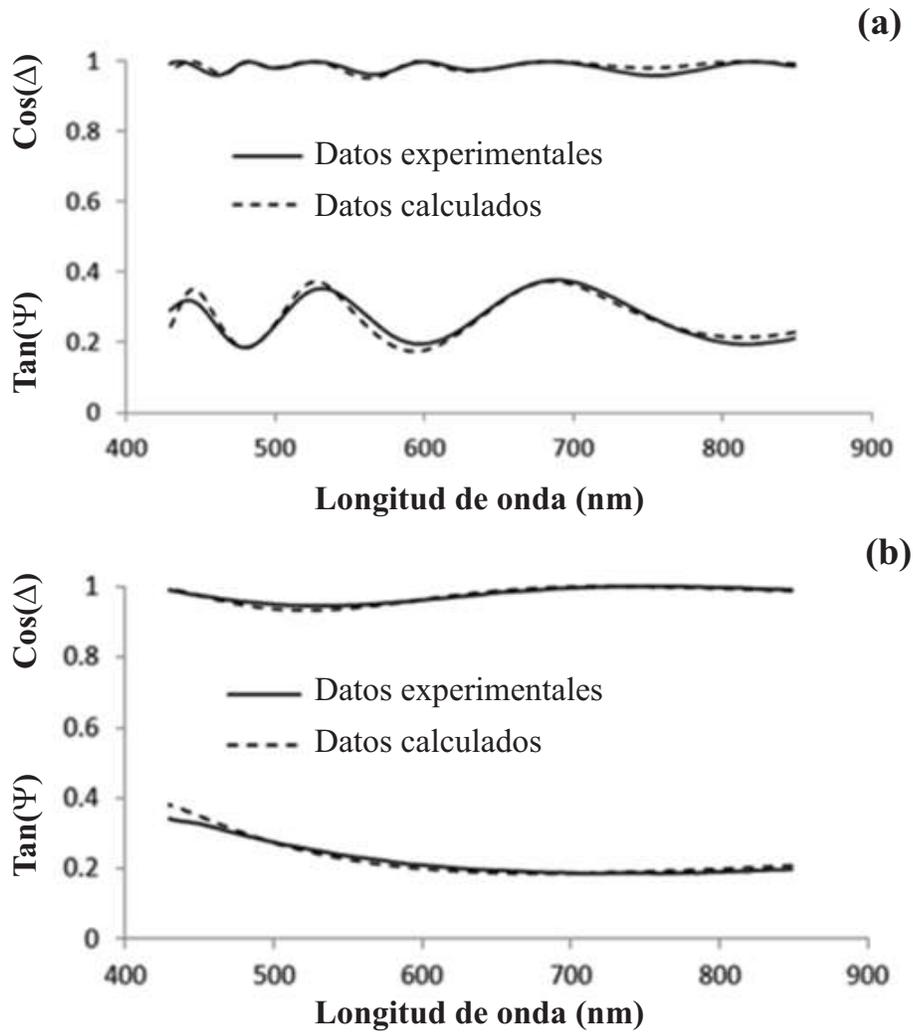


Figura 3.16: ψ y Δ medidos y calculados de las películas (a) A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x = 1000 \mu\text{m/s}$) y (b) B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x = 100 \mu\text{m/s}$) obtenidas con el método de recubrimiento por flujo.

de Cauchy, en la película de anatasa se aplicaron dos fórmulas de dispersión Cauchy y Lorentz, en la interface se empleó la fórmula de AMEB (ecuación 2.4) donde se consideró que la interface está formada por 50 % de vidrio (substrato) y 50 % de anatasa, y finalmente para la rugosidad también se dispuso de la fórmula de AMEB solo que el análisis de esta subcapa se realiza considerando que las fases presentes son anatasa y aire en una relación de 1:1.

3.3.1.3. Ajuste entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos

El análisis del ajuste entre los datos experimentales y calculados se realizó con la ecuación 2.5. Los modelos estructurales mencionados en la sección anterior no mostraron resultados satisfactorios ya que el error cuadrático medio (χ^2) fue mayor de 14. Ajustes satisfactorios se obtuvieron cuando se consideró que la formación de películas mediante el proceso sol-gel induce la formación de poros intercrystalinos, los cuales influyen en las propiedades ópticas de las películas [266]. Los modelos que se propusieron se muestran en la figura 3.17. En éstos se considera que la porosidad se distribuyó de manera no-homogénea (figura 3.17a) y homogénea (figura 3.17b).

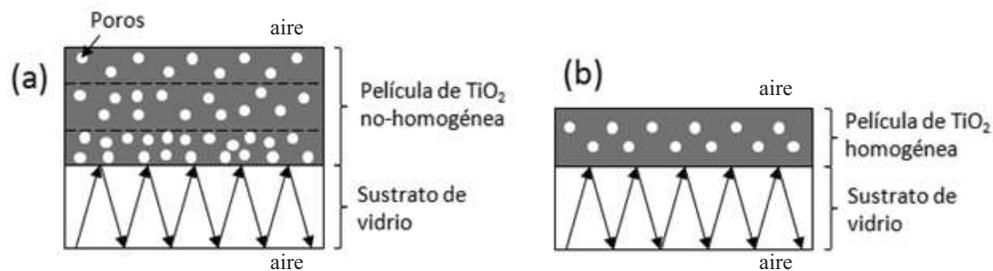


Figura 3.17: Nanoestructura final de películas derivada de la simulación, donde se muestra la distribución de la porosidad de manera (a) no-homogénea (película A) y (b) homogénea (película B).

El ajuste entre los datos de elipsometría experimentales y calculados permitió determinar tanto la nanoestructura como las propiedades ópticas de las películas y en los siguientes párrafos se mostrarán y discutirán estos resultados.

3.3.1.4. Porosidad

Con respecto de los resultados de elipsometría, el porcentaje de porosidad y su distribución se calculó con la fórmula de AMEB (ecuación 2.4). Observándose que los parámetros de proceso de recubrimiento por flujo, en particular la velocidad del sustrato, afectan la porosidad de las películas. La película A presentó una distribución no-homogénea de la porosidad a lo largo de su espesor. Para analizar esta distribu-

ción se usaron tres subcapas y para cada una se calculó el espesor y el porcentaje de fase anatasa y de poros (figura 3.17a y 3.18). La parte superior de la película, la que se encuentra en el lado que está en contacto con el aire, fue más densa que la parte inferior que se encuentra en contacto con el sustrato. La formación de películas no-homogéneas se puede atribuir al proceso de recubrimiento por flujo. La alta velocidad del sustrato a la que se forma la película promueve que quede aire atrapado en la interface entre el sustrato y la suspensión durante la formación de la película. El aire atrapado se distribuye a lo largo del espesor de la película generando un gradiente de porosidad. Así, la porosidad varió en el rango de 43 a 35 %, siendo mayor en la parte inferior de la película y menor en la superficie de ésta (figura 3.18). Luego, se calculó el promedio de porosidad de esta película no-homogénea, el cual fue de 40 % (figura 3.19). En contraste, la película B obtenida a una velocidad 10 veces más baja fue homogénea y presentó una porosidad de 35 % (figura 3.19); es decir mostró una porosidad uniforme a lo largo del espesor (figura 3.17b).

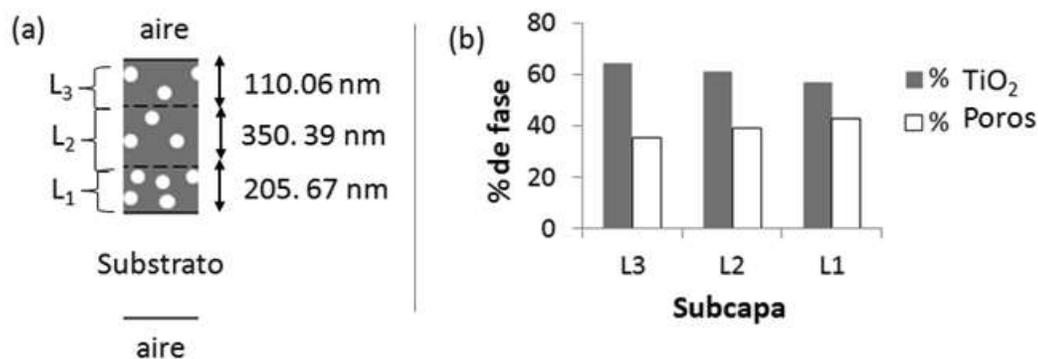


Figura 3.18: La porosidad resultante en la película A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x = 1000 \mu\text{m/s}$) determinado mediante elipsometría. (a) El espesor de la película y (b) la distribución de la porosidad en la misma.

3.3.1.5. Rugosidad

Para determinar la rugosidad con la técnica de elipsometría se propuso una subcapa en la superficie de la película que está formada por 50 % de anatasa y 50 % de aire. El espesor de esta subcapa fue determinado usando la ecuación 1.17 y las propiedades

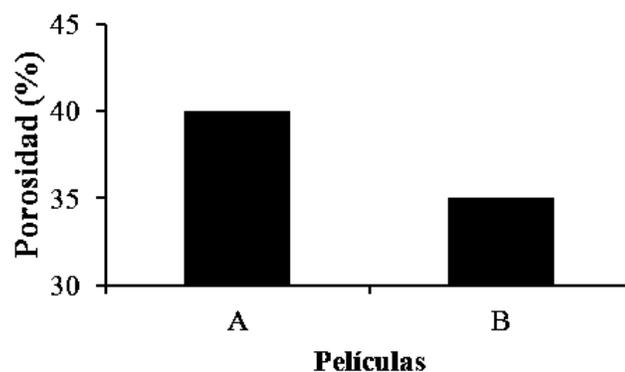


Figura 3.19: La porosidad en las películas varía en función de las condiciones de obtención de las películas A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) y B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$).

ópticas con la fórmula de AMEB (ecuación 2.4). Las rugosidades de las películas determinadas mediante elipsometría fueron menores a 3 nm, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante MFA (sección 3.2.1). Estas dimensiones son tan pequeñas que ni siquiera afectan las propiedades ópticas de la película. Esta rugosidad en extremo baja se atribuye a que las películas fueron formadas con partículas de anatasa de 4 nm, a la suspensión misma que muestra una gran estabilidad y también a la afinidad al proceso de recubrimiento por flujo; a causa de la rápida evaporación del solvente.

3.3.1.6. Espesores

Los espesores de las películas se determinaron mediante la ecuación 1.17 y se observan en la figura 3.20. La película A presentó un espesor de 666.12 nm, mientras que en la B solamente fue de 113.85 nm. Esta diferencia en espesores entre las películas A y B se debe a diferencias en las condiciones del proceso de recubrimiento por flujo. Las películas se obtuvieron a partir de una relación de sólidos de 12 % en peso en la suspensión coloidal, pero la velocidad del substrato fue diferente. La película A se obtuvo a velocidades mayores con respecto de la película B. Entonces el resultado es correcto, ya que concuerda tanto con los resultados obtenidos en MEB-EC (véase sección 3.2.2), como con el modelo que derivó Berre *et al.* [220], sobre el proceso de recubrimiento por flujo.

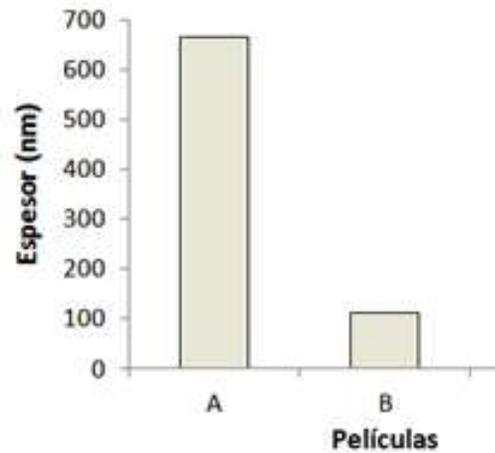


Figura 3.20: Espesores determinados mediante elipsometría de las películas obtenidas mediante el proceso de recubrimiento por flujo.

3.3.1.7. El índice de refracción y el coeficiente de extinción

Los parámetros ópticos de la anatasa se determinaron con la fórmula de dispersión “new amorphous formula” [267] y sus constantes se tomaron de la base de datos del elipsómetro (Horiba). Una vez conocidos los parámetros ópticos de cada una de las fases presentes en la película se usó la ecuación de AMEB (2.4) para calcular las propiedades ópticas de las películas (índice de refracción y coeficiente de extinción). En la figura 3.21 se observa que el índice de refracción de las películas fue menor al reportado en la literatura [268] y depende tanto de los parámetros del proceso de recubrimiento como de la longitud de onda. El índice de refracción de las películas A y B fue de 1.85 y 1.89, respectivamente; a una longitud de onda de 550 nm. Estos índices de refracción son menores a los de una película densa de anatasa ($n = 2.52$ a 550 nm). Continuando con las películas obtenidas con el proceso de recubrimiento por flujo, la película B que fue obtenida a condiciones de procesamiento bajas ($\theta = 10^\circ$ y $v_x = 100 \mu\text{m/s}$) presentó un índice de refracción mayor, comparado con la película A obtenida a condiciones altas de procesamiento ($\theta = 35^\circ$ y $v_x = 1000 \mu\text{m/s}$). Asimismo, en ambas películas el índice de refracción disminuyó a medida que se incrementó la longitud de onda, en el rango de 450 – 850 nm.

Con respecto del coeficiente de extinción, este presentó valores muy cercanos a

cero para ambas películas debido a que el material absorbe muy poca cantidad de luz en la región visible del espectro electromagnético, como se mostrará en la siguiente sección.

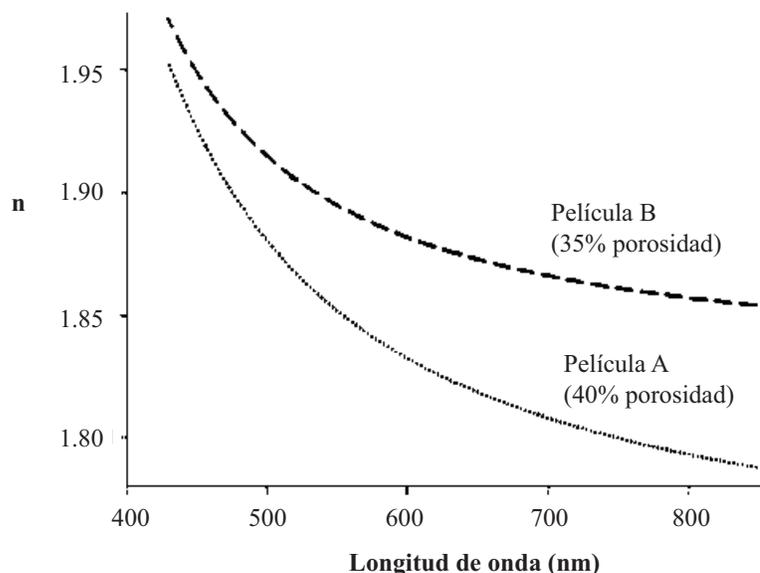


Figura 3.21: El índice de refracción contra la porosidad y la longitud de onda, determinado mediante elipsometría. Las películas que mostraron un bajo contenido de poros tienen los valores de índice de refracción más altos y viceversa.

3.3.2. Espectrofotometría de UV-Vis

3.3.2.1. Transmitancia y absorbancia

La figura 3.22 muestra los espectros de transmitancia y absorbancia de las películas de anatasa. En los espectros de transmitancia se observa que las películas son muy transparentes ($\sim 80\%$) en la región del espectro visible, de hecho los valores de transmitancia son similares a los del sustrato de vidrio sódico cálcico (figura 3.22a). La alta transparencia de estas películas en la región de la luz visible se atribuye a que el valor de la brecha de energía del TiO_2 es muy alta ($> 3.2\text{eV}$); por lo tanto, éstas presentan muy poca absorción y su coeficiente de extinción tiene un valor cercano a cero. Por otro lado, los espectros de absorbancia (figura 3.22b) de las películas

presentaron diferencias en la región UV. La película A obtenida a condiciones altas de procesamiento ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) presentó mayor absorción de la luz, con respecto de la película B formada a condiciones de procesamiento bajas ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$).

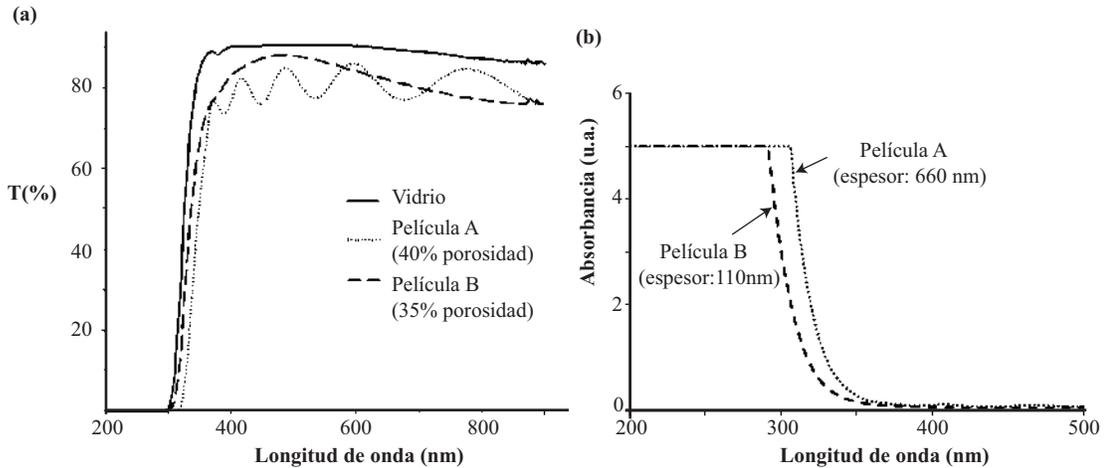


Figura 3.22: Análisis de absorción de luz de las películas de anatasa mediante espectroscopía de UV-Vis. (a) Espectros de transmitancia y (b) de absorbancia.

3.3.2.2. La brecha de energía

La figura 3.23 muestra la gráfica de Tauc que sirve para la obtención de E_g . En la figura se gráfica $(\alpha\nu)^{(1/n)}$ contra $h\nu$; donde α es el coeficiente de absorción, ν es la frecuencia de la luz, h es la constant de Planck y n es una constante con valor de dos, ya que la anatasa presenta una transición electrónica indirecta. Entonces, el valor de E_g se determinó en el intercepto que se origina entre una línea que es extrapolada de la gráfica de Tauc y el eje x . Así, los valores de la brecha de energía de las películas A y B fueron de 3.67 y 3.90 eV, respectivamente. Los valores tan altos de la E_g en las películas y la diferencia que existe entre éstos se atribuye a su nanoestructura y se explica en la sección 3.4.4.

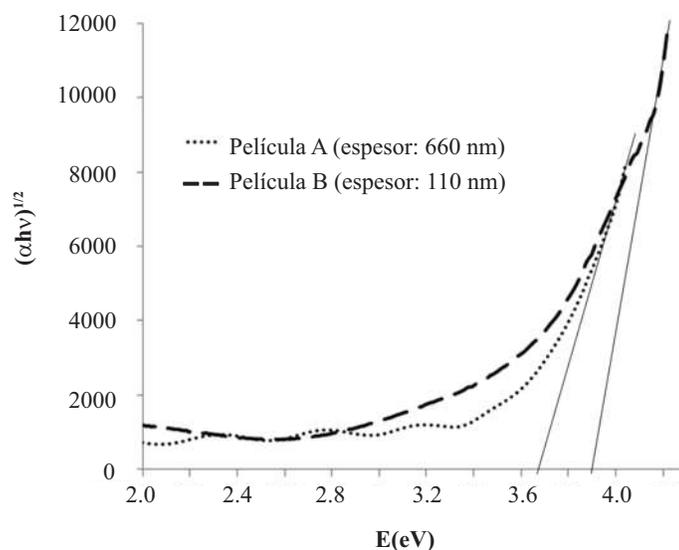


Figura 3.23: Brecha de energía óptica (E_g) determinada con la gráfica de Tauc.

3.3.3. Sumario

Las películas presentaron propiedades ópticas sobresalientes, particularmente de alta transparencia, bajo coeficiente de extinción y altos valores tanto en el índice de refracción como en la brecha de energía. La elipsometría es una técnica muy robusta que permitió determinar tanto la nanoestructura (porosidad, rugosidad y espesor) como las propiedades ópticas de las películas de anatasa. No obstante, las propiedades ópticas de las películas fueron complementadas mediante espectrofotometría de UV-Vis.

Con respecto de la nanoestructura, la simulación que se realizó con elipsometría determinó que las películas fueron altamente tersas, presentaron porosidad intercrystalina y sus espesores fueron menores a 666 nm. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante microscopía. Otra característica nanoestructural importante es que la porosidad de la película A fue inhomogénea, es decir varió a lo largo del espesor; mientras que la B fue homogénea.

En cuanto a las propiedades ópticas: el índice de refracción, la brecha de energía y la absorción de luz en la región UV presentaron valores diferentes en función de las condiciones de procesamiento. Tanto el índice de refracción como la brecha de

energía correlacionaron de manera inversa con los parámetros del proceso (el ángulo de la cuchilla y la velocidad del sustrato). El índice de refracción varió en el rango de 1.85-1.89. Mientras que los valores de la brecha de energía se encontraron en el intervalo de 3.67–3.90 eV. No obstante, la película A obtenida a un $\theta = 35^\circ$ y una $v_x=1000 \mu\text{m/s}$ presentó mayor absorción de la luz en la región UV comparado con la película B que se formó a $\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$. Asimismo, la transmitancia de las películas, medida mediante espectrofotometría de UV-Vis, presentó un valor alto de 80 %, en la región de la luz visible.

3.4. Relación nanoestructura–propiedades ópticas

En este capítulo se investigaron las propiedades ópticas de películas de TiO_2 obtenida con el proceso sol gel–recubrimiento por flujo mediante EE y espectrofotometría de UV–Vis y se relacionaron con su nanoestructura.

3.4.1. El efecto de la porosidad de las películas sobre el índice de refracción

El índice de refracción de las películas de anatasa obtenidas por el proceso de recubrimiento por flujo se presenta en la figura 3.21. El comportamiento de este parámetro óptico concuerda con la literatura, ya que sus valores disminuyen a medida que aumenta la longitud de onda [269]. Por otro lado, el índice de refracción varía comúnmente en función de la porosidad, por ejemplo Sundari *et al.* [89] prepararon películas de anatasa mediante rocío pirolítico y observaron que el índice de refracción de las películas de anatasa varió en función del nivel de porosidad. La película con la mayor porosidad (59 %) presentó un índice de refracción bajo de 1.98 a una longitud de onda de 633 nm, mientras que la otra película con 38 % de porosidad mostró un índice de refracción mayor de 2.36. Respecto a las películas obtenidas con el proceso de recubrimiento por flujo, la película A ($\theta = 35^\circ$ y $v_x=1000 \mu\text{m/s}$) presentó los valores más bajos en el índice de refracción debido a que presenta la mayor cantidad de poros (40 %). Mientras que, la película B ($\theta = 10^\circ$ y $v_x=100 \mu\text{m/s}$), al tener menor porosidad (35 %) mostró un índice de refracción mayor que la película

A. Estos resultados concordaron con los de Sundari *et al.*, ya que el aumento de la cantidad de poros en las películas reduce el índice de refracción de éstas; lo que se debe al aire que se encuentra en los poros que tiene un índice de refracción de 1 [268].

3.4.2. La transmitancia de las películas en la región de la luz visible

La figura 3.22a presenta los espectros de transmitancia de las películas de TiO₂. Las películas tienen una transmitancia alta en el rango de luz visible y parte del infrarrojo de alrededor de 80 % indicando que la absorción de luz en esta región del espectro electromagnético es muy bajo. Por otro lado, las películas no dispersan la luz visible debido a que su nanoestructura es ultra-fina; constituida internamente por nanopartículas de anatasa de 4 nm que forman microporos y una superficie de muy alta tersura. Continuando, en estos espectros se observa el fenómeno de interferencia que impide observar de manera directa el espectro de transmitancia del material. Sin embargo, es posible apreciar que la película más delgada (que presenta una porosidad de 35 %) es ligeramente más transparente que la gruesa. Por otra parte, el fenómeno de interferencia brinda información de utilidad, ya que diversos grupos de investigación han desarrollado modelos matemáticos donde a partir de los máximos y mínimos de la interferencia determinan propiedades ópticas y el espesor de las películas. Asimismo de manera cualitativa, a partir del fenómeno de interferencia —de la luz en las películas— se puede inferir su espesor. En este caso, el espesor de la película A fue más grande (~670 nm) debido a que tiene mayor cantidad de máximos y mínimos, mientras que el espesor de la B fue menor (~110 nm).

3.4.3. El efecto de las interfaces entre las cristalitas sobre la absorción de la luz

En la figura 3.22b se observa que la películas formadas por cristalitas de 4 nm presentan diferente borde de absorción en la región UV. La película A de mayor espesor muestra mayor absorción que la película B, lo que se atribuye a las interfaces entre las cristalitas presentes en éstas [90]. El mecanismo de absorción de luz en

interfaces es muy importante para cristalitas cuyas dimensiones se encuentran cerca o por debajo de los 10 nm. Como el momento no se conserva cuando la absorción se lleva a cabo en las interfaces de las cristalitas, las transiciones electrónicas indirectas en las interfaces conducen a un incremento en la absorción de la luz. Así, la película A, al tener un espesor 6 veces más grande que la B, presenta mayor absorción de luz ya que tiene mayor número de cristalitas que generan gran cantidad de interfaces donde se lleva a cabo el proceso de absorción.

3.4.4. La dependencia de la brecha de energía con el tamaño de partícula y las interfaces entre las cristalitas

Las películas delgadas de anatasa mostraron altos valores en la brecha de energía (E_g) (figura 3.23) con respecto de materiales no-nanométricos de anatasa (3.2eV). Estos valores altos de E_g se deben al efecto del tamaño cuántico producido por los nanocristales de anatasa de 4nm [270]. Además, de acuerdo con la relación de Brus, el efecto del tamaño cuántico ocurre sólo cuando el tamaño de grano es menor a los 10 nm [90]. Naceur *et al.* [91] obtuvieron películas nanoestructuradas de anatasa mediante el método sol-gel/recubrimiento por rotación, las cuales después fueron calcinadas a diferentes temperaturas. Las películas mostraron valores altos en la brecha de energía a bajas temperaturas y a medida que se incrementaba la temperatura de calcinación la brecha de energía disminuyó; debido al aumento del tamaño de la partícula. A una temperatura de 400°C, las películas están formadas por nanopartículas de 13 nm y una brecha de energía grande de 3.47 eV; debido al efecto del tamaño cuántico. A temperaturas altas (800°C), las partículas crecieron y presentaron una brecha de energía cercana a los 3.2 eV; que es el valor característico de las partículas grandes de anatasa.

Por otro lado, las películas presentan diferentes bordes de absorción de la luz, la película B exhibe un mayor corrimiento al azul con respecto de la A (figura 3.22b); lo que probablemente se deba al mecanismo de absorción de la luz en interfaces [90]. Así, como las películas presentan bordes de absorción desiguales, entonces también tienen valores de E_g diferentes como se ve en la figura 3.23. Además, la E_g correla-

ciona inversamente con el número de interfaces en las películas. La película A con mayor número de interfaces presenta un valor más bajo de E_g (3.67 eV), mientras que la B con menor cantidad de interfaces presenta un valor más alto de E_g (3.90 eV).

3.4.5. Sumario

En resumen, tanto las partículas ultrafinas de anatasa como el proceso de recubrimiento por flujo afectaron la nanoestructura de las películas. Las partículas de anatasa de 4 nm promovieron la formación de una superficie muy tersa y una microporosidad intercrystalina. Por su parte, los parámetros del proceso de recubrimiento permitieron controlar los niveles de porosidad y el espesor de las películas. Así la película A formada a condiciones altas del proceso de recubrimiento presentó una porosidad más grande (40 %) que la porosidad de la película B (35 %), la cual fue obtenida a condiciones bajas de proceso. La velocidad de formación de películas fue directamente proporcional a su espesor. La película A que se recubrió a una velocidad de $1000 \mu\text{m/s}$ presentó un espesor de $\sim 660 \text{ nm}$, mientras que la película B formada a $100 \mu\text{m/s}$ mostró un espesor de $\sim 110 \text{ nm}$. Asimismo, los parámetros nanoestructurales afectaron las propiedades ópticas (transmitancia en la región visible, índice de refracción, absorción en la región UV y la brecha de energía) de las películas. La transmitancia de las películas, en la región visible, fue muy alta y cercana a la del sustrato lo que se debe a que la luz no presenta dispersión por la finura de la partícula de anatasa. Además, el índice de refracción se vio afectado por la porosidad de las películas; las películas más porosas presentaron índices de refracción menores. Luego, la absorción en la región ultravioleta aumentó a medida que se incrementó el número de interfaces en las cristalitas, debido a que las transiciones electrónicas indirectas en la interfaces conducen a un incremento en la absorción de la luz [90]. Así, la película A de mayor espesor mostró una absorción de la luz más grande en esta región, ya que al presentar un espesor mucho más alto tiene un número considerablemente más elevado tanto de cristalitas como de interfaces; comparado con la película B, de menor espesor. También, la película A

tuvo un menor corrimiento al azul con respecto de la B, lo que implica que la brecha de energía de la película A (3.67 eV) sea más pequeña que la B (3.90 eV).

Conclusiones

1. Efecto del ácido acético sobre la nanoestructura de la anatasa en el proceso sol–gel ácido acuoso

El análisis de los resultados experimentales sobre el efecto de la concentración del ácido acético demuestran que la cristalinidad, el tamaño de partícula, la alta área superficial y la transición de fases de anatasa a rutilo, en una palabra la nanoestructura del material está fuertemente influenciada por la formación del complejo quelante bidentado. La espectroscopía de IR reveló dos vibraciones de extensión asimétricas y simétricas a 1538 y 1429 cm^{-1} que demuestran la presencia de ligandos bidentados que inducen la alta cristalinidad de la anatasa y limitan el crecimiento de las cristalitas con dimensiones muy finas (cristalitas elipsoidales con una relación de aspecto de 1.9 con predominancia del plano (101)). Debido a la fuerte unión sobre la superficie del TiO_2 , presumiblemente los ligandos bidentados retienen el crecimiento del cristal, en particular sucede para los planos de alta energía expuestos. Además, un exceso de ácido acético induce altas concentraciones del complejo bidentado promoviendo una alta cristalinidad de la anatasa. Considerando que los nanocristales de anatasa transforman a rutilo sólo cuando un tamaño crítico es alcanzado, se deduce que los ligandos bidentados influyen el crecimiento de las cristalitas, como ha sido mostrado, conduciendo a que la transformación de fase anatasa a rutilo ocurra a elevadas temperaturas.

2. Control nanoestructural de partículas de anatasa a través de la síntesis sol gel– solvotermal

La formación de polvos de anatasa ultra–finos y bien dispersados a partir

del precursor $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ fue logrado a través del proceso no-acuoso sol gel-solvotermal de baja temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$, que es más baja que los reportados en la literatura. El enfoque solvotermal permitió la obtención de un material completamente cristalino con una alta proporción de planos expuestos de alta energía, $\{200\}$. El tamaño de cristal obtenido, de mediciones de los datos de difracción de rayos X, varió en el rango de 3.9 a 6.4 nm. El proceso solvotermal por arriba de 60 h mostró un incremento de la cristalinidad y crecimiento de las partículas, esto último se debió de manera principal al mecanismo de orientación cristalográfica y fue extensivamente observado mediante METAR y también deducido de la cinética de crecimiento de partículas. La peptización con ácido nítrico juega un papel principal en la dispersión de partículas finas. La técnica de METAR muestra el auto-ensamblaje de la anatasa en nanoestructuras bidimensionales que presentan un empaquetamiento compacto. El material fino cristalino de las características anteriores logrado en el presente trabajo puede ser usado en fotocatalisis y en dispositivos solares tipo CSSC.

3. Nanoestructuramiento de las películas delgadas con el método de recubrimiento por flujo

El proceso sol gel-recubrimiento por flujo demostró gran utilidad para nanoestructurar las películas delgadas de anatasa, altamente tersas y espesores reproducibles, ya que permitió controlar la distribución de la porosidad a lo largo del espesor y la orientación de las partículas. La alta tersura de las películas obtenida durante el proceso se atribuye a que estas películas están formadas por nanopartículas de 4 nm y la alta dispersión de éstas en la suspensión coloidal, evitando así la formación de aglomerados. Los espesores obtenidos en las películas varió entre 100-700 nm, en función de los parámetros del proceso: la velocidad del sustrato y el ángulo entre la cuchilla y el sustrato. El acomodo de las nanopartículas en las películas presentó un alto grado de empaquetamiento que resultó en la formación de mesoporos. Más aún, el proceso de recubrimiento por flujo permitió orientar las nanopartículas en la dirección de la formación de las películas a velocidades y ángulos entre la cuchilla y el

sustrato altos, 1000 $\mu\text{m/s}$ y 35° , respectivamente. Las películas obtenidas a altas velocidades del sustrato y altos ángulos de la cuchilla presentaron una porosidad de 40 %, mientras que películas con 35 % de porosidad se obtuvieron a bajas velocidades del sustrato y bajos ángulos.

4. Comportamiento óptico de películas nanoestructuradas

Estas películas, obtenidas con el proceso de recubrimiento por flujo, mostraron propiedades ópticas sobresalientes, en particular de alta transparencia ($\sim 80\%$), bajo coeficiente de extinción y altos valores tanto en el índice de refracción (n) como en la brecha de energía (Eg); lo que se atribuye a la extrema finura de las partículas de anatasa y al proceso de recubrimiento por flujo. El bajo coeficiente de extinción en la región de la luz visible se debe a que las películas absorben poca cantidad de luz, es decir presentan una alta transparencia que es muy cercana a la del sustrato. Tanto, el índice de refracción como la brecha de energía correlacionaron de manera inversa con los parámetros del proceso de recubrimiento (ángulo de la cuchilla y velocidad del sustrato). Esto sucede porque: las condiciones de formación de la película influyen sobre la nanoestructura de las películas y las propiedades ópticas dependen de este último parámetro. Así, valores altos del índice de refracción y de la brecha de energía se obtienen cuando las películas se forman a ángulos y velocidades bajas y viceversa, respectivamente.

5. La relación nanoestructura-propiedades

Las propiedades ópticas (transmitancia en la región de la luz visible, índice de refracción (n), absorción en la región UV y la brecha de energía (Eg)) dependieron de la nanoestructura de las películas delgadas de anatasa. La alta transmitancia de las películas (80 %) en la región de la luz visible se debe a que éstas se encuentran formadas por partículas de anatasa de ~ 4 nm. Asimismo, los valores altos de la brecha de energía se deben a las dimensiones extremadamente finas de dichas partículas, las cuales presentan el efecto del tamaño cuántico. Luego, los valores del n , en las películas, fueron relacionados

con la porosidad inducida durante el proceso de recubrimiento por flujo. La película con mayor porosidad (40 %) presentó un n de 1.85, mientras una porosidad de 35 % correspondió a un n de 1.89. Estos valores bajos del n se atribuyen al aire que se encuentra dentro de los poros. Además, la absorción de la luz en la región UV y la E_g de las películas fueron influenciadas por las interfaces. Las películas con mayor espesor mostraron un incremento en el número de interfaces debido a que tienen más cantidad de cristalitas de anatasa. Así, la absorción de la luz en la región UV fue mayor en la película con más interfaces (la más gruesa). Esto se debe al mecanismo de no-conservación del momento, el cual explica como las transiciones electrónicas indirectas en las interfaces conducen a un incremento en la absorción de la luz. La brecha de energía también resultó dependiente de las interfaces. La película con mayor cantidad de interfaces resultó con un E_g de 3.67 eV y la que contenía menos interfaces en un E_g de 3.90 eV. Lo cual se debe también al mecanismo de no-conservación del momento.

Bibliografía

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32:33–177, 2004.
- [2] H. Shon, S. Phuntsho, Y. Okour, D.-L. Cho, K. S. Kim, H.-J. Li, S. Na, J. B. Kim, and J.-H. Kim. Visible light responsive titanium dioxide (TiO₂)—a review. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19:1–16, 2008.
- [3] P. Y. Simons and F. Dachille. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Cryst.*, 23:334–336, 1967.
- [4] D. Nicholls. *Complexes and First-Row Transition Elements*. MacMillan Education, Hong Kong, 1974.
- [5] D. T. Cromer and K. Herrington. The structures of anatase and rutile. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:4708–4709, 1955.
- [6] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48:53–229, 2003.
- [7] A. Norotsky, J. C. Jamieson, and O. J. Kleppa. Enthalpy of transformation of a high-pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification. *Science*, 158:338–389, 1967.
- [8] J. C. Jamieson and B. Olinger. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile, and TiO₂(ii); A discussion. *Am Min*, 54:1447–1481, 1969.
- [9] H. Zhang and J. F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.*, 8:2073–2076, 1998.

-
- [10] H. Zhang and J. F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *J Phys Chem B*, 104:3481–3487, 2000.
- [11] Q. Zhang, S.-J. Liu, and S.-H. Yu. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.*, 19:191–207, 2009.
- [12] G. Oskam, Z. Hu, R. L. Penn, N. Pesika, and P. C. Searson. Coarsening of metal oxide nanoparticles. *Phys. Rev. E*, 66:1–4, 2002.
- [13] E. R. Leite and C. Ribeiro. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. Springer, New York, 2012.
- [14] C. Wagner. Theory of the ageing of precipitates by redissolution (ostwald maturing). *Z. Elektrochem.*, 65:581–591, 1961.
- [15] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1961.
- [16] B. L. Bischoff and M. A. Anderson. Peptization process in the sol–gel preparation of porous anatase (TiO₂). *Chem. Mater.*, 7:1772–1778, 1995.
- [17] T. A. Kandiel, R. Dillert, and D. Bahnemann. Titanium dioxide nanoparticles and nanostructures. *Curr. Inorg. Chem.*, 2:94–114, 2012.
- [18] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B.*, 63(1554):09, 2001.
- [19] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B*, 63(155409):1–9, 2002.
- [20] X. Chen and S. S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 107:2891–2959, 2007.

-
- [21] U. Diebold, N. Ruzycski, G. S. Herman, and A. Selloni. One step towards bridging the materials gap: Surface studies of TiO₂ anatase. *Catal. Today*, 85:93–100, 2003.
- [22] X. Chen and S. S. Mao. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6:906–925, 2006.
- [23] G. Liu, L. Z. Wang, H. M. Cheng, H. G. Yang, and G. Q. Lu. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.*, 20:831–843, 2010.
- [24] G. S. Herman, M. R. Sievers, and Y. Gao. Structure determination of the two-domain (1x4) anatase TiO₂ (001) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3354–3357, 2000.
- [25] A. Zaban, S. T. Aruna, S. Tirosh, B. A. Gregg, and Y. Mastai. The effect of the preparation condition of TiO₂ colloids on their surface structures. *J. Phys. Chem. B*, 104:4130–4133, 2000.
- [26] Y. W. Jun, M. F. Casula, J. H. Sim, S. Y. Kim, J. Cheon, and A. P. Alivisatos. Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO₂ nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:15981–15985, 2003.
- [27] A. S. Barnard and L. A. Curtiss. Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett.*, 5:1261–1266, 2005.
- [28] F. Izumi. Polymorphic crystallization of titanium(iv) oxide under hydrothermal conditions. 2. Roles of inorganic anions in nucleation of rutile and anatase from acid-solutions. *Bull. Chem. Soc. Japn.*, 51:1771–1776, 1978.
- [29] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, and G. Q. Lu. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 453:638–641, 2008.

-
- [30] Z. H. Zhang, X. H. Zhong, S. H. Liu, D. F. Li, and M. Y. Han. Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 44:3466–3470, 2005.
- [31] K. F. Zmbov and J. L. Margrave. Mass spectrometric studies at high temperatures. 16. Sublimation pressures for TiF_3 and stabilities of $\text{TiF}_2(\text{g})$ and $\text{TiF}(\text{g})$. *J. Phys. Chem.*, 71:2893–2895, 1967.
- [32] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [33] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, and G. Q. Lu. Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO_2 nanosheets with dominant $\{001\}$ facets. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:4078–4083, 2009.
- [34] D. Zhang, G. Li, X. Yang, and J. C. Yu. A micrometer-size TiO_2 single-crystal photocatalyst with remarkable 80 % level of reactive facets. *Chem. Commun.*, 29:4381–4383, 2009.
- [35] V. G. Pol, Y. Langzam, and A. Zaban. Application of microwave superheating for the synthesis of TiO_2 rods. *Langmuir*, 23:11211–11216, 2007.
- [36] M. Addamo, M. Bellardita, D. Carriazo, A. Di Paola, S. Milioto, L. Palmisano, and V. Rives. Inorganic gels as precursors of TiO_2 photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment. *Appl. Catal. B-Environ.*, 84:742–748, 2008.
- [37] J. S. Chen, Y. L. Tan, C. M. Li, Y. L. Cheah, D. Y. Luan, S. Madhavi, F. Y. C. Boey, L. A. Archer, and X. W. Lou. Constructing hierarchical spheres from large ultrathin anatase TiO_2 nanosheets with nearly 100 % exposed (001) facets for fast reversible lithium storage. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:6124–6130, 2010.

-
- [38] J. H. A. Martens, R. Prins, H. Zandbergen, and D. C. Konigsberger. Structure of rhodium/titania in the normal and the SMSI state as determined by extended X-ray absorption fine structure and high-resolution transmission electron microscopy. *J. Phys. Chem.*, 92:1903–1916, 1988.
- [39] A. Chemseddine and T. Moritz. Nanostructuring titania: Control over nanocrystal structure, size, shape, and organization. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999:235–245, 1999.
- [40] R. L. Penn and J. Banfield. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63:1549–1557, 1999.
- [41] Y. Gao and S. A. Elder. TEM study of TiO₂ nanocrystals with different particle size and shape. *Mater. Lett.*, 44:228–232, 2000.
- [42] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat, and P. Raybaud. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a dft comparison of anatase–TiO₂ and γ -alumina catalytic supports. *J. Catal.*, 222:152–166, 2004.
- [43] M. Liu, L. Piao, L. Zhao, S. Ju, Z. Yan, T. He, C. Zhou, and W. Wang. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chem. Commun.*, 46:1664–1666, 2010.
- [44] A. Feldhoff, C. Mendive, T. Bredow, and D. Bahnemann. Direct measurement of size, three-dimensional shape, and specific surface area of anatase nanocrystals. *ChemPhysChem*, 8:805–809, 2007.
- [45] R. Vajtai. *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, 2013.
- [46] V. V. Pokropivny and V. V. Shorokhod. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng. C*, 27:990–993, 2007.

- [47] Y. Ren, Z. Liu, F. Pourpoint, A. R. Armstrong, C. P. Grey, and P. G. Bruce. Nanoparticulate TiO₂ (b): An anode for lithium-ion batteries. In *Angew Chem*, pages 2206–2209. 124, 2012.
- [48] J.-W. Shiu, C.-M. Lan, Y.-C. Chang, H.-P. Wu, W.-K. Huang, and E. W.-G. Diau. Size-controlled anatase titania single crystals with octahedron-like morphology for dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 6:10862–10873, 2012.
- [49] M. Luo, K. Cheng, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu, and G. Han. Preparation of high-density TiO₂ nanodots on Si substrate by a novel method. *Mater. Lett.*, 62:1965–1968, 2008.
- [50] J. Drbohlavova, M. Vorozhtsova, R. Hrdy, R. Kizek, O. Salyk, and J. Hubalek. Self-ordered TiO₂ quantum dot array prepared via anodic oxidation. *Nanoscale Res Lett*, 7:1–4, 2012.
- [51] R. Mo, Z. Lei, K. Sun, and D. Rooney. Facile synthesis of anatase TiO₂ quantum-dot/graphene-nanosheet composites with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 26:2084–2088, 2014.
- [52] Y. Yu, P. Zhang, L. Guo, Z. Chen, Q. Wu, Y. Ding, W. Zheng, and Y. Cao. The design of TiO₂ nanostructures (nanoparticle, nanotube, and nanosheet) and their photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 118:12727–12733, 2014.
- [53] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, and P. Schmuki. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. *Adv. Mater.*, 20:4135–4139, 2008.
- [54] Z. Zhang, Y. Yuan, G. Shi, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, and L. Jin. Photoelectrocatalytic activity of highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation. *Environ. Sci. Technol.*, 41:6259–6263, 2007.
- [55] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388:431–432, 1997.

-
- [56] D. Kuang, J. Brillet, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel. Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2:1113–1116, 2008.
- [57] J.-K. Lee, D.-S. Choi, I. Jang, and W.-Y. Choi. Improved osseointegration of dental titanium implants by TiO₂ nanotube arrays with recombinant human bone morphogenetic protein-2: A pilot in vivo study. *Int J Nanomedicine*, 10:1145–1154, 2015.
- [58] R. Ma and T. Sasaki. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. *Adv. Mater.*, 22:5082–5104, 2010.
- [59] H. Tanaka, T. Okumiya, S. k. Ueda, Y. Taketani, and M. Murakami. Preparation of nanosheet by exfoliation of layered iron phenyl phosphate under ultrasonic irradiation. *Mater. Res. Bull.*, 44:328–333, 2009.
- [60] M. Leng, Y. Chen, and J. Xue. Synthesis of TiO₂ nanosheets via an exfoliation route assisted by a surfactant. *Nanoscale*, 6:8531–8534, 2014.
- [61] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, and K. S. Kim. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog Mater Sci*, 57:724–803, 2012.
- [62] Z. Sun, J. H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, V. Malgras, Y. Lee, Y. m. Kang, and S. X. Dou. Rational design of 3D dendritic TiO₂ nanostructures with favorable architectures. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:19314–19317, 2011.
- [63] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO₂ semiconductors. *Chem. Mater.*, 14:83–88, 2002.
- [64] J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. *Science*, 281:802–804, 1998.

- [65] R. Rengarajan, P. Jiang, V. Colvin, and D. Mittleman. Optical properties of a photonic crystal of hollow spherical shells. *Appl. Phys. Lett.*, 77:3517, 2000.
- [66] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida. Influence of TiO₂ nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 107:8607–8611, 2003.
- [67] M. Luo, W. Weng, K. Cheng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu, and G. Han. Size- and density-controlled synthesis of TiO₂ nanodots on a substrate by phase-separation-induced self-assembly. *Nanotechnology*, 20:2156, 2009.
- [68] H. A. Bullen and S. J. Garrett. TiO₂ nanoparticle arrays prepared using a nanosphere lithography technique. *Nano Lett.*, 2:739–745, 2002.
- [69] Z. C. Sun, D. H. Kim, M. Wolkenhauer, G. G. Bumbu, W. Knoll, and J. S. Gutmann. Synthesis and photoluminescence of titania nanoparticle arrays templated by block-copolymer thin films. *ChemPhysChem*, 7:370–378, 2006.
- [70] Y. J. Cheng and J. S. Gutmann. Morphology phase diagram of ultrathin anatase TiO₂ films templated by a single PS-b-PEO block copolymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:4658–4674, 2006.
- [71] T. V. Ashworth, C. A. Muryn, and G. Thornton. Nanodots and other low-dimensional structures of titanium oxides. *Nanotechnology*, 16:3041–3044, 2005.
- [72] S. Bauer, S. Kleber, and P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. *Electrochem. Commun.*, 8:1321–1325, 2006.
- [73] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11:3–18, 2007.
- [74] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, and P. Schmuki. 250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering. *Phys. Status Solidi RRL*, 1:R65–R67, 2007.

-
- [75] A. S. Attar, S. Mirdamadi, F. Hajiesmaeilbaigi, and M. S. Ghamsari. Growth of TiO₂ nanorods by sol-gel template process. *J. Mater. Sci. Technol.*, 23:611–613, 2007.
- [76] X. G. Han, Q. Kuang, M. S. Jin, Z. X. Xie, and L. S. Zheng. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:3152–3153, 2009.
- [77] M. Teresa, R. Viseu, M. Isabel, and C. Ferreira. Morphological characterization of TiO₂ thin films. *Vacuum*, 52:115–120, 1999.
- [78] D. S. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface. *Adv Mater*, 15:814–817, 2003.
- [79] H. Zhang, Y. Liu, Y. Wu, and K. Ruan. Superhydrophilic and highly transparent TiO₂ films prepared by dip coating for photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15:2531–2536, 2015.
- [80] M. Kimura, R. Sakai, S. Sato, T. Fukawa, T. Ikehara, R. Maeda, and T. Mihaara. Sensing of vaporous organic compounds by TiO₂ porous films covered with polythiophene layers. *Adv. Funct. Mater.*, 22:469–476, 2012.
- [81] M. Mittal, R. K. Niles, and E. M. Furst. Flow-directed assembly of nanostructured thin films from suspensions of anisotropic titania particles. *Nanoscale*, 2:2237–2243, 2010.
- [82] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.*, 105:1025–1102, 2005.
- [83] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assembly. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30:545–610, 2000.

-
- [84] X. Chen, Y. Lou, S. Dayal, X. Qiu, R. Krolicki, C. Burda, C. Zhao, and J. Becker. Doped semiconductor nanomaterials. *Nanosci. Nanotechnol.*, 5:1408–1420, 2005.
- [85] T. Froschl, U. Hormann, P. Kubiak, G. Kucerová, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Husing, U. Kaiser, K. Landfester, and M. Wohlfahrt-Mehrens. High surface area crystalline titanium dioxide: Potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 41:5313–5360, 2012.
- [86] D. Chen, F. Huang, Y. b. Cheng, and R. A. Caruso. Mesoporous anatase TiO₂ beads with high surface areas and controllable pore sizes: A superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 21:2206–2210, 2009.
- [87] R. E. Hummel and K. H. Guenther. *Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings*, volume 1. CRC Press, 1995.
- [88] J.-G. Yu, H.-G. Yu, B. Cheng, X.-J. Zhao, J. C. Yu, and W.-K. Ho. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition. *J. Phys. Chem. B*, 107:13871–13879, 2003.
- [89] S. Tripura Sundari, N. C. Raut, Tom Mathews, P. K. Ajikumar, S. Dash, A. K. Tyagi, and Baldev Raj. Ellipsometric studies on TiO₂ thin films synthesized by spray pyrolysis technique. *Appl. Surf. Sci.*, 257:7399–7404, 2011.
- [90] L. Braginsky and V. Shklover. Light absorption at the interface of transition-metal oxide semiconductors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64:15–27, 2000.
- [91] J. B. Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, and R. Chtourou. Annealing effects on microstructural and optical properties of nanostructured-TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique. *Curr. Appl. Phys.*, 12:422–428, 2012.

-
- [92] C. Su, C.-M. Tseng, L.-F. Chen, B.-H. You, B.-C. Hsu, and S.-S. Chen. Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Thin Solid Films*, 498:259–265, 2006.
- [93] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev*, 95:69–96, 1995.
- [94] Y. Wang, Y. Huang, W. Ho, L. Zhang, Z. Zou, and S. Lee. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S–tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 169:77–87, 2009.
- [95] R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, T. Kipp, R. Cingolani, and P. D. Cozzoli. Nonhydrolytic synthesis of high-quality anisotropically shaped brookite TiO₂ nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:11223–11233, 2008.
- [96] M. J. López-Munoz, A. Revilla, and G. Alcalde. Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. *Catal. Today*, 240:138–145, 2015.
- [97] M. A. Green. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 18:S15–S19, 2007.
- [98] R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92:289–301, 2009.
- [99] H. Zhang, K. Tan, H. Zheng, Y. Gu, and W. F. Zhang. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ codoped with yttrium and nitrogen. *Mater. Chem. Phys.*, 125:156–160, 2011.
- [100] S. A. Kislenco, R. Kh. Amirov, O. S. Popel, and I. S. Samoilov. Dye sensitized solar cells: Present state and prospects for future development. *Thermal Eng.*, 57:969–975, 2010.

-
- [101] M. A. Green. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 18:S15–S19, 2007.
- [102] J. Rajan, V. Thavasi, and S. Ramakrishna. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92:289–301, 2009.
- [103] B. O'Regan and M. Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353:737–740, 1991.
- [104] V. Sadasivan, C. P. Richter, L. Menon, and P. F. Williams. Electrochemical self-assembly of porous alumina templates. *AIChE J.*, 51:649–655, 2005.
- [105] G. Liu, X. Wang, L. Wang, Z. Chen, F. Li, G. Q. Lu, and H. m. Cheng. Drastically enhanced photocatalytic activity in nitrogen doped mesoporous TiO₂ with abundant surface states. *J. Colloid Interface Sci.*, 334:171–175, 2009.
- [106] A. P. Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 100:13226–13239, 1996.
- [107] A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271:933–937, 1996.
- [108] H. Hayashi and K. Torii. Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions. *J. Mater. Chem.*, 12:3671–3676, 2002.
- [109] A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Carvalho, F. M. Costa, and M. H. Florencio. Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. *Solid State Sci.*, 10:602–606, 2008.
- [110] Y. Li and G. P. Demopoulos. Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium(IV) chloride solutions by neutralization with MgO. *Hydrometallurgy*, 90:26–33, 2008.

-
- [111] M. R. Mohammadi, J. Fray, and a. Mohammadi D. Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 112:392–402, 2008.
- [112] R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultra high surface area. *J. Colloid Interface Sci.*, 302:530–536, 2006.
- [113] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control. *J. Colloid Interface Sci.*, 259:53–61, 2003.
- [114] T. Suprabha, Haizel G. Roy, Jesty Thomas, K. Praveen Kumar, and Suresh Mathew. Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation. *Nanoscale Res. Lett.*, 4:144–152, 2009.
- [115] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv. Mater.*, 1999(11):1307–1311, 1999.
- [116] A. C. Pierre and G. M. Pajonk. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem. Rev.*, 102:4243–4266, 2002.
- [117] A. P. Wight and M. E. Davis. Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts. *Chem. Rev.*, 102:3589–3614, 2002.
- [118] J. A. Schwarz, C. Contescu, and A. Contescu. Methods for preparation of catalytic materials. *Chem. Rev.*, 95:477–510, 1995.
- [119] A. C. Pierre. *Introduccion to Sol Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.

-
- [120] E. Matijevic. Monodispersed colloidal metal oxides, sulfides, and phosphates. In L. L. Hench et D. R. Ulrich, editor, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. Wiley, New York, 1984.
- [121] D. C. Bradley, R. C. Mehotra, and D. P. Gaur. *Metal Alcoxides*. Academic Press, London, 1978.
- [122] B. Karkamar and D. Ganguli. Alkoxide hydrolysis and preparation of TiO₂ powders. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 44:10–14, 1985.
- [123] G. Winter. *Oil and Colour chemist's Association*, 34:30–35, 1953.
- [124] E. Bistan and I. Gomory. The hydrolysis and condensation of the esters of orthotitanic acid. *Chem. Zvesti*, 10:91–95, 1956.
- [125] M. Kallala, C. Sanchez, and B. Cabane. SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems. *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148:189–193, 1992.
- [126] B. E. Yoldas. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *J. Mater. Sci.*, 21:1087–1092, 1986.
- [127] C. B. Carter and M. G. Norton. *Ceramics Materials Science and Engineering*. Springer, 2007.
- [128] L. Hu, T. Yokot, H. Kozuka, and S. Sakka. Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO₂ coating films. *Thin Solid Films*, 219:18–23, 1992.
- [129] H. Li, G. Zhao, B. Song, and G. Han. Preparation of macroporous and mesoporous TiO₂ film with various solvents. *Mater. Lett.*, 62:3395–3397, 2008.
- [130] S. A. Kukushkin and S. V. Nemna. The effect of pH on nucleation kinetics in solutions. *Dokl. Phys. Chem.*, 377:792–796, 2001.
- [131] E. R. Leite. Nanocrystals assembled from bottom-up. In *Nalwa*, pages 537–550. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2004.

-
- [132] C. J. Brinker and G. W. Scherrer. *Sol–Gel Science*. Academic Press, Boston, 1990.
- [133] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez. Sol–gel chemistry of transition–metal oxides. *Prog. Solid State Chem.*, 18:259–341, 1988.
- [134] C. Liu, B. S. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang. Sol-gel synthesis of free-standing ferroelectric lead zirconate titanate nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:4344–4345, 2001.
- [135] J. Lee, T. Isobe, and M. Senna. Preparation of ultrafine Fe_3O_4 particles by precipitation in the presence of PVA at high pH. *J. Colloid Interface Sci.*, 177:490–494, 1996.
- [136] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, and H. Weller. Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt_3 nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:9090–9101, 2003.
- [137] G. Oskam and F. D. P. Poot. Synthesis of ZnO and TiO_2 nanoparticles. *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 37:157–160, 2006.
- [138] E. A. Barringer and H. K. Bowen. High–purity monodisperse TiO_2 powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability. *Langmuir*, 1:420–428, 1985.
- [139] J. H. Jean and T. A. Ring. Nucleation and growth of monosized TiO_2 powders from alcohol solution. *Langmuir*, 2:251–255, 1986.
- [140] J. I. Look and C. F. Zukoski. Alkoxide–derived titania particles: Use of electrolytes to control size and agglomeration levels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75:1587–1595, 1992.

- [141] J. I. Look and C. F. Zukoski. Colloidal stability of titania precipitate morphology: Influence of short-range repulsions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78:21–32, 1995.
- [142] V. J. Nagpal, R. M. Davis, and J. S. Riffle. In situ steric stabilization of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process. *Colloids Surf.*, 87:25–31, 1994.
- [143] D. Vorkapic and T. Matsuokas. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81:2815–2820, 1998.
- [144] D. Vorkapic and T. Matsuokas. Reversible agglomeration: A kinetic model for the peptization of titania nanocolloids. *J. Colloid Interface Sci.*, 214:283–291, 1999.
- [145] S. Hore, E. Palomares, H. Smit, and N. J. Bakker. Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ films: Functional studies in dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 15:412–418, 2005.
- [146] M. A. Anderson, M. J. Giesselmann, and Q. J. Xu. Titania and alumina ceramic membranes. *Membr. Sci.*, 39:243–258, 1988.
- [147] Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *J. Phys. Chem. B*, 102:10871–10878, 1998.
- [148] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson. The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *J. Phys. Chem. B*, 107:1734–1738, 2003.
- [149] E. A. Barringer and H. K. Bowen. High-purity monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxyde. 1. Synthesis and physical properties. *Langmuir*, 1:414–420, 1985.

-
- [150] K.-N. P. Kumar, J. Engell, J. Kumar, K. Keizer, T. Okubo, and M. Sadakata. Pore-structure stabilization by controlling particle coordination. *J. Mater. Sci. Lett.*, 14:1784–1788, 1995.
- [151] B. E. Yoldas. Alumina sol preparation from alkoxides. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54:289–290, 1975.
- [152] Y. Hu and C. Yuan. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols. *J. Cryst. Growth*, 274:563–568, 2005.
- [153] W. W. So, S. B. Park, K. J. Kim, C. H. Shin, and S. J. Moon. The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 36:4299–4305, 2001.
- [154] Y. Li, T. J. White, and S. H. Lim. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *J. Solid State Chem.*, 177:1372–1381, 2004.
- [155] N. L. Wu, S. Y. Wang, and I. A. Rusakova. Inhibition of crystallite growth in the sol-gel synthesis. *Science*, 285:1375–1377, 1999.
- [156] M. P. Pileni. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.*, 2:145–149, 2003.
- [157] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, and A. Aldaz. Shape-dependent electrocatalysis: Ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (1 0 0) surfaces. *Electrochem. Commun.*, 6:1080–1084, 2004.
- [158] J. H. Lee, I. C. Leu, and M. H. Hon. Fabrication of aligned TiO₂ one-dimensional nanostructured arrays using a one-step templating solution approach. *J. Phys. Chem. B*, 109:13056–13059, 2005.
- [159] D. L. Liao and B. Q. Liao. Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants. *J Photochem Photobiol A Chem*, 187:363–369, 2007.

-
- [160] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.*, 102:4093–4138, 2002.
- [161] J. Patarin, B. Lebeau, and R. Zana. Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7:107–115, 2002.
- [162] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:9770–9786, 2003.
- [163] M. T. Anderson N. K. Raman and C. Brinker. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *J. Chem. Mater.*, 8:1682, 1996.
- [164] A. Sayari and P. Liu. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress. *Microporous Mater.*, 12:149–177, 1997.
- [165] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. In *Int Chem.*, editor, *Angew*, pages 56–77. 38, 1999.
- [166] F. Bosc, A. Ayrat, P. a. Albouy, and C. Guizard. A simple route for low-temperature synthesis of mesoporous and nanocrystalline anatase thin films. *Chem. Mater.*, 15:2463–2468, 2003.
- [167] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, 46:855–874, 2011.
- [168] T. B. Ghosh, S. Dhabal, and A. K. Datta. On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂. *J. Appl. Phys.*, 94:4577–4582, 2003.

-
- [169] M. Hirano, N. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, and N. Inagaki. Photoactivity and phase stability of ZrO_2 -doped anatase-type TiO_2 directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *J. Solid State Chem.*, 170:39–47, 2003.
- [170] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:8659, 2005.
- [171] J. Kim, K. C. Song, S. Foncillas, and S. Pratsinis. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21:2863–2872, 2001.
- [172] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, and C. Li. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO_2 . In *Angew Chem*, pages 1766–1769. 47, 2008.
- [173] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. J. Babonneau. Chemical modification of alkoxide precursors. *J. NonCryst. Solids*, 100:65–76, 1988.
- [174] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar. Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor. *Polyhedron*, 17:3131–3135, 1998.
- [175] X.-Z. Ding and X.-H. Liu. Correlation between an atase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. *J. Mater. Res.*, 13:2556–2559, 1998.
- [176] A. A. Gribb and J. F. Banfield. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 . *Am. Mineral.*, 82:717–728, 1997.
- [177] Ulrich Schubert and Nicola Husing. *Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley-VCH, 2012.
- [178] X. L. Li, Q. Peng, J. X. Yi, X. Wang, and Y. D. Li. Near monodisperse TiO_2 nanoparticles and nanorods. *Chem.-A Eur. J.*, 12:2383–2391, 2006.

-
- [179] J. Xu, J. P. Ge, and Y. D. Li. Solvothermal synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 110:2497–2501, 2006.
- [180] C. T. Dinh, T. D. Nguyen, F. Kleitz, and T. O. Do. Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals. *ACS Nano*, 3:3737–3743, 2009.
- [181] G. Demazeau. Solvothermal processes: New trends in materials chemistry. *J. Phys. Conf. Ser.*, 121:082003, 2008.
- [182] R. A. Roca and E. R. Leite. Size and shape tailoring of titania nanoparticles synthesized by solvothermal route in different solvents. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96:96–102, 2013.
- [183] G. Garnweitner and M. Niederberger. Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis. *J. Mater. Chem.*, 18:1171–1182, 2008.
- [184] M. Niederberger and G. Garnweitner. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chem. Eur. J.*, 12:7282–7302, 2006.
- [185] P. H. Mutin and A. Vioux. Nonhydrolytic processing of oxide-based materials: Simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure. *Chem. Mater.*, 21:582–596, 2009.
- [186] Y. Fuhai, W. Junhu, Z. Kunfeng, Y. Jie, J. Changzi, and L. Xin. A novel approach for the preparation of phase-tunable TiO₂ nanocomposite crystals with superior visible-light-driven photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 34:1216–1223, 2013.
- [187] A. Vioux. Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides. *Chem. Mater.*, 9:2292–2299, 1997.
- [188] A. Vioux and D. Leclercq. Non-aqueous routes to sol-gel. *Heterogeneous Chem. Rev.*, 3:65–73, 1996.

-
- [189] J. N. Hay and H. M. Raval. Synthesis of organic–inorganic hybrids via the non–hydrolytic sol–gel process. *Chem. Mater.*, 13:3396–3403, 2001.
- [190] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. A solution chemistry study of nonhydrolytic sol–gel routes to titania. *Chem. Mater.*, 9:694–698, 1997.
- [191] T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrwal, and V. L. Colvin. Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution–based reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:1613–1614, 1999.
- [192] B. Wu, C. Guo, N. Zheng, Z. Xie, and G. D. Stucky. Nonaqueous production of nanostructured anatase with high–energy facets. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:17563–17567, 2008.
- [193] X. Zhao, W. Jin, J. Cai, J. Ye, Z. Li, Y. Ma, J. Xie, and L. Qi. Shape– and size–controlled synthesis of uniform anatase tio₂ nanocuboids enclosed by active {100} and {001} facets. *Adv. Funct. Mater.*, 21:3554–3563, 2011.
- [194] C.-T. Dinh, T.-D. Nguyen, F. Kleitz, and T.-O. Do. Shape–controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals. *ACSNANO*, 3:3737–3743, 2009.
- [195] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, and H. J. Weller. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:14539–14548, 2003.
- [196] J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, and T. J. Hyeon. Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of e. coli. *Phys. Chem. B*, 109:15297–15302, 2005.
- [197] J. W. Seo, Y. W. Jun, S. J. Ko, and J. J. Cheon. In situ one-pot synthesis of 1-dimensional transition metal oxide nanocrystals. *Phys. Chem. B*, 109:5389–5391, 2005.

-
- [198] S. Yang and L. Gao. Fabrication and shape–evolution of nanostructured TiO₂ via a sol–solvothermal process based on benzene–water interfaces. *Mater. Chem. Phys.*, 99:437–440, 2006.
- [199] A. Goswami. *Thin Film Fundamentals*. New Age International Publishers, New Delhi, 1996.
- [200] A. Wagendristel and Y. Wang. *An Introduction to Physics and Technology of Thin Films*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1994.
- [201] R. Dorey. *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*. Elsevier, 2012.
- [202] H. Altenburg, J. Plewa, G. Plesch, and O. Shpotyuk. Thick films of ceramic, superconducting, and electro–ceramic materials. *Pure Appl. Chem.*, 74:2083–2096, 2002.
- [203] C. M. Stafford, K. E. Roskov, T. H. Epps III, and M. J. Fasolka. Generating thickness gradients of thin polymer films via flow coating. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:023908, 2006.
- [204] J. S. Reed. *Principles of Ceramics Processing*. Jhon Wiley & Sons, Segunda Edición, 1995.
- [205] D. J. Kim, S. H. Hahn, Sung Hoon Oh, and Eui Jung Kim. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Mater. Lett.*, 57:355–360, 2002.
- [206] S. Ito, T. Takeuchi, T. Katayama, M. Sugiyama, M. Matsuda, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida. Conductive and transparent multilayer films for low–temperature–sintered mesoporous TiO₂ electrodes of dye-sensitized solar cells. *Chem. Mater.*, 15:2824–2828, 2003.
- [207] M. Nuno, R. J. Ball, C. R. Bowen, R. Kurchania, and G. D. Sharma. Photocatalytic activity of electrophoretically deposited (EPD) TiO₂ coatings. *J. Mater. Sci.*, 50:4822–4835, 2015.

-
- [208] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201:97–108, 1991.
- [209] M. F. Bechtold, W. Mahler, and R. A. Schunn. Polymerization and polymers of silicic acid. *J. Polym. Sci., Polym. Edn.*, 18:2823–2855, 1980.
- [210] J. D. Wachtman and R. A. Haber. *Ceramic Films and Coatings*. Noyes Publications, 1994.
- [211] Y. Takahashi and Y. Matsuoka. Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti (O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH system. *J. Mater. Sci.*, 23:2259–2266, 1988.
- [212] K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, and Y. Butsugan. Crystal structures of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. *J. Mater. Sci.*, 29:5911–5915, 1994.
- [213] X. Liu, Z. Jin, S. Bu, and T. Yin. Influences of solvent on properties of TiO₂ porous films prepared by a sol-gel method from the system containing PEG. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 36:103–111, 2005.
- [214] M. Hosseingholi, M. Pazouki, A. Hosseinnia, and S. H. Aboutalebi. Room temperature synthesis of nanocrystalline anatase sols and preparation of uniform nanostructured TiO₂ thin films: Optical and structural properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44:055402, 2011.
- [215] M. C. Ferrara, L. Pilloni, S. Mazzarelli, and L. Tapfer. Hydrophilic and optical properties of nanostructured titania prepared by sol-gel dip coating. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43:095301, 2010.
- [216] D. S. Lee and T. K. Liu. Preparation of TiO₂ sol using TiCl₄ as a precursor. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 25:121–136, 2002.
- [217] S. P. Mukherjee. Deposition of transparent noncrystalline metal oxide coatings by the sol-gel process. In L. L. Hench et D. R. Ulrich, editor, *Ultrastructure*

-
- Processing of Ceramics, Glases and Composites*, pages 178–187. eds, Wiley, New York, 1984.
- [218] M. Mittal and E. M. Furst. Electric field-directed convective assembly of ellipsoidal colloidal particles to create optically and mechanically anisotropic thin films. *Adv. Funct. Mater.*, 19:3185–3341, 2009.
- [219] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta phys Chim. U.R.S.S.*, 17:42–54, 1942.
- [220] M. L. Berre, Y. Chen, and D. Baigl. From convective assembly to landau-levich deposition of multilayered phospholipid films of controlled thickness. *Langmuir*, 25:2554–2557, 2009.
- [221] J. Biskupek and U. Kaiser. Practical considerations on the determination of the accuracy of the lattice parameters measurements from digital recorded diffractograms. *J. Electron Microsc.*, 53:601–610, 2004.
- [222] J. C. Russ and C. J. Walsh. *Elemental X ray Analisis of Material: Exam Methods*. EDAX Laboratories Division EDAX Intenational Inc, Raleigh, 1972.
- [223] J. Liu. High-resolution and low-voltage FE-SEM imaging and microanalysis in materials characterization. *Mater. Charact.*, 44:353–363, 2000.
- [224] H. Yao and K. Kimura. Field emission scanning electron microscopy for structural characterization of 3D gold nanoparticle superlattices. In A. Méndez-Vilas and J. Díaz, editors, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, pages 568–575. Microscopy Book Series, 2007.
- [225] E. Meyer. Atomic force microscopy. *Prog. Surf. Sci.*, 41:3–49, 1992.
- [226] S. N. Magonov, V. Elings, and M. h. Whangbo. Phase imaging and stiffness in tapping–mode atomic force microscopy. *Surf. Sci.*, 375:L385–L391, 1997.
- [227] R. R. L. De Oliveira, D. A. C. Albuquerque, T. G. S. Cruz, F. M. Yamaji, and F. L. Leite. Measurement of the nanoscale roughness by atomic force

- microscopy: Basic principles and applications. In Dr. Victor Bellitto, editor, *Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, pages 147–174. InTech, 2012.
- [228] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman. Roughness parameters. *J. Mater. Process. Technol.*, 123:133–145, 2002.
- [229] C. Kittel. *Introduction to the Solid State Physics*. Wiley, 8th edition, 2004.
- [230] E. Bontempi, P. Colombi, L.E. Depero, L. Cartechini, F. presciutti, B.G. Brunetti, and A. Sgamellotti. Glancing-incidence X-ray diffraction of Ag nanoparticles in gold lustre decoration of italian renaissance pottery. *Appl. Phys. A*, 83:543–546, 2006.
- [231] M. Bouroushian and T. Kosanovic. Characterization of thin films by low incidence X-Ray diffraction crystal structure theory and applications. *Crystal Structure Theory and Applications*, 1:35–39, 2012.
- [232] P. Klobes, K. Meyer, and R. G. Munro. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. NIST Recommended Practice Guide, 2006.
- [233] D. Jackson and J. S. J. Hargreaves. *Metal Oxide Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [234] O. Manasreh. *Introduction to Nanomaterials and Devices*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.
- [235] H. Bach and D. Krause. *Thin Films on Glass*. Springer, Germany, 1997.
- [236] L. Braginsky and V. Shklover. Light absorption in TiO₂ nanoparticles. *Eur Phys J D*, 9:627–630, 1999.
- [237] L. Kavan, T. Stoto, M. Gratzel, D. Fitzmaurice, and V. Shklover. Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting TiO₂ layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. *J. Phys. Chem.*, 97:9493–9498, 1993.

-
- [238] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki. Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:5851–5858, 2004.
- [239] S. Banerjee, J. G. Gopal, P. Muraleedharan, A. K. Tyagi, and B. Raj. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr. Sci.*, 90:1378–1383, 2006.
- [240] L. Yun, H. Mitsuji, and S. Kenkichi. Thermoelectric properties of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} fabricated by reduction treatment using carbon powder. *Mater. Trans.*, 47:1449–1452, 2006.
- [241] A. Zaleska. Doped TiO_2 : A review. *Recent Patents on Engineering*, 2:157–164, 2008.
- [242] R. Long and N. J. English. Synergistic effects on band gap–narrowing in titania by codoping from first–principles calculations. *Chem. Mater.*, 22:1616–1623, 2010.
- [243] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, and D. He. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- TiO_2 Co-doped with nitrogen and iron (III). *J. Phys. Chem. C*, 111:10618–10623, 2007.
- [244] W. Zhu, X. Qiu, V. Iancu, X. Q. Chen, H. Pan, W. Wang, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, H. M. Meyer, M. P. Paranthaman, G. M. Stocks, H. H. Weitering, B. Gu, and G. Eres y Z. Zhang. Band gap narrowing of titanium oxide semiconductors by noncompensated anion-cation codoping for enhanced visible-light photoactivity. *Phys. Rev. Lett.*, 103(2264):01, 2009.
- [245] E. Gellison and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, 69:371–373, 1996.
- [246] J. Bennett, E. Pelletier, G. Albrand, J. Borgogno, B. Lazarides, C. Carniglia, R. Schmell, T. Allen, T. Tuttle-Hart, K. Guenther, and A. Saxer. Comparison

- of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques. *Appl. Opt.*, 28:3303–3317, 1989.
- [247] J. P. Borgogno, B. LAzarides, and E. Pelletier. Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films. *Appl. Opt.*, 21:4020–4029, 1982.
- [248] R. Hunsperger. *Integrated Optics: Theory and Technology*. Springer, sixth edition, 2009.
- [249] H. G. Tompkins and E. A. Irene. *Handbook of ellipsometry*. Springer, 2005.
- [250] S. K. S. Ranjith, G. Nair, and Samrat Paul. High UV/visible light activity of mixed phase titania: A generic mechanism. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95:1901–1907, 2011.
- [251] M. B. y E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon, New York, 1969.
- [252] L. Zhao and J. Yu. Controlled synthesis of highly dispersed TiO₂ nanoparticles using SBA-15 as hard template. *J. Colloid Interface Sci.*, 304:84–91, 2006.
- [253] N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, and R. Mercier. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. *Thin Solid Films*, 300:113–121, 1997.
- [254] T. Asanuma. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma. *J. Appl. Phys.*, 95:6011, 2004.
- [255] M. M. Rahmana, K. M. Krishnab, T. Sogac, T. Jimboc, and M. Umenoa. Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and pb-doped TiO₂ thin films. *J. Phys. Chem. Solids*, 60:201–210, 1999.
- [256] P. Scherrer. Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*, 26:102–113, 1978.

- [257] R. A. Spurr y H. Myers. Quantitative analysis of anatase–rutile mixtures with an X–ray diffractometer. *Anal. Chem.*, 29:760–762, 1957.
- [258] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri. NIH image to image j: 25 years of image analysis. *Nat. Methods*, 9:671–675, 2012.
- [259] H. G. Tompkins and W. A. McGahan. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user guide*. Wiley, John & Sons, 1999.
- [260] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, and X. Zhao. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 253:112–118, 2006.
- [261] N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai. Spectroscopic investigation of the anatase–to–rutile transformation of sol–gel–synthesized TiO₂ photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 113:16151–16157, 2009.
- [262] K. M. S. Khalil, R. M. El-Khatib, T. T. Ali, H. A. Mahmoud, and A. A. Elsamahy. Titania nanoparticles by acidic peptization of xerogel formed by hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide under atmospheric humidity conditions. *Powder Technol.*, 245:156–162, 2013.
- [263] C.-T. Dinh, T.-D. Nguyen, F. Kleitz, and T.-O. Do. A solvothermal single-step route towards shape-controlled titanium dioxide nanocrystals. *Can. J. Chem. Eng.*, 90:8–17, 2012.
- [264] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, and E. R. Leite. Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 109:20842–20846, 2005.
- [265] F. Huang, H. Zhang, and J. F. Banfield. Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. *Nano Lett.*, 3:373–378, 2003.
- [266] Md. Mosaddeq ur Rahman, G. Yu, K. M. Krishna, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbo, and M. Umeno. Determination of optical constants of solgel-derived

-
- inhomogeneous TiO₂ thin films by spectroscopic ellipsometry and transmission spectroscopy. *Appl. Opt.*, 37:691–697, 1998.
- [267] G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, 69:371–374, 1996.
- [268] D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh, and E. J. Kim. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Mater. Lett.*, 57:355–360, 2002.
- [269] Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Hanini, F. Kermiche, A. Taabouche, and K. Boukheddaden. Structural and optical properties of TiO₂ thin films grown by sol-gel dip coating process. *Mater. Sci. Poland*, 32:1–6, 2014.
- [270] H.-S. Lee, C.-S. Woo, B.-K. Youn, S.-Y. Kim, S.-T. Oh, Y.-E. Sung, and H.-I. Lee. Bandgap modulation of TiO₂ and its effect on the activity in photocatalytic oxidation of 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol. *Top. Catal.*, 35, 2005.

4. Publicaciones por el autor

- Development of nanostructure in ultra-fine anatase powders derived by the low temperature sol gel-solvothermal process, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2015 (Aceptado).
- Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Ceramics International*, 40, 2014, 8631-8635.
- Characterization of Anatase Nanoscale Thin Film Structures Synthesized from Hydrothermally Treated Titanium (IV) Butoxide, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Enlace Químico*, 3, 2011.
- Optical Properties of Porous Anatase Thin Films Formed by the Sol-Gel Flow Coating Process, Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez, *Journal of the American Ceramic Society*. (En proceso)

5. Estancias de investigación

- Department of Material Science and Technology, Nagaoka University of Technology, bajo la asesoría del profesor Takayuki Ishibashi, Nagaoka, Japón, octubre – diciembre 2011.
- Department of Material Science and Technology, Nagaoka University of Technology, bajo la asesoría del profesor Takayuki Ishibashi, Nagaoka, Japón, octubre – diciembre 2012.

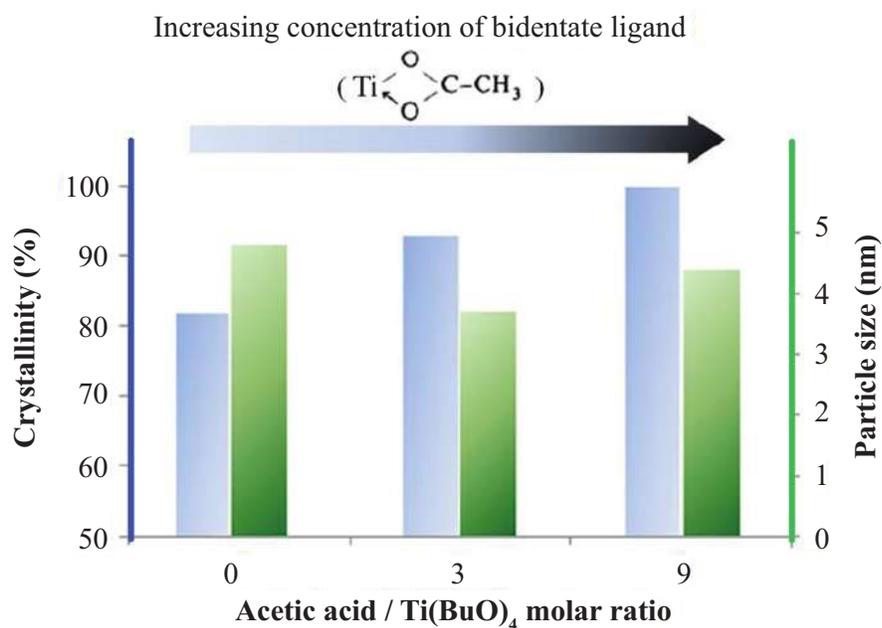
6. Presentaciones por el autor

- Formación de microconos a través de la técnica de replicación, usando suspensiones coloidales de anatasa (TiO_2), XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Quintana Roo, Cancún, 2015.
- Determinación de la nanoestructura y las propiedades ópticas de una película nanocristalina de anatasa, XII encuentro participación de la mujer en la ciencia, León, Gto., 2015.
- Obtención de nanopartículas de Anatasa de Alta Área Superficial por el Método Solvotermal de Baja Temperatura, Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, Morelia, Michoacán, 2014.
- Synthesis and characterization of high surface area anatase derived via sol gel-solvothermal processing, 3rd Latin-American Congress of Photocatalysis and pregress school, San Luis Potosí, San Luis Potosí, 2014.
- Obtención de un material biomimético: Formación de microconos con nanopartículas de anatasa (TiO_2), 2do. Encuentro en Ciencia y Tecnología IPN–UPIIG, Silao, Gto., 2014.
- Influencia del tipo de feldespatos sobre la microestructura y propiedades de un gres para uso sanitario, 2do. Encuentro en Ciencia y Tecnología IPN–UPIIG, Silao, Gto., 2014.
- Optical properties of nanostructured anatase thin films formed by the low temperature aqueous sol gel – flow coating approach, Electronic Materials and Applications, Orlando, Florida, USA, 2014.

- Estudio cinético de la transformación de fase Anatasa – Rutilo en un material comercial de TiO_2 , XVI Jornadas Nacionales de Ingeniería en Materiales, Morelia, Mich., 2014.
- Análisis de la transformación de fase anatasa-rutilo usando microscopía electrónica de Transmisión, XI Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, León, Gto., 2014.
- High surface area of anatase nanoparticles prepared by low temperature aqueous acidic sol-gel process, The international multidisciplinary joint meeting, Morelia, Michoacán, 2013.
- Evolución de la Microestructura durante la Calcinación de Películas de TiO_2 , Formadas por el Método de Rocío, 35 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo, Coahuila, 2013.
- Síntesis y Caracterización de Películas de Nanocompuestos de Boehmita/Anatasa Formados a Baja Temperatura a Partir del Método de Recubrimiento por Flujo, Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, Morelia, Michoacán, 2013.
- Caracterización Microestructural de Películas Delgadas de TiO_2 Obtenidas con el Método de Evaporación Lenta, IX encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, 2012.

Apéndices

A. Primer artículo publicado: Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing



Graphical abstract



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ceramics International 40 (2014) 8631–8635

**CERAMICS
INTERNATIONAL**

www.elsevier.com/locate/ceramint

Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol–gel low temperature aqueous processing

Oliver Muñiz–Serrato, Juan Serrato–Rodríguez

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Cerámica,
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, 58030,
México*

Accepted 17 January 2014; Available online 4 February 2014

Abstract

Extremely small, thermostable and highly crystalline anatase nanopowder was produced by increasing additions of acetic acid. The chemistry of the acetate carboxylate group formed by the addition of acetic acid during the sol-gel aqueous acidic process, is investigated by IR spectroscopy. An excess of the acetic acid brings about a higher concentration of the bidentate complex, leading to a higher crystallinity of the anatase, limiting the particle size and retarding the anatase-rutile transformation temperature. Anatase nanostructural characterization is achieved through X Ray diffraction, TEM, HRTEM and Electron diffraction techniques.

A.1. Introduction

Titanium dioxide is one of the most intensely studied oxides due to its wide ranging applications in photocatalysis, and electrochemistry [1,2]. Common synthesis methods of titanium dioxide typically require a high temperature step to crystallize the amorphous material into one of the polymorphs of titania, e.g. anatase, brookite

and rutile, thus resulting in larger particles and mostly non-porous materials. Only recently, low temperature solution-based protocols gave access to crystalline titania with higher degree of control over the formed polymorph [3]. nanosized materials have shown beneficial properties related not only to their chemical composition, but also to the small dimensions. Nanoscale titania for certain applications is largely influenced by the size of the building blocks. Many new synthesis protocols have been established not only focusing on the accessibility of nanosized particles, but also on how to control the size distribution of e.g. nanoparticles, the formation of a certain polymorph, the surface properties, or even the morphological anisotropy, e.g. in nanorods, -wires or -tubes. High crystallinity can be a challenge in TiO₂ synthesis and calcination may be required to induce crystallization, although leading to phase transformation and loss of surface area [3,4]. Regarding the use of the nitric acid, at a pH well below the isoelectric point (e.g., pH = 1-2), the surface of TiO₂ yields a non-aggregated sol. Won Wook So et al. [5] found that 0.02 nitric acid/Ti isopropoxide molar ratio had a retarding effect of the rutile appearance up to 750°C. Yoldas and Yan Hu [6,7] found that peptizing with strong acids with non-complexing anions (e.g., HNO₃, HCl, HClO₄) formed stable sols. The Chemical modification of the rates of hydrolysis and condensation by the chelating agents such as acetyl acetone, alkanolamines, and acetic acid [8] replace alkoxide groups on the central titanium atom. The effect of the acetic acid forming titanium alkoxo carboxylate complex may influence the anatase nanostructure. Such chelation effect of the acetic acid is influenced by the pH of the precursor. Suresh et. al [9] concluded that the extent of the chelation of the acetate group decreases with an increase in pH, resulting in decreased anatase-rutile transformation temperatures. They also found by Raman and TGA that the chelating ligand is very stable and still exists in the calcined product.

The critical size as well as the surface structure are the basis for the titania phase transformation mechanism [10-12]. Anatase nucleate, grow and transform to rutile only when a critical size is reached. Therefore, a key research may begin by focusing on anatase particle size well below the stable critical size (<11 nm), on the basis of

the particle size dependence of the anatase-rutile transformation temperature [12].

In the present work, a new processing approach is used based on the increasing effect of the complex ligand on the nanostructure of the anatase at a temperature in which the bidentate acetate ligand is formed during the crystallization stage at a temperature as low as 90°C. Such approach relies on increasing amounts of acetic acid that gives rise to the formation of fine anatase crystallites with high crystallinity. Therefore, the aqueous sol-gel low temperature acidic synthesis employs the $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ precursor including acetic acid additions to form the titanium bidentate ligand, which is studied by IR spectroscopy. The influence of this complex on the anatase nanostructure is then investigated. Such nanostructure is in turn characterized via X Ray diffraction, TEM, HRTEM and Electron diffraction techniques.

A.2. Materials and methods

20 ml of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ was added into 200 ml distilled water and a white precipitate was formed immediately. The precipitate was centrifuged and washed three times with distilled water. Then, the precipitate was redispersed in water containing 0.1 M of nitric acid and glacial acetic acid. It was then heated at 90°C and vigorously stirred under reflux conditions for 12 h, becoming a translucent blue–white dispersion, as schematized in fig. A.1. In order to assess the role of the acetic acid on crystallization and its stabilization effect on the anatase phase, three specimens were prepared containing 0 (A–0), 3/1 (A–3), 9/1 (A–9) acetic acid/ti butoxide molar ratios. The produced nano-powders were characterized to determine crystallinity, particle size, and the anatase/rutile phase relation after calcination at 750°C to investigate the effect of the acetic acid on the retarding appearance of the rutile phase. IR spectra measurements were carried out by means of a Bruker Tensor 27 spectrometer in the 4000-400 cm^{-1} wavenumber range using KBr pellets. A Siemens apparatus (Model D5000) with CuK α radiation at 20 kV and a scanning range from 10° to 70° was used for X-ray diffraction measurements. Crystallite size was estimated according to the Scherer's formula. The crystallinity was evaluated using the relative integral intensity of the anatase (101) diffraction peak [13]. Anatase and rutile percentages

were calculated from XRD data by the Spurr equation [14]. BET surface area was determined from N₂ adsorption onto the titania powders using a Quantasorb Jr. The size, morphology and crystallinity of the nanoparticles were examined by a TEM Philips TECNAI 20 super Twin, at 200 kV. TEM samples were prepared by placing a drop of titania suspension on a copper/carbon grid and were also, directly observed from free standing titania thin films. Particle size measurements were done on TEM dark field images containing 500 particles by using the “Image J” software [15].

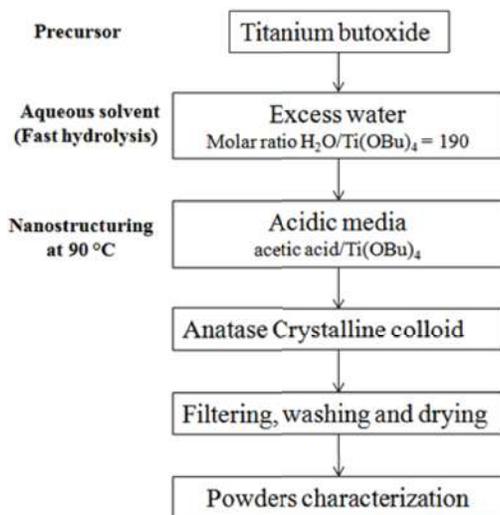


Figura A.1: Nanostructuring via the low temperature sol-gel aqueous processing of anatase powder.

A.3. Results and Discussion

A.3.1. Characterization of anatase nanostructure and the formation of the bidentate ligand

Fig. A.2 shows X-ray diffraction (XRD) patterns of as-synthesized TiO₂ nanoparticles. Fig. A.2a shows the effect of 0, 3/1, 9/1 acetic acid/Ti(OBu)₄ molar ratios on crystallinity and particle size. The peak area and the intensity of the (101) plane is seen to vary according to the acid additions. Specimens with 0 acetic acid are less crystalline, while the most crystalline have an excess of acetic acid. Table A.1 shows pH of the reaction solution, particle size (d), experimental specific surface

area (SABET) and expected specific surface area from samples prepared at different acetic acid/Ti(OBu)₄ molar ratios. The commercial titania (Degussa (P25)) is referred by comparison. It will be seen from the table that, the finer anatase particle size, 4 nm was attained at the lowest PH and also in the presence of acetic acid. The same table also shows that all the samples present very high specific surface area (243-274 m²/g), that are 30 % smaller than those expected from geometrical calculations presumably due to the formation of hard agglomerates. Such SABET are significantly higher than most figures reported in the literature.

Tabla A.1: Specific surface area measured by BET and that expected from XRD

Sample	HAc : Ti(OBu) ₄ molar ratio	pH	d (nm)	SA _{BET} (m ² /g)	SA _E (m ² /g)	SA _{BET} : SA _E	Remaining phases (Wt %), at 750°C
A-0	0	1.00	4.8	248 ± 15	326	0.76	A 41 R 59
A-3	3	0.94	3.7	274 ± 6	422	0.65	A 82 R 18
A-9	9	0.90	4.4	243 ± 16	355	0.68	A 91 R 9
P25	—	—	22.0	42	71	0.59	—

The calculated anatase (101) peak area is plotted in fig. A.2b showing the tendency for the higher crystallinity as the acetic acid content is increased. Nitric acid is a well known peptizing agent, and is seen here to influence both crystallinity and particle size (table1, fig. A.2b). Fig. A.2c show the samples with three levels of acetic acid that were calcined at 750°C. It can be seen that the sample without acetic acid (A-0 750) present a high content of rutile while that with acetic acid in excess (A-9 750), presents a minimum amount.

Fig. A.3 TEM describes the morphology, crystallinity and particle size distribution of the nano-sized particles on samples treated with a 3/1 acetic acid/butoxide molar ratio. Fig. A.3a shows the arrangement of 4 nm crystallites in a thin film formed by dip coating. HRTEM (fig. A.3b) shows the presence of elongated crystallites of 1.9 average aspect ratio in which the (101) plane predominates, while the high energy planes have less intensity (the inset shows the (101), (112), (200), (211), (213), (107) planes by electron diffraction). This is in agreement with the literature

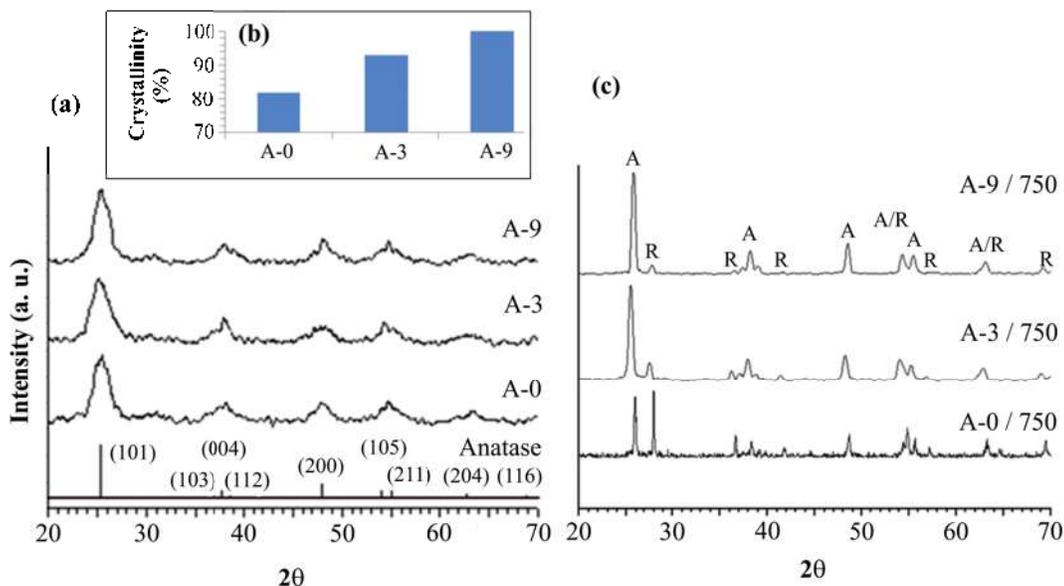


Figura A.2: Increasing crystallinity of as-synthesized TiO_2 nanoparticles with additions of acetic acid. (a) X Ray diffraction for 0 (A-0), 3/1 (A-3), 9/1 (A-9) Acetic acid / Ti butoxide molar ratios. (b) Crystallinity measured on the (101) reflection. (c) Retarding effect of the additions of acetic acid on the appearance of the rutile phase.

[16] in which the acetic acid inhibits the formation of the high energy planes. Fig. A.3c is a TEM dark field micrograph of the well dispersed individual anatase crystals at PH 1. Fig. A.3d shows the very narrow size distribution of the ellipsoidal particles whose shape is the result of strongly elongated octahedra in the direction of the c-axis and a shortening of the distances normal to this c-axis.

Fig. A.4 shows the IR spectra of the crystallization products formed by the added acetic acid on the precursor. It can be seen that there is a strong OH peak at $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$; and at 450 cm^{-1} , the formation of Ti-O bonds. Fig.4a (A-0) Lower spectra shows an intense peak at 1384 cm^{-1} from the NO_3^- group that is adsorbed on the anatase surface that may be relevant during the peptizing action of the nitric acid. The Upper two spectra (A-3, A-9) corresponds to the formation of the acetate ligand by the 3, 9 acetic acid relations. Fig. A.4b shows a doublet in 1538 and 1429 cm^{-1} that stands for the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylic group coordinated to Ti as a bidentate ligand. Fig. A.4c

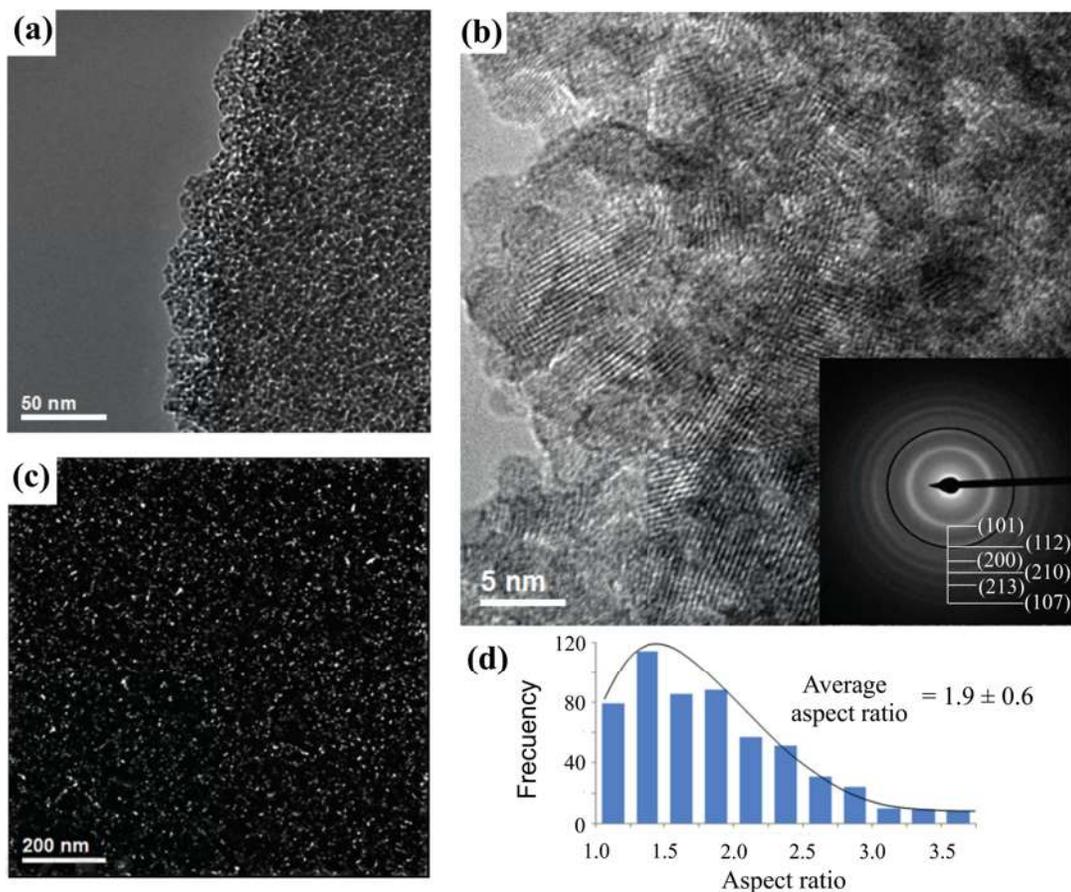


Figura A.3: Anatase nanostructure from the sol-gel aqueous acidic synthesis with 3/1 acetic acid/butoxide molar ratio addition. (a) thin film formed by the 1.9 aspect ratio elongated crystallites. (b) HRTEM exhibiting high crystallinity and predominance of the 101 planes (The inset shows electron diffraction pattern of the crystalline nano-powder). (c) TEM dark field image of the well dispersed individual anatase crystals. (d) Very narrow mono-modal particle size distribution of ultra fine anatase powder

shows the effect of the excess of acetic acid addition on the increased area under the curve of the doublet. Presumably, the use of acetic acid as a modifier allows the control of both the degree of condensation and oligomerization of the precursor and leads to the preferential crystallization of TiO_2 in the anatase phase.

A.3.2. Anatase-rutile transformation temperature

Titanium dioxide sol-gel materials synthesized using titanium alkoxides (without chemical additives) typically transform from anatase to rutile at about 600 °C.

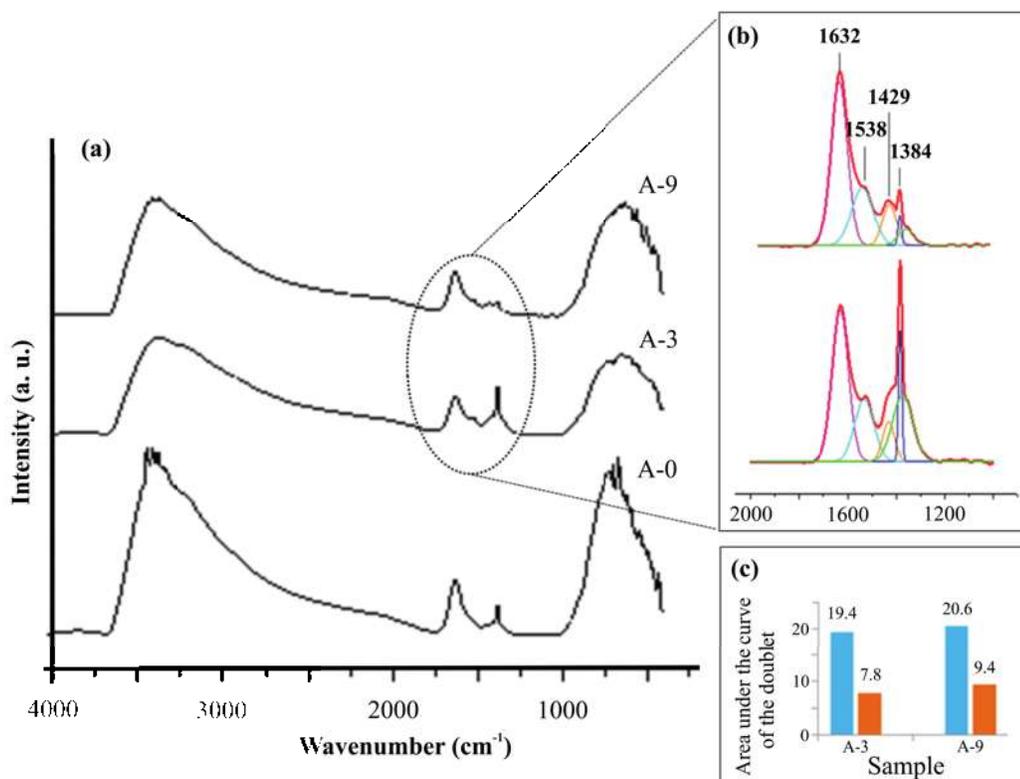


Figura A.4: IR spectra resulting from the reacting acetic acid additions to form the bidentate titanium acetate complex. (a) Lower spectra corresponds to the nitric acid peptizing the titania nanoparticles. Upper two spectra corresponds to the 3/1 and 9/1 (excess) molar ratio of acetic acid to titanium butoxide. (b) Deconvolution of the 1538, 1429 cm⁻¹ doublet from the bidentate ligand. (c) Increasing area under the curve of the doublet caused by the excess of acetic acid.

Sample A-3 in fig. A.2c containing only the anatase phase was calcined at 750°C retaining 82 % of anatase, 18 % was rutile. N. T. Nolan [17] working on the anatase-rutile phase transformation but using the formate carboxylate group to form the bidentate bridging complex found that anatase was predominant at 700 °C (86 %). If no acetic acid is present in the sol-gel reaction, high contents of rutile appears at 750°C as shown by fig. A.2c. If acetic acid is added in excess, the rutile peak almost disappear as shown by the upper spectra in fig. A.2c. Khalil et. al [18] reported the effect of the acetate as a chelating agent that inhibits the rutile formation through a chain chemical interaction mechanism in the Titanium (IV) isopropoxide which may be in agreement with the present findings. Considering that the acetate

binding complex forms during the sol-gel condensation and oligomerization stage and remain stable at high temperatures, it is not only responsible for higher crystallinity but also for keeping a small particle size. Therefore, since the mechanism for phase transformation of anatase to rutile only happens when a critical crystal size is reached, and if such growth is inhibited by the bidentate acetate ligand, the anatase-rutile phase transformation will also be inhibited.

A.4. Conclusions

It has been clear that increasing the concentration of acetic acid has led to a considerable control of the nanostructure of the anatase. Higher amounts of acetic acid rendered a fine nanostructure with high crystallinity, high surface area and a retarding effect on the appearance of the rutile phase.

IR spectroscopy reveals two asymmetric and symmetric stretching vibrations at 1538 and 1429 cm^{-1} that demonstrate the presence of bidentate ligands that may control both anatase high crystallinity and limit fine crystallites growth (1.9 aspect ratio ellipsoidal crystallites with predominance of the (101) plane). Due to their tight binding on the TiO_2 surface, presumably the bidentate ligand restrains the crystal growth, particularly for the high-energy facets exposed. Furthermore, an excess of the acetic acid brings about a higher concentration of the bidentate complex leading to higher crystallinity of the anatase. Considering that anatase nanocrystals transform to rutile only when a critical size is reached it may be reasoned that since the bidentate binding influence the coarsening of the crystallites, as has been shown here, it may lead the anatase to rutile transformation to occur at higher temperatures.

Acknowledgements

The financial support of this work by the Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo Michoacán, Mexico, is gratefully acknowledged.

References

1. R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 289–301.
2. O. Hayashi, K. Torii, Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3671–3676.
3. T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kucerová, M. Pfanzelt, C.K. Weiss, R.J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens, High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5313–5360.
4. R.K. Wahi, Y. Liu, J.C. Falkner, V.L. Colvin, Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area, *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006) 530–536.
5. W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, C.H. Shin, S.J. Moon, The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4299–4305.
6. B.E. Yoldas, Alumina sol preparation from alkoxides, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 54 (1975) 289–290.
7. Y. Hu, C. Yuan, Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols, *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 563–568.

8. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F.J. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 65–76.
9. C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor, *Polyhedron* 17 (1998) 3131–3135.
10. X.-Z. Ding, X.-H. Liu, Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2556–2559.
11. A.A. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 , *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728.
12. H. Zhang, J.F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073–2076.
13. K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng, N. Yamasaki, Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 825–829.
14. R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal. Chem.* 29 (1957) 760–762.
15. C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods* 9 (2012) 671–675.

16. Y.-W. Jun, M.F. Casula, J.-H. Sim, S.Y. Kim, J. Cheon, A.P. Alivisatos, Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15981–15985.

17. N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic investigation of the anatase–to–rutile transformation of sol–gel–synthesized TiO₂ photocatalysts, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16151–16157.

18. K.M.S. Khalil, R.M. El-Khatib, T.T. Ali, H.A. Mahmoud, A.A. Elsamahy, Titania nanoparticles by acidic peptization of xerogel formed by hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide under atmospheric humidity conditions, *Powder Technology* 245 (2013) 156–162.

B. Segundo artículo publicado: Development of nanostructure in ultra-fine anatase powders derived by the low temperature sol gel - solvothermal process

**Development of nanostructure in ultra-fine anatase powders derived by
the low temperature sol gel-solvothermal process**

Oliver Muñiz-Serrato, Juan Serrato-Rodríguez

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Cerámica,
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, 58030,
México*

Accepted 17 June 2015

Abstract

Ultra-fine crystalline anatase nano-powders of less than 6 nm particle size have been obtained at the early stage of crystallization using the one step low temperature non-aqueous sol gel-solvothermal treatment of the $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ precursor. The solvothermal treatment is held at 110°C for 10, 20, 40, 60 hours in the presence of 2-etoxiethanol and ethanol as solvent. Nanostructural development is followed by TEM, HRTEM, electron and X Ray diffraction. Particle coarsening by oriented attachment is evidenced by HRTEM observations and by particle growth kinetics during the solvothermal treatment.

Key Words: Sol gel-solvothermal; Oriented attachment particle coarsening ; Anatase nanostructural development.

B.1. Introduction

Solution-based synthesis is the most powerful and economic method to create nanostructured anatase TiO_2 with unique physical and chemical properties and has

been applied successfully to various II–VI and III–V semiconductors. A vast amount of titania research has been done for a broad range of applications e.g. dye sensitized solar cells in which the need to tailor anatase nanostructure is of prime concern. The size of anatase nanoparticles affects the power output of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSCs) by increasing the effective surface area of the diode and also the powder morphology can affect the power output of the DSSCs.[1] The porous structure of the anatase electrode allows it to reduce transparency and improve light scattering within, for a better photon capture by the dye molecules. Regarding the preparation of anatase TiO₂ nanoparticles a number of methods have been used such as microemulsion, chemical precipitation, hydrothermal or solvothermal crystallization, and sol–gel.[2–4] Common synthesis methods of titanium dioxide typically require an additional high temperature step to crystallize the amorphous material, thus resulting in larger particles and low surface area. On the other hand, one step low temperature processes such as aqueous acidic sol–gel, hydrothermal or solvothermal synthesis may give access to crystalline titania with high surface area.[5] Solvothermal treatment after sol–gel processing may allow for good control of shape, surface area and cristallinity of TiO₂ nanoparticles though the resulting nanocrystals are rather agglomerated.[6–8] The Solvothermal synthesis can be carried out in hydrolytic or nonhydrolytic conditions and in the presence of an organic solvent. In this process it is possible to induce slight changes in hydrolytic reaction rates and use of additives which can lead to changes in size and shape of the crystalline nanoparticles.[8] In general solvothermal synthesis allows for the precise control over the shape, size distribution, crystallinity and crystal facets exposed by metaloxide nanoparticles.

Wahi et al. [9] produced anatase nanoparticles with large surface area at low temperature (140–300 °C), short reaction times (2 h) and near–neutral conditions. They used ethanol as solvent and a known amount of ultrapure water for the hydrolysis of titanium (IV) ethoxide inside the autoclave. At low temperature only spherical particles were observed, and at elevated temperature spherical and cubic shapes were found. Regardless of hydrolysis ratio (r), the crystallite size showed a

minimum between r values of 5 and 15. The highest surface area of $250.6 \text{ m}^2/\text{g}$ was found at $140 \text{ }^\circ\text{C}$, using a $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$ of 0.02 mol L^{-1} and r of 20. However, the absence of a peptizing agent produced that some of the primary particles form hard aggregates that reduce their surface area. Further studies by Yang and Gao [10] on the solvothermal process at $110\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$ for 22 h in an autoclave obtained different titania morphologies like spherical, nanorod and nanoflower. Bosc et al. [4] obtained nanocrystalline anatase and analyzed the effect of surfactants on the nanostructure. In the synthesis, they use titanium isopropoxide as titania precursor and HCl for peptization at $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Anatase phase was observed in 2 h of peptization and a mixture of anatase and rutile was formed later of 5 h. After calcination at $350 \text{ }^\circ\text{C}$ and without the use of surfactant the specific surface area of the anatase was $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Using the surfactant triblock copolymer poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) the surface area was $190 \text{ m}^2/\text{gr}$. In the peptization process it is possible to use an acid or a base, because electrostatic stability of the particles is ensured when the pH deviates from the isoelectric point of the titania nanoparticles (6.5–7).[5] S. Hore, et al.[11] produced anatase from titanium isopropoxide and showed the influence of acid/base peptization step on particle nanostructure observing that in the acid peptization higher surface areas were obtained. In the stage of peptization, nitric acid, a mix of acetic and nitric acid and tetramethylammonium hydroxide were used at $80 \text{ }^\circ\text{C}$. After hydrothermal treatment in the temperature range of $180\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$, the anatase nanoparticles showed particle sizes and specific surface areas between $15\text{--}40 \text{ nm}$ and $39\text{--}145 \text{ m}^2/\text{gr}$, respectively. The powders peptized with the mix of acetic acid and nitric acid showed the lower particle size and the higher surface area. Kumar et al. [12] analyzed the difference on peptized and unpeptized titania particles on sintering and phase transformation. 6 nm anatase crystallites were prepared from hydrolysis of titanium isopropoxide and peptized with nitric acid and heating at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h. In the peptization procedure, H^+ ions from nitric acid formed a stable sol. These are adsorbed onto the surface of the titania and induce a high particle surface charge. On the other hand, unpeptized sols formed highly aggregated clusters of primary particles. Peptized sample was

microporous showing a uniform distribution of pores with diameter size less than 2 nm and a specific surface area of 160 m²/g. Regarding the unpeptized titania, this showed bimodal pore size distribution because of the presence of aggregates and a specific surface area of 300 m²/g. Coarsening and aggregation can compete with nucleation and growth in modifying the particle size distribution in a system [13].

A good understanding of the process and parameters controlling the precipitation of particles during synthesis helps to improve the engineering of the growth of nanoparticles to the desired size and shape [14, 15]. Particle coarsening under liquid phase synthesis can take place by Ostwald ripening (OR) or oriented attachment mechanisms (OA). Particle growth based on OR involves the dissolution of small particles and growth of larger particles at a rate that is directly proportional to the solid solubility and solid–liquid interfacial tension [14]. The kinetics of crystal coarsening growth by OR strongly depends on the structure of the material, the properties of the solution, and the nature of the interface between the crystals and the surrounding solution. OR coarsening of nanoparticles from homogeneous solution follows the rate law derived by Lifshitz, Slyozov, and Wagner (LSW) [16, 17] for micrometer–sized colloidal particles.

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt, \tag{B.1}$$

Where \bar{r} is the average particle radius, \bar{r}_0 is the average initial particle size, t is the time, and k is the rate constant.

OA mechanism occur when nanocrystals get alignment and coalescence between them to form large crystals with irregular morphologies [18]. The oriented attachment (OA) mechanism has also been found to be a significant coarsening mechanism in the growth of several nanomaterials. It is significant that many of the materials that have been observed to grow by OA are relatively insoluble. Both mechanisms have been found to operate simultaneously, with the dominant pathway changing with solution chemistry, particle surface condition, and temperature.

The present work is an attempt to quantify the nanostructural development of

ultra high surface area anatase titania ceramics at the very early stage of crystallization that has not been previously reported, while being subject to the non-aqueous sol gel-solvothermal treatment of the $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ precursor. In the present approach the use of carboxylic acid type capping agents that promotes the development of the low energy anatase facets was avoided in order to explore the possibility of having a high percentage of the more reactive high energy anatase facets. Ultra fine particle size distribution functions were determined by TEM, HRTEM and X Ray diffraction as a basis for assessing the coarsening kinetics and the relative importance of the OR and OA particle coarsening mechanisms. It is hoped that the present results will contribute to the preparation of ultrafine anatase nanostructure with tailored morphologies and thus tailored properties.

B.2. Materials and methods

An 0.5 M solution of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ in ethanol was prepared; 2-ethoxyethanol was added to ethanol in a one molar ratio (2-ethoxyethanol / $\text{Ti}(\text{OBu})_4$). The use of ethanol as solvent in the presence of 2-ethoxyethanol was effective to produce TiO_2 nanoparticles. After stirring the solution during 2 hours, it was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave. The autoclave was heated and maintained at 110 °C for 10, 20, 40 and 60 h, and then cooled to room temperature. After solvothermal treatment, the precipitate products were purified by three successive cycles of washing with ethanol, centrifugation, and drying at 80 °C. A stable colloidal suspension was prepared dispersing the particles in aqueous solution containing 0.1 M nitric acid. A schematic diagram of the synthesis process is shown in fig. B.1. Regarding powder characterization a Siemens apparatus (Model D5000) with CuK α radiation at 20 kV and a scanning range from 10° to 70° was used during X-ray diffraction (XRD) measurements. The Crystallite size was estimated according to the Scherrer formula. Surface area was determined from N₂ adsorption onto the titania powders using a Quantasorb Jr equipment by the method of Brunauer–Emmett–Teller (BET); Samples were degassed at 150 °C prior to the measurements. The size, morphology and crystallinity of the nanoparticles were examined using a transmission electron

microscope (TEM), Philips TECNAI 20 super Twin, at 200 kV on the modes of electron diffraction and HRTEM. TEM samples were prepared by placing a small drop of titania suspension on a copper/carbon grid. Particle size measurements were done on TEM dark field images containing 500 particles by using the “Image J” software [19].

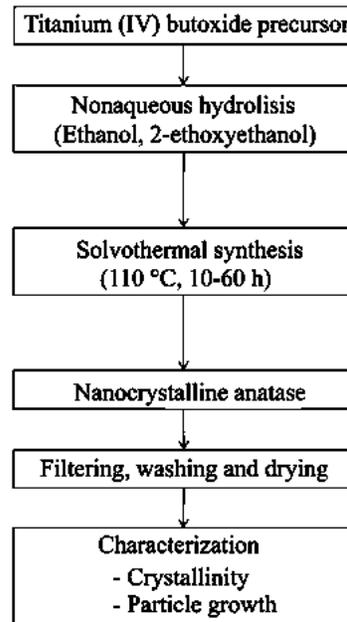


Figura B.1: Experimental scheme of non aqueous sol gel–solvothermal synthesis of high surface area anatase nano–powders.

B.3. *Results and discussion*

Fig. B.1 shows the scheme of the sol gel–solvothermal anatase processing starting out from the slow and partial hydrolysis of the $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ precursor in 2-ethoxyethanol/ethanol, that presumably acts as a chelating agent to promote crystallization [20] according to the overall reaction, $\text{Ti}(\text{OBu})_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{BuOH}$. Subsequently, slow steps of hydrolysis and condensation occur during the solvothermal synthesis that may give rise to the formation of high energy planes as suggested elsewhere [21]. The next step involves the thermal treatment in autoclave at low temperature to increase anatase crystallization while maintaining a small particle size.

B.3.1. Development of nanostructure

Fig. B.2 shows the development of nanostructure in samples solvothermally treated at 10, 20, 40 and 60 h by means of HRTEM fft for the (200) high energy plane. The shortest treatment time shows basically the (101) plane during the early stage of crystallization, while at 60 hrs. treatment various planes start appearing and several plane orientations form rings at the fft that demonstrates a well crystallized sample. The appearance of the (200) high energy plane at 60 h is typical of non-aqueous processing [8].

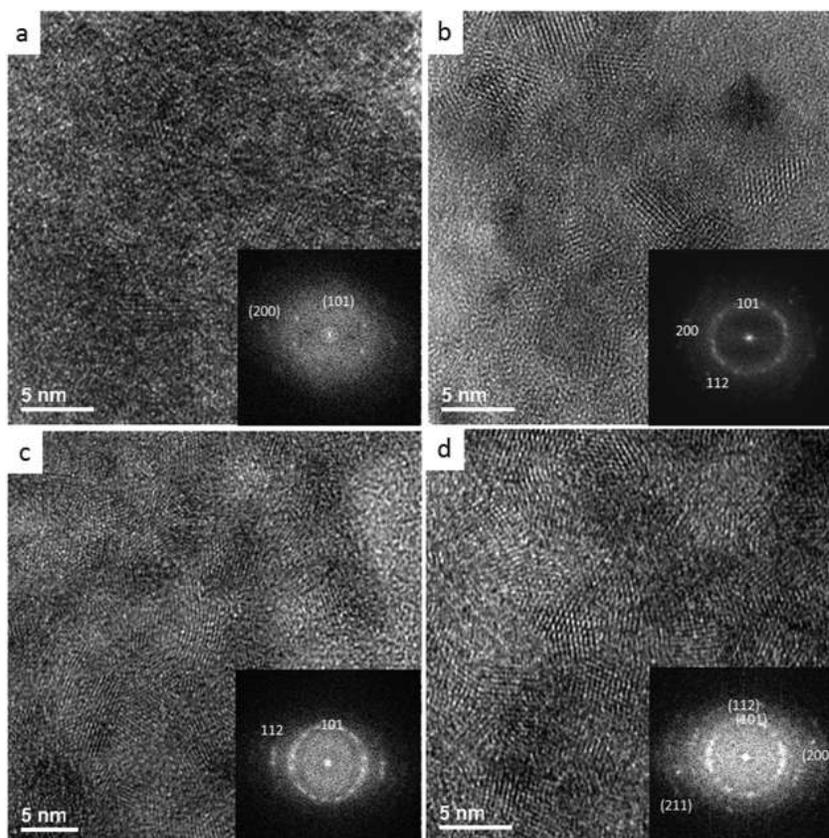


Figura B.2: Development of nanostructure in samples solvothermally treated at 10(a), 20(b), 40(c) and 60 hrs(d). by means of HRTEM and fft insets for the (200) high energy plane. Note the increase of crystallinity at higher treatment time.

Fig. B.3 provides X-ray diffraction data for specimens subject to sol gel-solvothermal treatment at 110 °C for various times, showing that only the anatase phase is present (JCPDS file 70-8501). Fig. 3a shows amorphous anatase subject to hydrolysis

without solvothermal treatment. Figs. 3b–3e demonstrates the crystallinity development as time increases from 10 to 60 h. This finding agrees with the latter fft results in fig. B.2.

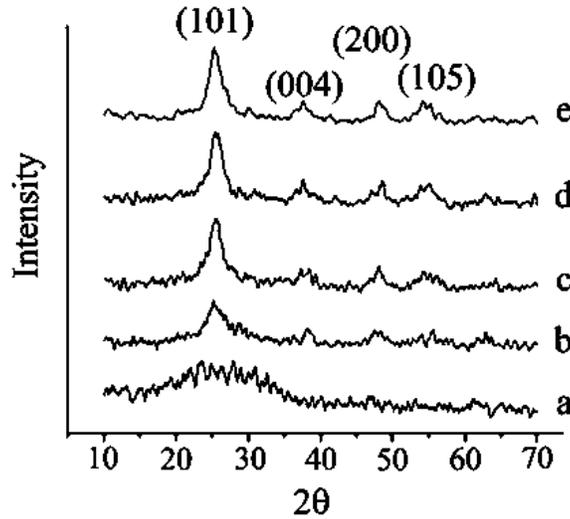


Figura B.3: XRD patterns of specimens subject to a) sol–gel, and sol gel–solvothermal treatment at 110 °C for b) 10, c) 20, d) 40, and e) 60 h.

B.3.1.1. Anatase full crystallization

Fig. B.4a is a HRTEM for anatase full crystallization after 60 h treatment showing the roughly rounded crystals at high resolution. Fig. B.4b SAED shows a high proportion of well crystallized high energy planes i.e. (200), (103), (112), (211). Fig. B.4c HRTEM shows the arrangement of the high energy planes i.e. (200), (103), (112), (211) etc. as worked out from diffraction and fringe measurements. Anatase pyramidal shapes are also seen by the well dispersed crystallites in fig. B.4d by TEM dark field; Such dispersity of intermediate nanocrystals formed by self-assembling processes may lead to higher periodicity of the crystalline arrangement as shown in B.4c and B.5c. Fig. B.4e is a plot of the measured particle size distribution function, showing a 5.9 nm average particle size. It is clear from this results, that crystallization of anatase is strongly dependent on solvothermal treatment time; It is also apparent that the particles remain highly dispersed and that readily grow into two dimensional structures.

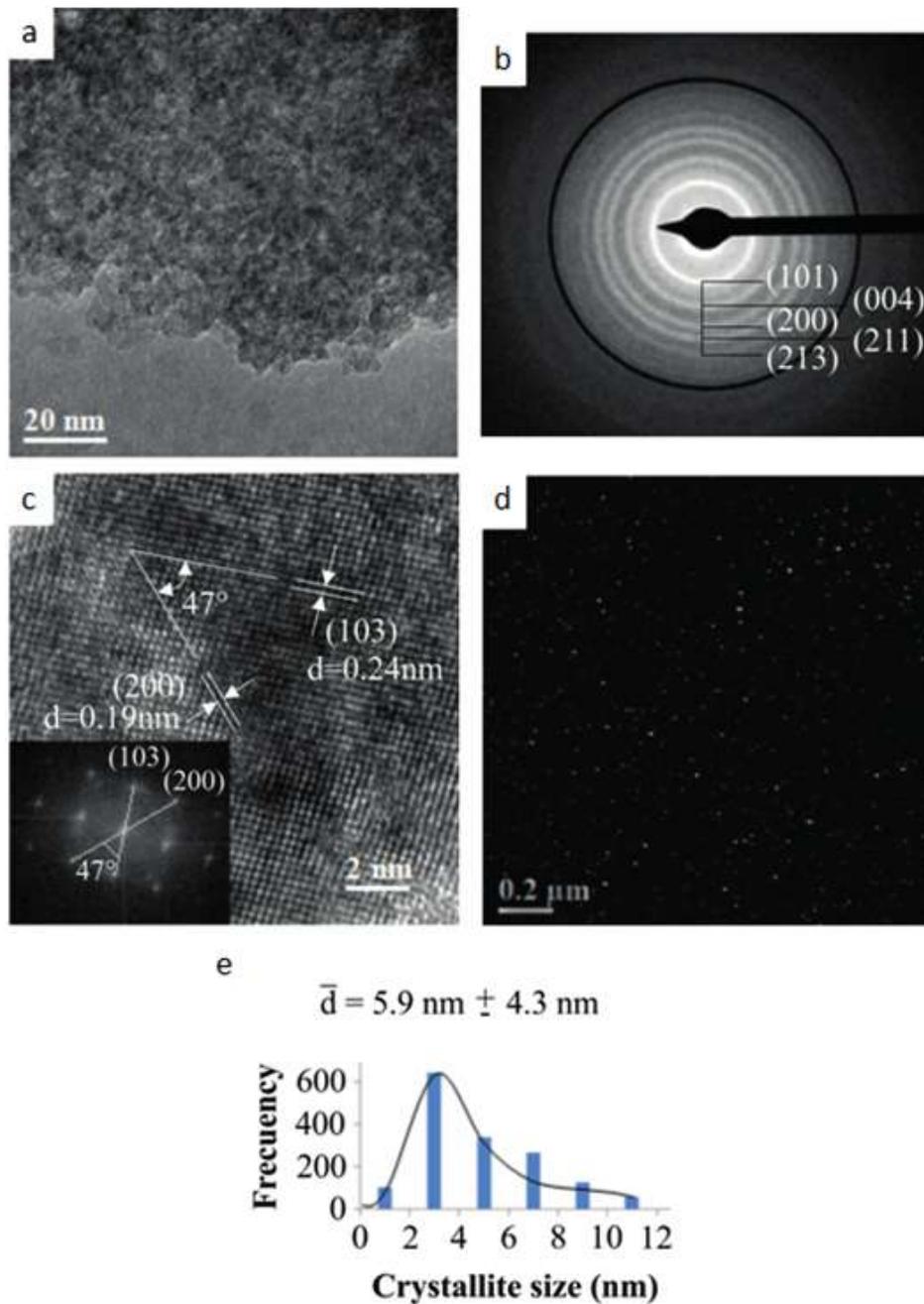


Figura B.4: Anatase nanostructure developed after non-aqueous solvothermal treatment. a) HRTEM of anatase full crystallization after 60 h treatment showing the roughly rounded crystals at high resolution. b) SAED of 60 h specimen pointing to the high proportion of high energy planes i.e. (200), (103), (112), (211). c) Detail of the high energy planes as worked out from the diffraction pattern and fringe measurements. d) TEM dark field of well dispersed individual extremely fine nano-crystals. e) Particle size distribution of 5.9 nm average crystal size.

B.3.1.2. Anatase particle coarsening mechanism

Fig. B.5a is a TEM micrograph illustrating one dimensional primary nanoparticles self assembled by the OA, that is a crystal growth mechanism that relies on the minimization of the surface energy of the system and allows to form larger particles and two dimensional structures. Fig. B.5b is a HRTEM of the individual particles attached through the (004) plane growing in the [001] direction and whose growth velocity may be expected to influence the final shape of the crystal. It will also be seen that such crystallites do not have straight continuity, besides they present varying contrast along the formed secondary crystal. These features are characteristic of OA.[22,23] Fig. B.5c points to the OA of particles through the (103) planes into a contrastingly planar nanostructure while the fft inset illustrates the translational symmetry for the (103) plane. The driving force for the auto assembly is the elimination of the pairs of (103) high energy planes that may lead to a substantial reduction in surface free energy.

Common descriptions of particle growth are based on the concept of Ostwald ripening (OR), which involves dissolution of small particles and growth of larger particles at a rate that is directly proportional to the solid solubility: In the present case the solubility during the solvothermal treatment was rather low and also during the peptizing stage since it involved very low PH, 1. Therefore the OR coarsening mechanism may not be expected to play a fundamental role in particle growth. On the other hand Oriented attachment (OA) as an alternative growth pathway in which larger crystals form by crystallographically controlled assembly of primary nanocrystals and particles that approach each other and attach on crystallographic matching terminating surfaces was extensively observed by HRTEM.

Fig. B.6 shows the kinetics of particle growth for 10, 20, 40 and 60 h. treatment. The average diameter of anatase particles measured from dark field TEM images is plotted as a function of solvothermal treatment time, at 110°C in fig. B.6a. At low treatment time the slope of the curve changes slightly, however at 60 hrs treatment the slope abruptly changes, this may reflect the predominance of the OR mechanism over the OA, which has also been reported by Huang et al. [24] The OR coarsening

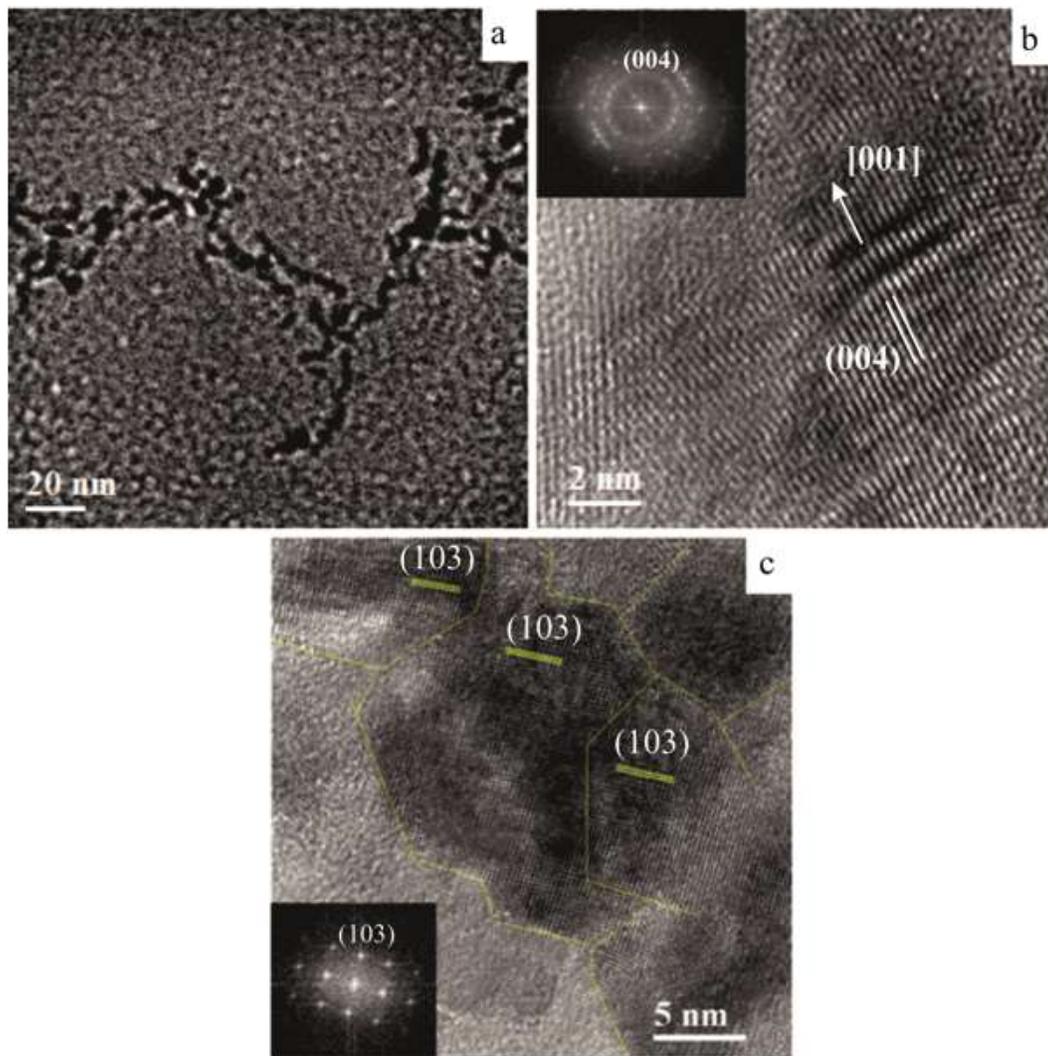


Figura B.5: HRTEM of self organization of nanostructures. a) Large field of view of single nanoparticles attached to each other and growing in one direction. b) Detail of adjacent particles grown through OA of primary particles showing the characteristic varying contrast of oriented attachment. c) Showing various particles attached alongside the (103) plane forming a two dimensional, planar nanostructure.

model[16, 17] is based on the equation $r^3 = r_0^3 + kt$: where r_0 is the initial average diameter, k is a temperature dependent constant, t is time, whose kinetics is a linear plot. It will be seen that the present data however, did not produce a linear behavior, as shown by the fig. B.6b meaning that the OR coarsening mechanism do not apply substantially in the present conditions, and thus favours the OA coarsening mechanism.

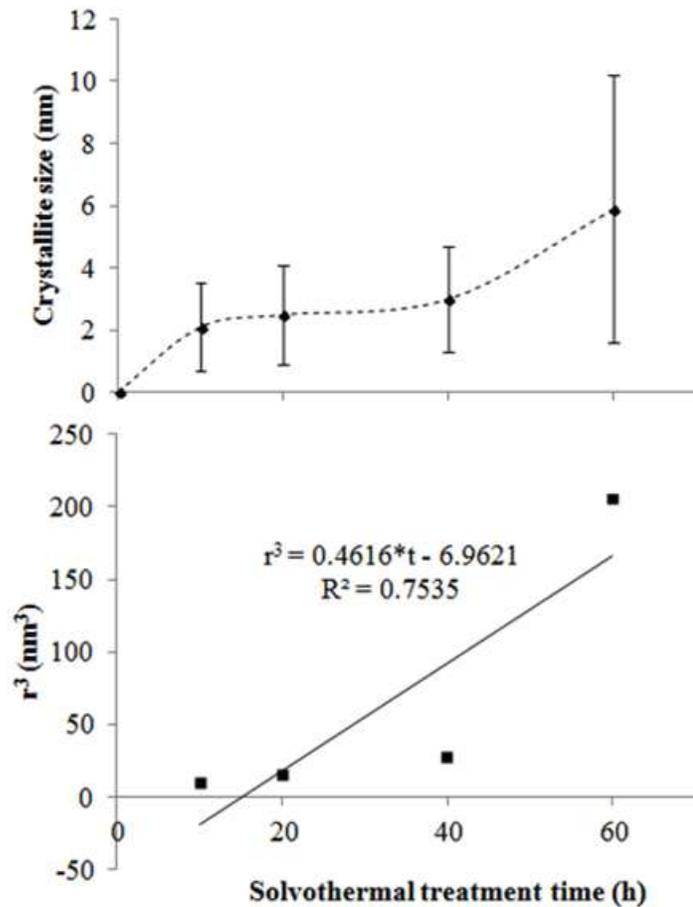


Figura B.6: Anatase coarsening mechanism a) Coarsening kinetics during solvothermal treatment at 110 °C and b) Particle radius cubed vs time. Note the lack of fit, meaning the Ostwald ripening mechanism does not apply.

In summary, the solvothermal processing allowed to get ultrafine well crystallized anatase nanoparticles that were strongly influenced by the time of treatment and produced nano-structures with a high proportion of high energy planes. HR-TEM provided evidence on self-assembled anatase to form close packed ordered two dimensional structures of faceted nano-particles. The 2-ethoxyethanol presumably prevents the anatase nanoparticles dissolution and its intrinsic negative charge may be attracted by the positive titania particles to self-assemble into a two dimensional close packed structure.

B.4. Concluding remarks

The formation of well dispersed, ultra-fine anatase powders from the $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ precursor was achieved through the non-aqueous sol gel-solvothermal low temperature one step process at a reaction temperature of 110 °C, that is lower than those currently reported in the literature. The solvothermal approach rendered a fully crystalline material with a high proportion of exposed high energy facets, {200}. Crystallite size ranged from 3.9 to 6.4 nm from X-ray measurements. Solvothermal processing up to 60 h showed increased crystallinity and coarsening was due mainly to oriented attachment as extensively seen by HRTEM and also deduced from coarsening kinetics. Peptization with nitric acid presumably played a major role on the attainment of well dispersed fine particles. HRTEM showed self-assembled anatase into close packed ordered two dimensional nano-structures. The fine and fully crystalline material attained may be used for photocatalysis and for DSSC solar devices.

Acknowledgements

Authors acknowledge the financial support of the “Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo”.

References

1. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740
2. A.L. Castro, M.R. Nunes, A.P. Carvalho, F.M. Costa, M.H. Florencio, *Solid State Sci.* 10 [5] (2008) 602-606
3. Y. Li, G.P. Demopoulos, *Hydrometallurgy* 90[1] (2008) 26-33
4. M.R. 2, J. Fray, D.A. Mohammadi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 112[1-3] (2008) 392-402

5. T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kucerová, M. Pfanzelt, C.K. Weiss, R.J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Chem. Soc. Rev.* 41[15] (2012) 5313-5360
6. X.L. Li, Q. Peng, J.X. Yi, X. Wang, Y.D. Li, *Chem.–A Eur. J.* 12[8] (2006) 2383-2391
7. J. Xu, J.P. Ge, Y.D. Li, *J. Phys. Chem. B* 110[6] (2006) 2497-2501
8. C.T. Dinh, T.D. Nguyen, F. Kleitz, T.O. Do, *ACS Nano* 3[11] (2009) 3737.
9. R.K. Wahi, Y. Liu, J.C. Falkner, V.L. Colvin, *J. Colloid Interf. Sci.* 302[2] (2006) 530-536
10. S. Yang, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* 99[2-3] (2006) 437-440
11. F. Bosc, A. Ayral, P.-A. Albouy, C. Guizard, *Chem. Mater.* 15[12] (2003) 2463-2468
12. C. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80[12] (1997) 3157-3171.
13. G. Oskam, A. Nellore, R.L. Penn, P.C. Searson, *J. Phys. Chem. B* 107[8] (2003) 1734-1738
14. Q. Zhang, S.-J. Liu, S.-H. Yu, *J. Mater. Chem.* 19[2] (2009) 191-207
15. G. Oskam, Z. Hu, R.L. Penn, N. Pesika, P.C. Searson, *Phys. Rev. E* 66[011403] (2002) 1-4
16. C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 581-591
17. I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19[1-2] (1961) 35-50
18. B.L. Bischoff, M.A. Anderson, *Chem. Mater.* 7[10] (1995) 1772-1778
19. C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, *Nat. Methods* 9[7] (2012) 671-675.

20. L. Hu, T. Yokot, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films* 219[1-2] (1992) 18-23
21. C.-T. Dinh, T.-D. Nguyen, F. Kleitz, T.-O. Do, *Can. J. Chem. Eng.* 90[1] (2012) 8-17
22. E.J.H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, E.R. Leite, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20842-20846
23. A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999[2] (1999) 235-245
24. F. Huang, H. Zhang, J.F. Banfield, *Nano Lett.* 3[3] (2003) 373-378