



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

OBTENCIÓN DE ANATASA (TiO_2) NANOCRISTALINA CODOPADA CON Fe Y Si PARA APLICACIONES ÓPTICAS

TESIS

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

P R E S E N T A

Ing. Elio Tinajero Mata

ASESOR

Dr. Juan Serrato Rodríguez

Morelia, Mich., México
Agosto 2016

Dedicatoria

Agradecimientos

Resumen

En este trabajo, se propone una alternativa de síntesis de un material cerámico, que permite obtener un tamaño nanométrico de partícula y a la vez mantenerlo en dichas dimensiones a través de la combinación de técnicas de sol-gel y tratamiento hidrotermal con variaciones en tiempo y temperatura. De igual manera, al añadir el ion silicio y hierro en la red del TiO_2 , se crea una sustitución química (dopaje) sin modificar la estructura y permitiendo así que el tamaño de cristal no incremente, así como también promover el aumento de absorción en el rango del espectro visible mostrando un cambio favorable en sus propiedades ópticas. El control de fase se comprobó por la técnica de difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman, el tamaño de partícula y morfología se midió a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), el área superficial de los polvos de anatasa se midió en un equipo Horiba a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno, y las propiedades ópticas por la técnica de Espectroscopía UV-Vis. De acuerdo con los resultados obtenidos por DRX, se logró verificar que se sintetizó dióxido de titanio en fase anatasa, y al no presenciar la existencia de otras fases, se comprueba el dopaje con hierro y silicio, al igual que con los resultados observados por Raman al no presentar bandas diferentes a las de anatasa. Las imágenes de TEM, principalmente las de alta resolución, indican que las muestras de TiO_2 codopadas presentan morfología similar a la esférica y de tamaño nanométrico (4~10 nm), incluso con el tratamiento hidrotermal las partículas no crecieron significativamente. Con la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó la distribución elemental de los iones dopantes en las muestras, así como también apreciar la morfología de las muestras. En cuanto a los resultados de UV-Vis, se observó que las muestras presentan una mejora en la absorción dentro del rango visible (400-700 nm) conforme se aumenta el tiempo y la temperatura del tratamiento hidrotermal. Esto se atribuye al efecto producido por los agentes dopantes, así como también por el incremento en el tamaño de partícula. No obstante, de acuerdo con los cálculos de banda prohibida (band gap), no se observa una disminución tan amplia en el valor a pesar del dopaje, y es atribuido a que el material sigue presentando un tamaño de partícula nanométrico y los efectos cuánticos dependientes de dichas dimensiones. A pesar de esto, se logra apreciar una disminución en los valores, comprobándose con el aumento de absorción en la muestra con mayor tiempo y temperatura de tratamiento hidrotermal.

Palabras Clave: TiO_2 , Tratamiento hidrotermal, Sol-gel, Dopaje

Abstract

In this work, an alternative of synthesis a ceramic material is proposed, which allows to obtain a nanometric particle size and simultaneously keep these dimensions through the combination of techniques sol-gel and hydrothermal treatment with variations in time and temperature. Similarly, by adding the ion silicon and iron into the lattice of TiO_2 , a chemical substitution (doping) is created without modifying the structure and thus allowing the crystal size doesn't increase, as well as promote increased absorption range of the visible spectrum showing a favorable change in its optical properties. Phase control was checked by the technique of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, particle size and morphology was measured using the technique of Transmission Electron Microscopy (TEM), the surface area of anatase powders was measured in a Horiba equipment from the absorption-desorption of nitrogen, and the optical properties by the technique of UV-Vis spectroscopy. According to the results obtained by XRD, it was possible to verify that titanium dioxide in anatase phase was synthesized, and not witness the presence of other phases, doping is checked with iron and silicon, as well as with the results observed by Raman bearing no different from those of anatase bands. TEM images, mainly the high resolution, indicate that co-doped TiO_2 samples exhibit similar to spherical morphology and nanosized (4~10 nm), even with the hydrothermal treatment the particles didn't grow significantly. With the technique of scanning electron microscopy (SEM) elemental distribution of the dopant ions in samples was observed, as well as assess the morphology of the samples. As for results of UV-Vis, it was observed that the samples exhibit an improvement in absorption in the visible range (400-700 nm) as time and temperature of hydrothermal treatment is increased. This is attributed to the effect of the doping agents, as well as by the increase in particle size. However, according to bandgap calculations, not as broad decrease in value despite doping is observed and is attributed to the material is still presenting a nanometric particle size and dependent quantum effects of these dimensions. Despite this, you can appreciate a decrease in the values, checking with the increasing absorption in the sample with more time and temperature of hydrothermal treatment.

Key words: TiO_2 , Hydrothermal treatment, Sol-gel, Doping

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar anatasa (TiO_2) nanocristalina con tamaños de cristal nanométricos dopada con hierro y silicio. Mejorando la cristalinidad mediante el empleo de un tratamiento hidrotermal, controlando temperatura y tiempos de residencia, para obtener un material con propiedades ópticas adecuadas a la absorción de luz en el rango visible del espectro electromagnético.

Objetivos Específicos

- 1) Obtener nanopartículas de anatasa dopadas con hierro y silicio mediante el método de síntesis sol-gel.
- 2) Aplicar una técnica hidrotermal de baja temperatura que permita mantener cristales de dimensiones reducidas y de elevada cristalinidad.
- 3) Realizar mediciones de espectroscopía de absorción UV-Vis para determinar la banda prohibida del material, así como evaluar la respuesta de absorción de luz.
- 4) Caracterizar estructuralmente la anatasa codopada mediante MEB, MET, DRX y AS_{BET} .

Justificación

Debido a que existen diversos materiales con aplicaciones en la solución de problemas ambientales y de contaminación, el dióxido de titanio (TiO_2) sigue siendo un material prometedor contra la crisis energética, por medio del uso de la energía solar basada en dispositivos fotovoltaicos [1,2]. En la actualidad, existe una diversidad de técnicas de síntesis y de procesamiento para la obtención de nanomateriales, el interés de este trabajo se centra en el uso de la técnica sol-gel para la obtención de anatasa nanocristalina por ser un método sencillo y práctico, además de que las dimensiones que se alcanzan con este método son muy pequeñas, teniendo un control adecuado en cuanto a la composición química [3]. Por otro lado, sabiendo que la cristalinidad y el tamaño de partícula impactan directamente en las propiedades de un material, de acuerdo con lo reportado en la literatura, para lograr un aumento en la cristalinidad generalmente se utilizan procesos de alta temperatura, generando un aumento en el tamaño de partícula y favoreciendo la aglomeración de partículas, lo cual es indeseable porque se disminuye drásticamente el área superficial específica. Es por eso que se propone el uso de un tratamiento hidrotermal, para mantener un tamaño de partícula nanométrico mientras se obtiene la cristalinidad deseada de la fase anatasa [4]. Cabe mencionar que cuando el tamaño de un material es cada vez más pequeño, se presentan nuevas propiedades ópticas, químicas, físicas, eléctricas y magnéticas, etc. debido al efecto del tamaño cuántico, sin olvidar que, debido al alto valor de la relación superficie/volumen, las interacciones superficiales del material con su entorno incrementan drásticamente.

Como el comportamiento semiconductor de la anatasa no es adecuado para el rango de la luz visible por tener un valor de banda prohibida (band gap) de 3.2 eV, es necesario realizar un dopaje con otros elementos que permitan la modificación del band gap de una manera sencilla, logrando en éste caso, disminuir dicho valor y mejorar su actividad óptica. Existen muy pocos trabajos en la literatura que muestren el sistema TiO_2 codopado con hierro y silicio. No obstante, Yanming Lin et al. [5] muestran de manera simulada y experimental que puede lograrse el dopaje con dichos elementos, mejorando notoriamente la absorción de luz visible del TiO_2 .

Hipótesis

La obtención de dióxido de titanio mediante el método sol-gel, permite obtener nanopartículas de elevada área superficial, además de poder realizar un dopaje desde el proceso de síntesis. De igual manera, al aplicar un tratamiento hidrotérmico, es posible conseguir la fase de mayor reactividad del TiO_2 (anatasa) y mejorar la cristalinidad de las nanopartículas sin comprometer el aumento en el tamaño, que afecta directamente en el área superficial.

Al promover el dopaje del material junto con las propiedades de un material en tamaños nanométricos, se espera una mejor respuesta de absorción de energía en comparación con la fase pura de anatasa, debido a que se modifica (se reduce) la banda prohibida y se generan más electrones en la banda de conducción.

Índice General

<i>Dedicatoria</i>	II
<i>Agradecimientos</i>	III
<i>Resumen</i>	IV
<i>Abstract</i>	V
<i>Objetivos</i>	VI
<i>Justificación</i>	VII
<i>Hipótesis</i>	VIII
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	1
1. Introducción	1
1.1. Materiales semiconductores	4
1.1.1. Dopaje: semiconductores intrínsecos y extrínsecos	6
1.2. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	8
1.2.1. Estructuras cristalinas del TiO ₂	8
1.2.2. Estabilidad termodinámica	10
1.3. Relación nanoestructura-propiedades ópticas	10
1.3.1. Propiedades de las nanoestructuras de anatasa	11
1.3.2. Clasificación de nanoestructuras	13
1.4 Síntesis química de TiO ₂	16
1.4.1. Síntesis sol-gel.....	16
1.4.2. Tratamiento hidrotermal del producto sol-gel.....	24
1.4.3. Dopaje de TiO ₂	28
1.5. Propiedades ópticas	34
1.5.1. Interacción de la luz con la materia	34
1.5.2. Transmisión, refracción e índice de refracción	35
1.5.3. Absorción y coeficiente de extinción.....	36
1.5.4. Banda prohibida de energía (band gap)	36
1.6. Técnicas de caracterización de nanoestructuras.....	37
1.6.1. Difracción de rayos X (DRX).....	37
1.6.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC).....	39
1.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	40
1.6.4. Área superficial específica (AS _{BET})	41
1.6.5. Espectroscopía RAMAN	43
1.7. Técnicas de caracterización óptica	44

1.7.1. Espectroscopía UV-Vis	44
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
2.1. Síntesis de nanopartículas.....	46
2.1.1. Síntesis sol-gel de TiO ₂	46
2.1.2. Dopaje con Fe y Si	46
2.2. Tratamiento hidrotermal	48
2.3 Métodos de caracterización	49
2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	50
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	50
2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	50
2.3.4. Área superficial específica (AS _{BET})	51
2.3.5. Espectroscopía RAMAN	51
2.3.6. Espectroscopia UV-Vís	52
CAPÍTULO III. RESULTADOS	53
3.1. Efecto del dopado en el TiO ₂	54
3.1.1. Difracción de rayos X.....	54
3.1.2. Espectroscopía Raman.....	57
3.1.3. Espectroscopía UV-Vis	58
3.1.4. Microscopía electrónica (MEB y MET)	60
3.1.5. Área superficial específica (AS _{BET})	61
3.2. Comportamiento del tratamiento hidrotermal.....	62
3.2.1. Efecto del tiempo.....	62
3.2.2. Efecto de la temperatura	70
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	86
3.2.4. Área superficial específica (BET).....	89
3.3. Análisis comparativo nanoestructura-propiedades ópticas	91
3.3.1. Influencia de un tiempo mayor de tratamiento hidrotermal en la nanoestructura del TiO ₂	91
3.3.2. Relación entre el área superficial, tamaño de partícula y la respuesta al espectro visible	96
3.3.3. Dependencia de la absorbancia con el band gap y el tamaño de la partícula	97
Sumario.....	98
CONCLUSIONES	99
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquematización de la fotogeneración de portadores de carga en un material semiconductor [8].....	2
Figura 1.2. Diferencia entre las bandas de energía de los metales, semiconductores y aislantes [10].....	5
Figura 1.3. Comportamiento de la conductividad en materiales conductores, semiconductores y aislantes en función de la temperatura [11].	6
Figura 1.4. Diferencia entre un semiconductor intrínseco (izquierda) y un extrínseco (en medio y derecha).Dependiendo de la cantidad de portadores de carga, el semiconductor extrínseco se divide en tipo-p y tipo-n [13].	7
Figura 1.5. Estructuras cristalinas del TiO ₂ . a) Forma rutilo. b) Forma anatasa. c) Forma brookita [17].....	9
Figura 1.6. Representación tridimensional del arreglo octaédrico TiO ₆ en la anatasa (izquierda) y el rutilo (derecha) [8].	9
Figura 1.7. Cristal de anatasa de forma bipiramidal tetragonal truncada, mostrando las facetas (001) y (101), donde A y B definen la relación de aspecto [31].	12
Figura 1.8. Cambio de band gap en distintos tipos de material [44].	15
Figura 1.9. Resultados de MEB de polvo de anatasa calcinados a 400°C por 2 h a un pH de a) 2, b) 4 y c) 6 [59].....	20
Figura 1.10. a) Micrografías de MET de TiO ₂ tratadas a 500°C: a) Sin AcacH y b) con AcacH (Ti/AcacH=2:1); c) Resultados de DRX de TiO ₂ con surfactante acetil acetona (AcacH) en una relación 2:1 (Ti/AcacH) tratadas a 350, 450 y 500°C por 2 h [60].	21
Figura 1.11. Resultados de DRX de anatasa para las relaciones molares de ácido acético/Ti 0 (A-0), 3/1 (A-3), 9/1 (A-9). b) Medición de la cristalinidad de la anatasa en función de la concentración del ácido acético en el plano (101). c) Efecto de la adición de ácido acético en la fase rutilo[64].....	23
Figura 1.12. Difractogramas de los polvos a) A3 y B3 después de tratamientos de secado, con vapor e hidrotermal a 250°C por 1h. (A) B3 hidrotermal, (B) B3 vapor, (C) B3 secado, (D) A3 hidrotermal, (E) A3 vapor, (F) A3 secado. De la misma forma, b) los polvos C3, (A) secado, (B) vapor, (C) tratamiento hidrotermal [66].	25
Figura 1.13. Gráfica de tamaño de cristal vs tiempo de polvos C3 después de tratamiento de secado, vapor e hidrotermal a 250°C. (A) Vapor, (B) Secado, (C) Hidrotermal. b) Gráfica de área superficial específica vs tiempo de polvos C3 después de tratamiento de secado, vapor e hidrotermal a 250°C. (A) Secado, (B) Vapor, (C) Hidrotermal [66].	26
Figura 1.14. a) Patrones de difracción del TiO ₂ hidrotermal y de los óxidos dopados con tungsteno. b) Acercamiento a los picos de difracción (101) [67].	26
Figura 1.15. Micrografías de SEM de la muestra de TiO ₂ dopada con 1%wt de tungsteno a) tratamiento hidrotermal, b) calcinada a 450°C. c) Tabla con los valores de tamaño de cristal de las muestras con tratamiento hidrotermal. d) Tabla con los valores del band gap de las mismas muestras [67].....	27
Figura 1.16. Difractogramas de TiO ₂ comercial (P25), sin dopar y dopado con Si, preparadas por a) síntesis solvotermal, b) método sol-gel, con atmósferas de calcinación en (O) oxígeno, (A) Aire y (N) Nitrógeno. c) Tabla de las muestras presentando los tamaños de cristal y porcentaje de fases anatasa y rutilo bajo las condiciones anteriores [68].	28

Figura 1.17. Micrografías de TEM de muestras de TiO ₂ sin dopar y dopadas con silicio 1% at por síntesis solvotermal (SVT) y sol-gel (SG) a diferentes atmósferas de calcinación en (O) Oxígeno, (A) Aire y (N) Nitrógeno. a) TiO ₂ _SVT_O, b) Si-TiO ₂ _SVT_O, c) Si-TiO ₂ _SVT_A, d) TiO ₂ _SG_O, e) Si-TiO ₂ _SG_O, f) Si-TiO ₂ _SG_A [68].	29
Figura 1.18. Espectrogramas de UV-Vis para TiO ₂ comercial (P25), TiO ₂ sin dopar y dopado con silicio 1% sintetizados por a) síntesis solvotermal (STV) y b) sol-gel (SG) en atmosferas de calcinación de (O) Oxígeno, (A) Aire y (N) Nitrógeno [68].	30
Figura 1.19. a) Difractogramas de las muestras de TiO ₂ sin dopar y dopadas con Fe a diferentes concentraciones, así como de los compuestos. b) Tabla con propiedades de todas las muestras dopadas y sin dopar, y de los compuestos con diferentes contenidos en Fe [69].	31
Figura 1.20. Micrografías de TEM de: a) TiO ₂ , b) 2% Fe-TiO ₂ y c) TiO ₂ /0.5% Fe-TiO ₂ [69].	32
Figura 1.21. Espectrograma UV-Vis en modo DRS de las muestras de TiO ₂ sin dopar y dopadas con Fe a diferentes concentraciones, así como de los compuestos de TiO ₂ dopados [69].	32
Figura 1.22. Difractogramas de polvos de TiO ₂ dopados con hierro (con 0 a 0.9 wt. % Fe (a), y 1 a 10 wt. % Fe (b)) formados a 550°C por 6 h [70].	33
Figura 1.23. Gráficas de energía contra vector de onda (k) donde se observa la brecha de energía (a) en una transición directa y (b) una transición indirecta [72].	37
 Figura 2.1. Diagrama esquemático de la ruta de síntesis y procesamiento para la anatasa dopada con hierro y silicio.	47
Figura 2.2. Formación del precipitado precursor para la formación de anatasa nanocristalina por el método sol-gel.	48
Figura 2.3. Sistema de reflujo para la reacción del precursor de anatasa con los ácidos u agentes dopantes.	48
Figura 2.4. Autoclave de acero para la realización de los tratamientos hidrotermales del sol de anatasa codopada.	49
 Figura 3.1. Difractogramas de la muestra de TiO ₂ sintetizada por sol-gel a 80°C dopada y sin dopar.	55
Figura 3.2. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopada y no dopada en comparación con una muestra de TiO ₂ comercial en fase anatasa.	57
Figura 3.3. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ , dopada y no dopada, con el recuadro que distingue la diferencia de absorción entre ambas muestras.	59
Figura 3.4. Gráficas de $((\alpha h\nu)^{1/2})$ vs energía de banda prohibida (hv) de las muestras de TiO ₂ dopada y sin dopar.	59
Figura 3.5. Micrografías MEB-EC de las muestras de TiO ₂ a) no dopada y b) dopada con Fe y Si.	60
Figura 3.6. Micrografías MET-AR de muestras de TiO ₂ dopadas con Fe y Si con tratamiento hidrotermal a a) 150°C y b) 200°C ambas por 15 h.	61
Figura 3.7. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 100°C.	63
Figura 3.8. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 150°C.	64
Figura 3.9. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 200°C.	64

Figura 3.10. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 100°C comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	65
Figura 3.11. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 150°C comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	66
Figura 3.12. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 200°C comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	67
Figura 3.13. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 100°C.	68
Figura 3.14. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 150°C.	69
Figura 3.15. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 200°C.	69
Figura 3.16. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 2 h.	71
Figura 3.17. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 5 h.	71
Figura 3.18. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 8 h.	72
Figura 3.19. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO ₂ a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 15 h.	73
Figura 3.20. Gráfica comparativa del tamaño de cristal contra tiempo a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal.	75
Figura 3.21. Gráfica comparativa del tamaño de cristal contra temperatura con un incremento en el tiempo.	76
Figura 3.22. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 2 h comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	77
Figura 3.23. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 5 h comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	78
Figura 3.24. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 8 h comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	79
Figura 3.25. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 15 h comparadas con una muestra comercial de TiO ₂ en fase anatasa.	79
Figura 3.26. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 2h.	80
Figura 3.27. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 5h.	81
Figura 3.28. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 8h.	82
Figura 3.29. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO ₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 15h.	82
Figura 3.30. Espectrogramas UV-Vis de todas las muestras de TiO ₂ , sin dopar y dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) y tiempos (2, 5, 8 y 15h).	84

Figura 3.31. Micrografías MEB-EC de las muestras de TiO_2 codopado Fe/Si con tratamiento hidrotermal a) 100-2, b) 100-15, c) 150-2, d) 150-15, e) 200-2 y f) 200-15.....	87
Figura 3.32. a) Micrografía de la muestra de TiO_2 a 100°C por 2 h, con mapeo químico elemental de b) Ti-O, c) Ti-O-Fe, d) Ti-O-Si y f) un espectro EDS de la muestra.	88
Figura 3.33. a) Micrografía de la muestra de TiO_2 a 200°C por 15 h, con mapeo químico elemental de b) Ti-O-Fe-Si, c) Ti-Si, d) Ti-Fe y f) un espectro EDS de la muestra.	88
Figura 3.34. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 con tiempos de tratamiento de 15 y 24 h, expuestas a 100, 150 y 200°C.....	92
Figura 3.35. Difractogramas de TiO_2 codopado con Fe/Si comparados con diferencia en tiempo a la misma temperatura.	92
Figura 3.36. a) Micrografía de MET-AR de la muestra de TiO_2 con tratamiento hidrotermal a 100°C por 24 h. b) Determinación del espaciamento interplanar junto con la transformada rápida de Fourier (TRF).	93
Figura 3.37. a) Micrografía de MET-AR de la muestra de TiO_2 con tratamiento hidrotermal a 200°C por 24 h. b) Determinación del espaciamento interplanar junto con la transformada rápida de Fourier (TRF).	94
Figura 3.38. Espectrogramas UV-Vis de las muestras dopadas de TiO_2 con tiempos de tratamiento de 15 y 24 h, expuestas a 100, 150 y 200°C.	95
Figura 3.39. Espectrogramas UV-Vis de las muestras dopadas de TiO_2 con tiempos de tratamiento de 15 y 24 h, expuestas a 200°C con sus respectivos tamaños de cristal, comparadas con la muestra codopada.	97

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Energías superficiales (J/m^2) de diferentes facetas de anatasa [21,30].....	11
Tabla 1.2. Área superficial y tamaño de las muestras de TiO_2 en función del agente peptizante [56].....	19
Tabla 1.3. Aumento del tamaño de partícula durante la calcinación de partículas de TiO_2 [61].	22
 Tabla 2.1. Diseño experimental para el tratamiento hidrotermal de la anatasa codopada.	49
 Tabla 3.1. Cálculos del parámetro de red para las muestras dopada y sin dopar de TiO_2	56
Tabla 3.2. Valores de área superficial específica para las muestras de TiO_2 dopada y no dopada. ...	62
Tabla 3.3. Tamaños de cristal de todas las muestras de TiO_2 , calculados por la fórmula de Scherrer.	74
Tabla 3.4. Valores de band gap de todas las muestras de TiO_2 , obtenidos a partir de las gráficas de absorción de UV-Vis.	85
Tabla 3.5. Valores de área superficial específica para las muestras representativas de TiO_2 dopadas con tratamiento hidrotermal y no dopada sin tratamiento.	90
Tabla 3.6. Resumen de las propiedades físicas de las muestras de TiO_2 , no dopada, dopadas y con tratamiento hidrotermal.	96

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1. Introducción

En los últimos años, se ha observado un amplio desarrollo en ciencia y tecnología, permitiendo una vida más fácil y cómoda para el ser humano. Sin embargo, los problemas de contaminación y el uso inmoderado de los recursos naturales, está ocasionando daños irreparables al planeta, por lo que las energías alternativas siguen siendo una opción para utilizarse con gran desempeño en comparación con las formas tradicionales de obtención de energía, que emiten dióxido de carbono (CO_2) y contribuyen al “efecto invernadero”.

Por esta razón, las energías alternativas (como son biomasa, energía eólica, hidroeléctrica, solar y geotérmica) pueden ayudar a disminuir los problemas actuales del cambio climático y el agotamiento de combustibles fósiles. Dentro de éstas, la energía solar es la que más se ha venido investigando, ya que ésta energía se considera como una fuente inagotable de energía y la principal ventaja es que se encuentra de manera gratuita y al alcance de todos [6].

Por otro lado, conocer cuales materiales son los más adecuados para aprovechar la energía solar, es una tarea de investigación de muchos años atrás. Se ha demostrado que los materiales semiconductores tienen numerosas aplicaciones prácticamente en cualquier campo de la ciencia. Con la rápida evolución de la tecnología, estos materiales principalmente se utilizan en dispositivos ópticos, optoelectrónicos o aquellos que sean capaces de generar electricidad de forma autónoma, como son las ya conocidas celdas solares.

Dentro de los materiales semiconductores con mayor potencial en el campo de la fotocatalisis, el dióxido de titanio (TiO_2), es el más prometedor principalmente por sus propiedades físicas, no toxicidad, estabilidad térmica; además de que es considerado también un fotocatalizador eficiente y amigable con el medio ambiente, ya que se utiliza ampliamente como pigmento base para la fabricación de muchos recubrimientos, pinturas, esmaltes y productos cosméticos. Sin olvidar que es muy usado también para la fotodegradación de contaminantes, y debido a sus buenas propiedades oxidativas, puede generar hidrógeno a partir de la separación del agua bajo luz ultravioleta (UV) [7].

Una de las características por las cuales se usa el TiO_2 , es por su actividad fotocatalítica al formar un par electrón-hueco (excitón) cuando se encuentra expuesto a radiación ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. Estos excitones son formados cuando un electrón de la banda de valencia (BV) pasa a la banda de conducción (BC) dejando un hueco, como se muestra en la Figura 1.1 [8]. La reacción típica de fotogeneración puede apreciarse en la siguiente ecuación:

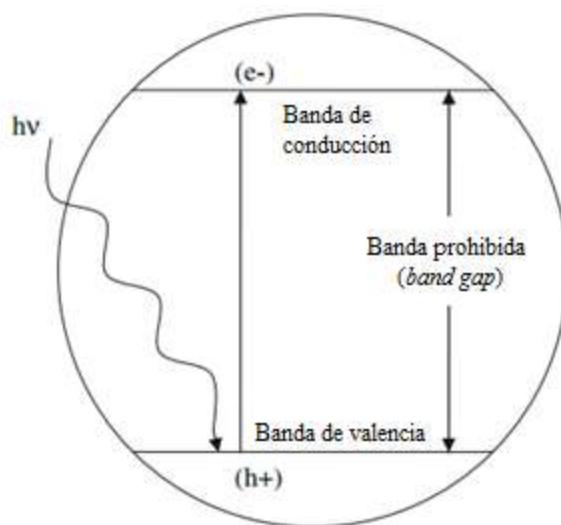


Figura 1.1. Esquematización de la fotogeneración de portadores de carga en un material semiconductor [8].

Donde, $h\nu$ es la energía del fotón, h^+ es el hueco en la banda de valencia y e^- es el electrón en la banda de conducción.

Esta generación de portadores de carga bajo luz UV, sigue siendo objeto de estudio. Sin embargo, una nueva tendencia en el estudio de la fotoactividad del TiO_2 , es la posibilidad de sensibilizar y mejorar las propiedades ópticas del material mediante la absorción de energía en el rango visible (400-700 nm). Esto puede lograrse por diferentes formas, una es por medio del dopaje del material con otros elementos, logrando disminuir sus propiedades electrónicas y, por lo tanto, alterando sus propiedades ópticas. Otra forma, es sensibilizando

con otros compuestos inorgánicos u orgánicos de colores que pueden mejorar la actividad óptica en la región de la luz visible.

Una tercera forma, es a través del acoplamiento de oscilaciones de los electrones en la banda de conducción de las superficies de nanopartículas metálicas, a las de la banda de conducción de las nanopartículas de TiO_2 , es decir, una formación de nanocompuestos metal- TiO_2 [9].

No obstante, la manera más sencilla de lograr la modificación electrónica y óptica de los materiales, es el dopaje, ya que las propiedades ópticas de cualquier material están fuertemente relacionadas con su estructura electrónica y su composición química (la naturaleza química de sus enlaces entre átomos). Específicamente en el sistema TiO_2 , el metal (titanio) o el no metal (oxígeno), pueden ser reemplazados con el fin de alterar la cantidad de portadores de cargas dentro de la red, y de manera ideal mantener la integridad de la estructura cristalina, resultando más sencilla la sustitución del catión Ti^{4+} con metales de transición, que el reemplazo del anión O^{2-} con otros aniones, debido a las diferencias en estados de carga y radios iónicos [9].

Otros factores que afectan el desempeño de las propiedades ópticas de un material, son el tamaño de partícula, el área superficial, la cristalinidad, entre otras. Cabe mencionar, que el poseer un tamaño de partícula pequeño es benéfico para modificar la composición química de un material, debido a la tolerancia de distorsión estructural, en comparación con un material de tamaño convencional [9]. De igual manera, esta variable afecta al área superficial, y por consiguiente se modifica su actividad, lo que indica que su superficie siempre está expuesta. Esto es porque los átomos en la superficie son diferentes al no poseer a otros átomos cerca de ellos para estar completos, en comparación con los átomos que se encuentran en el interior. Consecuentemente, la cristalinidad es de primordial importancia para el control de las propiedades de un material, ya que dependen de cómo se encuentren distribuidos sus átomos, por ejemplo, hablando de materiales semiconductores, el acomodo de los átomos definirá la configuración de bandas de energía, la distancia de su banda prohibida (band gap), la concentración de portadores de carga (electrones y huecos), la movilidad de dichos portadores, la conductividad y/o resistividad, etc.

En el presente trabajo, se sintetizó TiO_2 en fase anatasa nanocristalina codopada con hierro y silicio mediante la técnica de síntesis sol-gel, con el fin de disminuir el band gap del material a tal grado de que permita absorber una mayor cantidad de energía del espectro electromagnético, en comparación con la anatasa pura. Así mismo, se aplicó una serie de tratamientos hidrotermales de baja temperatura al sol obtenido de la síntesis para evaluar el comportamiento estructural de las nanopartículas de TiO_2 en función del tiempo y la temperatura.

Todas las muestras obtenidas después de la síntesis y los tratamientos hidrotermales, fueron caracterizadas por difracción de rayos X y espectroscopía Raman para comprobar la presencia de la fase anatasa del TiO_2 , así como también para verificar que no existan otras fases indeseables. De la misma forma se caracterizó mediante microscopía electrónica para observar la morfología y tamaño de partícula. Finalmente se utilizó la técnica de espectroscopia UV-Vis para obtener la respuesta de absorción y realizar los cálculos del band gap correspondientes.

1.1. Materiales semiconductores

Un material semiconductor es una sustancia sólida o líquida, generalmente sólida que, en condiciones específicas, puede ser un material adecuado para conducir electricidad o bien, para aislarla. A partir de la Teoría de Bandas de sólidos, es posible describir de mejor manera el comportamiento de los materiales semiconductores. En la Figura 1.2 [10], se puede observar como diferenciar un material conductor, de un semiconductor y un aislante, dependiendo del posicionamiento de sus bandas de valencia y de conducción.

En el primer caso, puede apreciarse que existe un traslape de bandas de valencia y conducción, por lo tanto, no existe un valor de band gap y los electrones pueden fluir fácilmente entre bandas permitiendo un flujo continuo de electrones, lo que corresponde a un comportamiento típico de un metal. En el segundo caso, se encuentra la separación de dichas bandas ocasionando que el flujo de electrones sea muy poco u ocurra solo bajo ciertas condiciones. A temperatura ambiente, algunos electrones de la banda de valencia pueden cruzar este band gap y llegar a la banda de conducción, permitiendo moverse a través de ella.

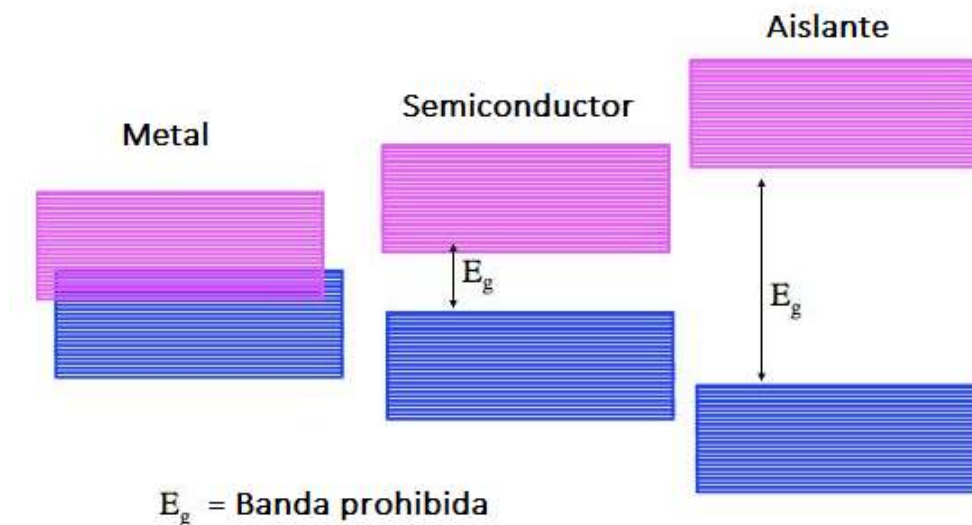


Figura 1.2. Diferencia entre las bandas de energía de los metales, semiconductores y aislantes [10].

Con el incremento de temperatura, es posible mejorar la conducción tanto de los semiconductores como de los aislantes, caso contrario con los metales (Figura 1.3) [11]. Sin embargo, en el tercer caso la separación de ambas bandas es muy grande y no permite transportar electrones a la banda de conducción aún con incremento de temperatura. Por lo tanto, presenta mayor resistencia que un material semiconductor y no conduce electrones debido a la ausencia de éstos en la banda de conducción. El valor del band gap para materiales semiconductores comúnmente es menor de 3 eV, mientras que para materiales aislantes es mayor de 3 eV y hasta 5 eV.

Para poder diferenciar a los materiales semiconductores, pueden ser clasificados como *semiconductores elementales*, tales como el carbono, silicio y germanio, de los cuales, el silicio es el semiconductor elemental más conocido y ampliamente usado, debido a que es el segundo elemento más abundante en la Tierra después del oxígeno. Sin embargo, raramente se encuentra de manera pura, ya que se puede encontrar abundantemente distribuido en polvos y arenas que se componen de silicatos (dióxido de silicio) [12]. Además, en forma de óxido es muy estable, puede doparse fácilmente con otros elementos y es ópticamente activo en el rango visible del espectro electromagnético.

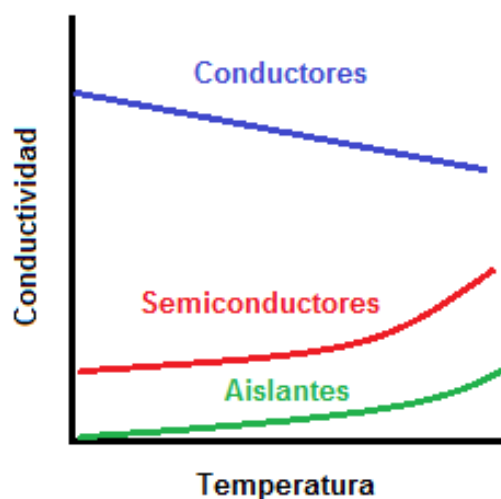


Figura 1.3. Comportamiento de la conductividad en materiales conductores, semiconductores y aislantes en función de la temperatura [11].

Los llamados *semiconductores compuestos*, pueden ser clasificados a su vez en binarios, ternarios y cuaternarios, y no es más que una mezcla de elementos de la tabla periódica que conforman los grupos o familias que van desde el tercer grupo (III) al sexto (VI). Dependiendo de la combinación de elementos que se obtenga, pueden generarse diferentes tipos de semiconductores con diferentes propiedades cada uno como, por ejemplo, el valor del ancho de su band gap, la cantidad de portadores de carga y su movilidad, así como también numerosas propiedades físicas y químicas.

1.1.1. Dopaje: semiconductores intrínsecos y extrínsecos

De manera ideal, un semiconductor elemental debe de estar constituido únicamente de un mismo elemento en su estructura cristalina. Sin embargo, en la práctica no es así, siempre se encontrarán átomos de otros elementos en la estructura del semiconductor a la hora de elaborarlo. A estos elementos se les llama *impurezas*, y cuando se encuentran de manera insignificante en el semiconductor se denomina como *semiconductor intrínseco*. No obstante, en la vida cotidiana un semiconductor intrínseco no posee buena conductividad eléctrica a temperatura ambiente, sería necesaria una mayor temperatura.

Por lo tanto, para mejorar las propiedades de conducción de un semiconductor intrínseco, es necesario incrementar la cantidad de impurezas dentro de su estructura. A esta acción se le conoce como *dopaje*. Utilizando una mínima cantidad de impurezas, de unas cuantas partes por millón (ppm), se logra mejorar significativamente la conductividad de un semiconductor. La adición de agentes dopantes se realiza en base al tamaño del átomo de la red principal para no distorsionarla. De esta manera, se asegura que el átomo dopante sustituya a uno de la red principal y no altere la constitución original de la red.

Al introducir átomos con diferentes valencias, se origina un semiconductor con diferente cantidad de *portadores de carga* (electrones y huecos) llamados *semiconductores extrínsecos*, y pueden ser de dos tipos dependiendo de la diferencia en concentración de dichos portadores de carga.

A los semiconductores que contienen mayor número de electrones libres dentro de la red se les denomina semiconductores *tipo-n* (mayor número de átomos donadores) y a los que contienen mayor número de huecos libres se les designa como semiconductores *tipo-p* (mayor número de átomos aceptores). En la Figura 1.4 [13], se presentan los diferentes tipos de semiconductores que pueden obtenerse en función de la cantidad de portadores de carga.

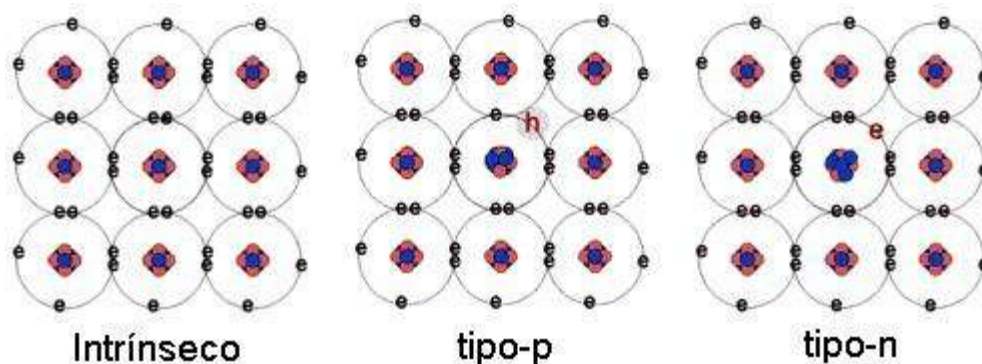


Figura 1.4. Diferencia entre un semiconductor intrínseco (izquierda) y un extrínseco (en medio y derecha). Dependiendo de la cantidad de portadores de carga, el semiconductor extrínseco se divide en tipo-p y tipo-n [13].

Generalmente, en dispositivos semiconductores se realiza la unión de ambos tipos de semiconductores extrínsecos, tipo-p y tipo-n para desempeñar un comportamiento electrónico adecuado. Las celdas solares base silicio, trabajan con este tipo de uniones y son

el tipo de celdas que se sigue utilizando a pesar de su elevado costo de fabricación, en comparación con las demás celdas solares. Sin embargo, con los avances tecnológicos y el incremento en fabricación y demanda de estos dispositivos, los costos se han disminuido constantemente desde la fabricación de las primeras celdas solares [14].

1.2. Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 , también llamado titania, fue descubierto por el químico alemán Heinrich Klaproth en el mineral de rutilo en 1791. Sin embargo, antes que él pero en el mismo año, un mineralogista inglés, William Gregor, toma el crédito de descubrirlo en otro mineral llamado ilmenita (FeTiO_3) [15]. Posteriormente, el TiO_2 comenzó a ser estudiado de manera más profunda después de que Fujishima y Honda [16] descubrieran el fenómeno fotocatalítico de la separación del agua con un electrodo de TiO_2 bajo luz ultravioleta en 1972. Desde entonces, se ha continuado desarrollando e investigando a este material, resultando que puede aplicarse en una diversidad de campos, como el fotovoltaico y fotocátalisis, principalmente.

1.2.1. Estructuras cristalinas del TiO_2

Éste material presenta muchas formas cristalinas, sin embargo, son tres formas cristalinas las que se presentan de manera natural en la corteza terrestre; anatasa, rutilo y brookita, siendo más abundantes las dos primeras, además de ser las más estudiadas y con gran variedad de aplicaciones por su facilidad de síntesis. En la Figura 1.5 [17], se pueden apreciar las estructuras cristalinas del TiO_2 . A pesar de que presentan estructuras similares, con cadenas de TiO_6 , donde cada átomo de (Ti^{4+}) se encuentra rodeado de seis átomos de (O^{2-}) formando octaedros, estas se diferencian una de otra por la distorsión de cada octaedro y por el acomodo de sus celdas unitarias, siendo la anatasa la que presenta mayor distorsión y contiene mayor número de átomos por celda unitaria (seis para el rutilo y doce para la anatasa).

El rutilo y la anatasa presentan estructuras tetragonales, la diferencia entre ambas es que los ejes verticales de la estructura de la anatasa son más largos y sus octaedros se conectan principalmente por sus vértices, mientras en los octaedros del rutilo se unen por sus aristas.

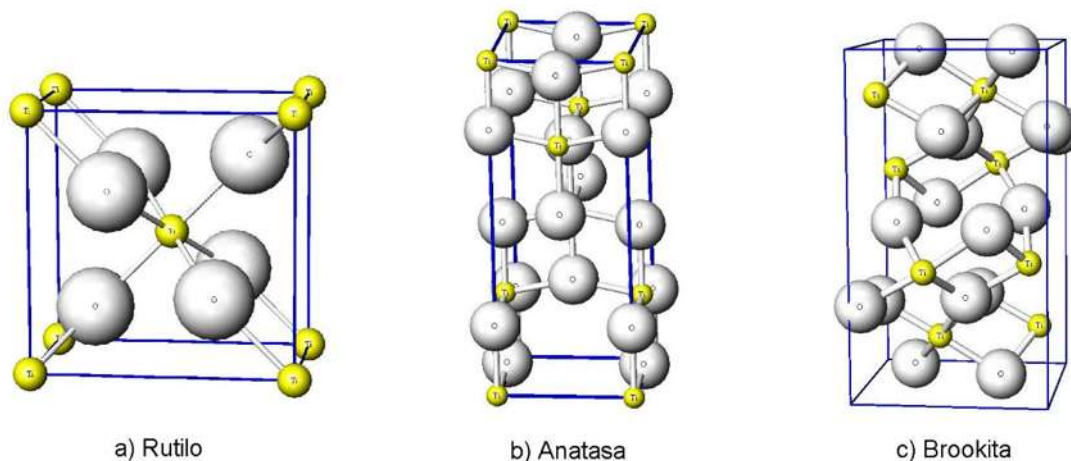


Figura 1.5. Estructuras cristalinas del TiO_2 . a) Forma rutilo. b) Forma anatasa. c) Forma brookita [17].

En la Figura 1.6, puede apreciarse de mejor manera el arreglo octaédrico de ambas estructuras en forma tridimensional. Por parte de la brookita, se encuentran conexiones por vértice y por arista en su estructura octaédrica, sin embargo, ésta cristaliza en una estructura ortorrómbica [18].

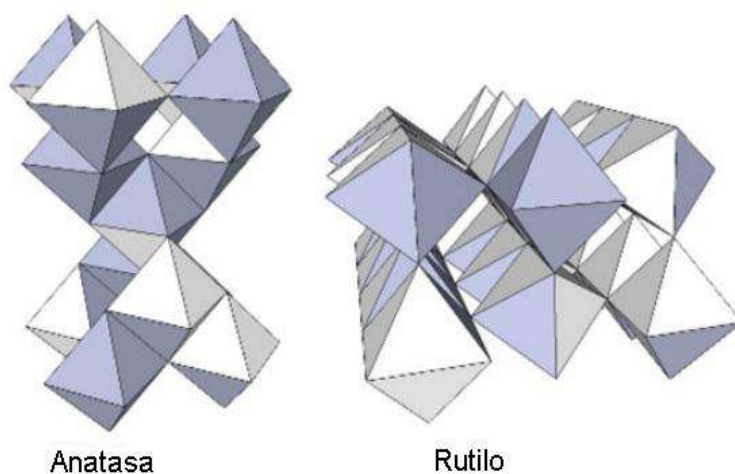


Figura 1.6. Representación tridimensional del arreglo octaédrico TiO_6 en la anatasa (izquierda) y el rutilo (derecha) [8].

1.2.2. Estabilidad termodinámica

Generalmente, la fase cristalina preferencial en la que se forma el TiO_2 es la anatasa, que visto desde una perspectiva termodinámica, se debe a que la energía libre de Gibbs de la anatasa es menor que la del rutilo, es decir, la elevada energía libre superficial de los cristales del rutilo favorece la cristalización de la anatasa. La generación de fases del TiO_2 depende principalmente de los parámetros de síntesis, hablando de condiciones atmosféricas, el tiempo y la temperatura son los factores primordiales.

La temperatura de transformación de anatasa a rutilo sigue siendo un tema de estudio ya que existe un rango en el que esta transformación se lleva a cabo y se presenta entre 400° y 600°C o superior, dependiendo de las materias primas utilizadas, tipo de síntesis y los métodos de procesamiento [4].

Se ha comprobado que la temperatura de transformación de anatasa a rutilo disminuye con el incremento en la presión (por ejemplo, el uso de un tratamiento hidrotermal), que el rutilo es más denso y por lo tanto, en volumen es más estable que la anatasa [19]. Pese a esto, estudios recientes han demostrado que la anatasa es más estable que el rutilo a temperaturas muy bajas [20,21], y cuando hablamos de materiales nanométricos, el rutilo deja de ser una fase estable cuando el tamaño de partícula es menor de 14 nm [22–26]. De esta forma nos damos cuenta que las propiedades de un material influyen enormemente dependiendo de la dimensión de que se hable.

1.3. Relación nanoestructura-propiedades ópticas

Las propiedades, ya sea físicas o químicas de un material, pueden modificarse cuando se varía el tamaño o la forma del material, por ejemplo, formas esféricas, cubicas, cilíndricas u otro tipo de geometría. Este cambio de propiedades se debe a que en un nivel de escala mucho menor (generalmente el nivel nanométrico, $1 \times 10^{-9}\text{m}$) se generan nuevos fenómenos físicos que se relacionan con efectos cuánticos.

Dentro de las propiedades de los nanomateriales, el movimiento de electrones y huecos en los semiconductores, se rige principalmente por el confinamiento cuántico, y los fotones son afectados en gran medida por el tamaño y las dimensiones de los materiales. Otras propiedades como el área superficial específica y la relación superficie-volumen, incrementan dramáticamente cuando el tamaño del material disminuye [27,28].

1.3.1. Propiedades de las nanoestructuras de anatasa

Un área superficial elevada y un tamaño de partícula pequeño son aspectos benéficos que se buscan en un dispositivo fabricado con nanopartículas de TiO_2 , ya que la mayoría de las reacciones o interacciones de los fotones y electrones se dan en la superficie o en las interfases del material [4]. En la literatura se han obtenido materiales con áreas superficiales en el rango de 1 a 400 m^2/g usando métodos simples de síntesis, como la síntesis sol-gel, síntesis de emulsión, tratamientos solvotermales e hidrotérmales, deposición química de vapor, etc. Además del área superficial, existen otros factores que influyen en las propiedades y el desempeño de un material como la distribución de poros en el material, cristalinidad, tamaño de partícula, entre otros.

Generalmente, ambas fases del TiO_2 , anatasa y rutilo, se utilizan para propiedades fotocatalíticas, sin embargo, estudios realizados indican que la anatasa presenta mayor fotoactividad y por lo tanto, es la fase que más se utiliza y se estudia [29], debido a su estabilidad en la faceta (101), que se encuentra en mayor proporción en comparación con sus demás facetas como (100), (001), (103) y (110) a pesar de que éstas son más energéticas. En la Tabla 1.1 [21,30], se observa de manera clara, como la faceta (101) es la menos energética que las demás mostrando los valores de energía superficial del cristal de anatasa.

Tabla 1.1. Energías superficiales (J/m^2) de diferentes facetas de anatasa [21,30].

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

Como ya se había mencionado anteriormente, la estructura de la anatasa es de forma bipiramidal tetragonal truncada, y como se observa en la Figura 1.7 [31], el cristal de anatasa efectivamente presenta ocho facetas expuestas de baja energía (101) y dos de alta energía (001).

Pese a esto, en la síntesis de TiO_2 se ha comprobado que es posible obtener nanoestructuras con facetas diferentes a las habituales, dependiendo del método de síntesis, de los precursores usados y de aditivos [9].

Sin embargo, las facetas de alta energía se encuentran en pequeños porcentajes en muchas de las nanoestructuras que se sintetizan por los métodos mencionados anteriormente. Por esta razón, para lograr obtener facetas de alta energía en mayor cantidad, se modifica la superficie de las nanopartículas durante el proceso de síntesis mediante la adición de aditivos que se absorben en la superficie y así cambiar la estabilidad de las facetas del cristal [9].

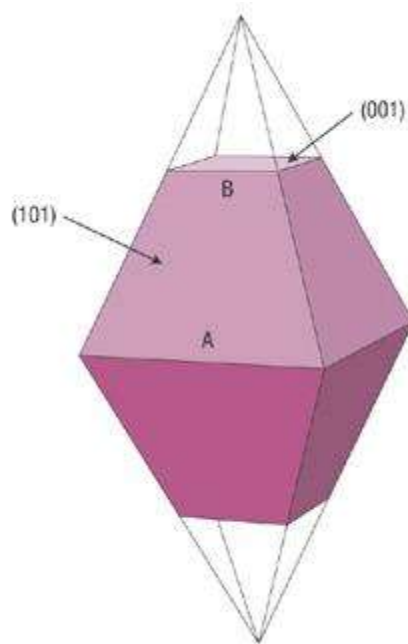


Figura 1.7. Cristal de anatasa de forma bipiramidal tetragonal truncada, mostrando las facetas (001) y (101), donde A y B definen la relación de aspecto [31].

Un ejemplo común, es el uso del flúor (F-F) como estabilizador de facetas de alta energía en la anatasa, ya que por ser un compuesto químico que presenta una energía de enlace menor (158.8 kJ/mol) que con el titanio (569.0 kJ/mol), es posible conseguir un mayor porcentaje de facetas (001) por disminuir la energía superficial de las demás facetas, a través de síntesis hidrotermal logrando hasta un 47% [32].

No obstante, con otros métodos, se han logrado conseguir un 64% de facetas (001) usando síntesis solvothermal con una mezcla de 2-propanol y HF solvothermal [33] y hasta de 80% mediante síntesis hidrotermal asistida con microondas por parte de Zhang et al. [34], teniendo como ventajas reducción de tiempo de síntesis y materiales muy bien cristalizados.

A pesar de conseguir estructuras con facetas de alta energía, esto puede repercutir en el tamaño final del material y por lo tanto en el área superficial, resultando en menor superficie con que interaccione la energía.

1.3.2. Clasificación de nanoestructuras

Como ya se ha mencionado anteriormente, el tamaño y la forma del material son aspectos fundamentales para su desempeño, mientras más pequeño sea diferentes propiedades adquiere. Por otro lado, es importante identificar las dimensiones del material para reconocerlo como un material nanométrico, en donde al menos una de sus dimensiones se encuentra en la escala de 1 a 100 nm. La característica más significativa de los nanomateriales radica en que poseen una alta fracción de átomos en su superficie, lo que hace que éstos se comporten de diferente manera a los que están dentro del material afectando sus propiedades eléctricas, térmicas, ópticas, etc.

Dicha clasificación se describe en cuanto a la forma y tamaño en estructuras de cero dimensiones (0-D), una dimensión (1-D), dos dimensiones (2-D) y tres dimensiones (3-D) [35]. Como su nombre lo indica, el número nos dice cuántas dimensiones del material son las que se encuentran en el rango nanométrico, por ejemplo, en el caso de 0-D, todas sus dimensiones son nanométricas en cualquier dirección, es decir un punto, conocido comúnmente como punto cuántico.

Se ha demostrado que la fabricación de puntos cuánticos de TiO_2 , en particular de fase anatasa, son importantes porque demuestran más capacidad para almacenar energía, así como eficiencia de conversión, comparado con materiales que no son nanométricos [36,37].

En el caso de los materiales 1-D, dos de sus dimensiones son nanométricas y la restante es más grande; un ejemplo de ésta categoría son los nanotubos, nanoalambres y nanobarras, con propiedades únicas provenientes de su baja dimensión, por ejemplo, promover el autoensamble ordenado de nanotubos con gran área superficial, puede generar una elevada actividad electrofotocatalítica [38]. En cuanto a los materiales 2-D, una de sus dimensiones es la que se encuentra en el rango nanométrico, es decir, las películas u hojas muy delgadas, donde su espesor generalmente es alrededor de 1 nm y sus demás dimensiones son micrométricas [39]. Un caso en particular, es el de Leng et al. [40] que obtuvieron agregados de nanohojas de anatasa de 20 a 50 nm de espesor con 200 nm de longitud por un proceso de exfoliación y determinaron que estas estructuras tenían mayor eficiencia como ánodos que los nanotubos o las nanopartículas del mismo material. Finalmente, los materiales 3-D, serían estructuras micro o nanoporosas o materiales nanoestructurados, es decir, un arreglo tridimensional formado por nanomateriales. Éste último, posee una gran área superficial y propiedades sobresalientes comparadas con materiales de mayor dimensión, porque también demuestran el efecto del tamaño cuántico dependiendo crucialmente de la morfología, como ya se ha hablado anteriormente. Al mencionar una estructura de TiO_2 que presente un arreglo ordenado y con espaciamientos del tamaño de la longitud de onda de la luz visible, puede ser un material utilizado como material fotónico porque presenta un índice de refracción grande, un band gap amplio y se comporta de manera transparente en la región de la luz visible [41,42], además de otras propiedades optoelectrónicas como, la transformación de energía solar en energía eléctrica, una difusión de electrones elevada y poca recombinación electrón-hueco [43].

Cabe mencionar que un aspecto fundamental dentro de ésta clasificación de nanoestructuras, es la relación entre el tamaño del material y su band gap, ya que mientras más pequeño es el tamaño, la distribución de las bandas de energía del material es diferente. En un material en bulto, las bandas de energía están formadas por la unión de un grupo de niveles de energía adyacentes de numerosos átomos o moléculas.

Cuando el tamaño se hace cada vez más fino, cada partícula del material se conforma de un número finito de átomos, el traslape de bandas decrece y el ancho se hace más estrecho. En un caso extremo, cuando se tiene un átomo simple (o molécula) se tendría un nivel de energía muy específico representado con líneas, como se muestra en la Figura 1.8 [44]. De manera simple se observa como el band gap incrementa conforme se disminuye el tamaño (inversamente proporcional), lo cual explica porque las nanopartículas presentan un band gap más amplio que el material en bulto.

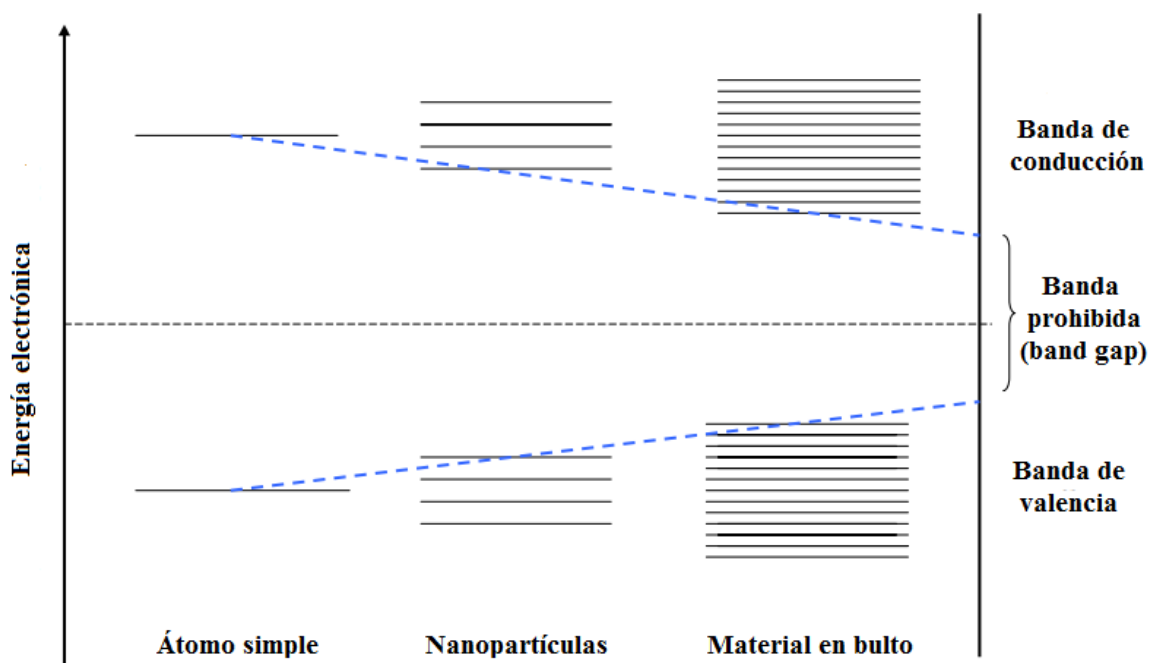


Figura 1.8. Cambio de band gap en distintos tipos de material [44].

El band gap es una región prohibida para los electrones, por lo tanto, mientras más grande sea dicha región prohibida habrá más restricción en el movimiento de éstos, es decir, que las nanopartículas presentan una conductividad eléctrica baja e incluso se genera un cambio en el espectro de absorción, hacia una longitud de onda menor como la región del azul (500-400 nm) o la región UV (400-10 nm). Sin embargo, este comportamiento puede ser alterado mediante el dopaje con otros elementos modificando el tamaño del band gap y permitiendo la absorción en otra región (como de la UV al visible) manteniendo tamaños nanométricos del material.

1.4 Síntesis química de TiO_2

En las últimas décadas, la investigación en nanociencia y nanotecnología ha incrementado rápidamente, ya que como se mencionó anteriormente, cuando el tamaño de los materiales alcanza un nivel nanométrico presentan nuevas propiedades físicas, químicas, ópticas, eléctricas, etc. La síntesis química en solución, es uno de los métodos más eficientes, económicos y sencillos para obtener nanoestructuras de TiO_2 con propiedades físicas y químicas únicas. En la literatura existe una infinidad de métodos de preparación de nanopartículas de TiO_2 , como precipitación química, sol-gel, hidrotermal, microondas, entre otros. Sin embargo, para que el TiO_2 cristalice se requiere generalmente calcinarlo a temperatura elevada, lo que puede provocar una transformación de fase, incremento en el tamaño de partícula y pérdida de área superficial [45,46]. Por esta razón, es importante tener un control sobre la morfología y el tamaño de las nanopartículas formadas. Recientemente se han presentado experimentos donde utilizan baja temperatura de síntesis en solución para obtener titania nanocristalina, de elevada área superficial y con un control en la forma del producto obtenido [47]. Por ejemplo, Sugimoto et al. [48] obtuvieron partículas de anatasa uniformes con diferentes morfologías por medio de la transformación del gel de hidróxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) por medio de un tratamiento hidrotermal a 140°C por 3 días, usando aditivos para controlar la forma de éstas. Otro ejemplo similar es el de Kasuga et al. [49], en el que combina TiO_2 con una solución acuosa de NaOH y la mezcla resultante se coloca en una autoclave a temperaturas entre 100° y 200°C aproximadamente.

1.4.1. Síntesis sol-gel

A pesar de la gran diversidad de métodos de síntesis, el proceso sol-gel sigue siendo el más usado por ser un método versátil para producir materiales cerámicos. El proceso ocurre mediante la obtención de una suspensión coloidal (sol) por medio de la hidrólisis y reacciones de polimerización del material precursor. Posteriormente, tanto la completa polimerización del precursor como el consumo total del solvente, conllevan a una transición del sol a la formación de un gel [50].

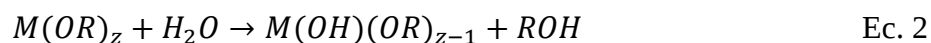
Este proceso permite obtener productos como polvos, fibras, recubrimientos, monolitos, estructuras porosas, entre otros. Por otro lado, las principales ventajas de éste método son la obtención de materiales de alta pureza con homogeneidad química, la facilidad de incorporación de otros elementos en el proceso de síntesis (dopaje) y la utilización de temperaturas más bajas que un proceso de obtención de cerámicos convencional.

Particularmente, esta investigación está centrada en la obtención de nanopartículas de titania fase anatasa, junto con la adición de elementos (tales como Fe y Si) que permitan disminuir el band gap del material. Además de realizar la síntesis a una temperatura baja en comparación con la obtención de TiO_2 de forma convencional, se utilizará de igual forma un tratamiento hidrotérmal adicional que permita obtener la cristalización adecuada de las nanopartículas, sin comprometer el incremento en el tamaño de partícula y una transformación de fase indeseable.

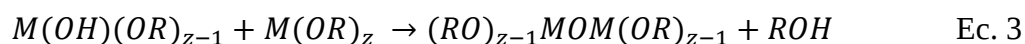
1.4.1.1. Particularidades de la síntesis sol-gel

En el método sol-gel, generalmente se utilizan como precursores los alcóxidos metálicos (M(OR)_z) que resultan de la reacción entre un metal (M) y un alcohol (ROH). También pueden usarse sales del metal deseado, sin embargo, habitualmente los alcóxidos son más utilizados para formar óxidos metálicos, mediante las reacciones de hidrólisis y condensación. Con respecto a los alcóxidos de titanio, además de que se hidrolizan de manera rápida, también presentan una reacción exotérmica. Por esta razón, resulta un tanto difícil de controlar al momento de realizar la síntesis, con lo cual se pueden generar muchas variaciones en el proceso de preparación y puede llevar a la obtención de productos muy diferentes [51,52].

El proceso sol-gel consta de varias etapas, primeramente se lleva a cabo la hidrólisis del alcóxido metálico en la que los grupos alcoxi (OR) son reemplazados por los grupos hidroxilo (OH) [51], de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción de hidrólisis es afectada por diversos factores tales como: tipo del solvente, concentración de cada especie química, la relación molar de agua a alcóxido y la temperatura. Posteriormente, el producto $M(OH)(OR)_{z-1}$, continúa reaccionando hasta formar monómeros, que son moléculas de pequeñas masas moleculares:



En la siguiente etapa se forma el gel, como los monómeros son inestables, siguen reaccionando hasta formar macromoléculas llamadas polímeros. Finalmente, el gel se seca y se calcina para obtener el correspondiente óxido [53].

Como se mencionó, es muy importante el control en la cinética de hidrólisis a través de la relación agua/alcóxido, ya que en esta etapa se afecta la nanoestructura del TiO_2 . De manera más específica, el tamaño del precipitado que se forma es controlado por la relación apropiada de agua a utilizar. Así, para lograr obtener un material fino (agregados esféricos y monodispersos), una relación de agua a alcóxido metálico grande conducirá a obtener nanopartículas por el hecho de que el producto formado bajo estas condiciones presenta dimensiones próximas a las de un núcleo [54,55]. Es decir, como la concentración del alcóxido es pequeña, la distancia de difusión en el centro del líquido es muy grande y provoca que se limite su crecimiento. Por otro lado, utilizar grandes cantidades de precursor (una relación de agua a alcóxido metálico menor) provoca una reacción de hidrólisis alta propiciando una inmediata precipitación de agregados color blanco con mayor tamaño, ya que se favorece la difusión entre las partículas formadas y existe menor número de núcleos generados.

Una característica importante dentro del proceso sol-gel, es la separación de los agregados que se forman al cual se le nombra *peptización*, en otras palabras, es un proceso de redispersión de una sustancia precipitada. Generalmente puede darse a temperaturas mayores a 50°C en presencia de ácidos o álcalis, separando a los precipitados en pequeños agregados y partículas primarias ($< 100 \text{ nm}$) [56], donde también puede apreciarse que dichas partículas cristalizan [57].

No obstante, durante dicha peptización es posible que algunas partículas permanezcan amorfas debido a que la hidrólisis no termina de reaccionar con los alcóxidos [58].

Un factor a considerar dentro de la peptización, es el valor del pH de la solución, debido a que al usar un ácido o una base para poder separar el precipitado también se modifica la estabilidad electrostática de las partículas. Por lo tanto, para poder estabilizarlas, se realiza con valores de pH que se encuentren lejos del punto isoelectrico, en este caso, para nanopartículas de titania el valor se encuentra entre 6.5 y 7 [45]. En caso contrario, donde el valor de pH se encuentre cerca del punto isoelectrico no ocurriría la dispersión del precipitado.

En el caso de Hore et al. [56] obtuvieron anatasa a partir 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 valores de área superficial mayores usando ácido nítrico, ácido acético o hidróxido de tetrametilamonio a una temperatura de 80°C. Posteriormente realizaron un tratamiento hidrotermal con rango de temperaturas de 180°-230°C y obtuvieron nanopartículas de anatasa con tamaños entre 15-40 nm y áreas superficiales entre 39-145 m²/g. Finalmente, los polvos peptizados con una mezcla de ácido nítrico y ácido acético presentaron valores más bajos de tamaño y elevada área superficial (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Área superficial y tamaño de las muestras de TiO₂ en función del agente peptizante [56].

Muestra	A_{BET} (m²/g)	d_{BET} (nm)	d_{TEM} (nm)
<i>Película TiO₂ – Ácido acético/ácido nítrico</i>	145	11	15
<i>Película TiO₂ – 0.1 M ácido nítrico</i>	93	17	15
<i>Película TiO₂ – 0.2 M hidróxido tetrametilamonio</i>	66	24	25
<i>Película TiO₂ – 0.1 M hidróxido tetrametilamonio</i>	39	40	40

Pusit Pookmanee et al. [59] obtuvieron anatasa por el método sol-gel controlando el pH en los valores de 2 a 6 seguido de una calcinación a 400°C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

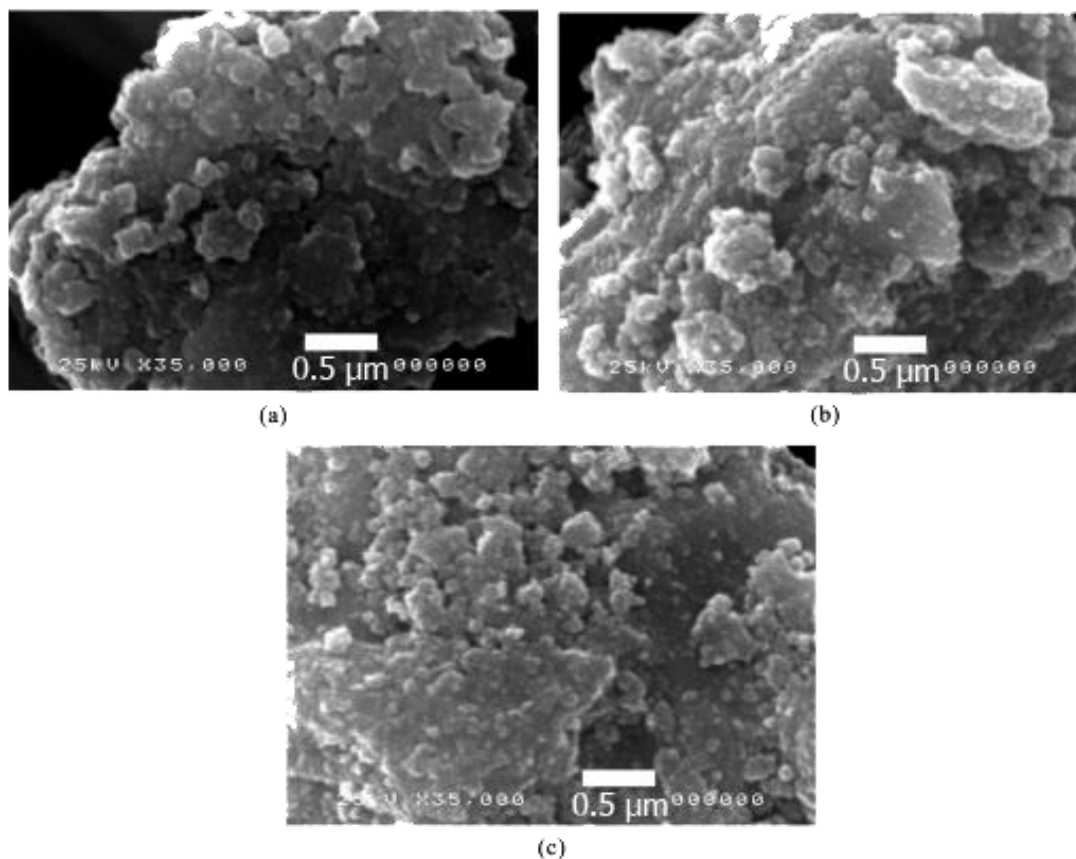


Figura 1.9. Resultados de MEB de polvo de anatasa calcinados a 400°C por 2 h a un pH de a) 2, b) 4 y c) 6 [59].

A una temperatura de calcinación de 800°C durante 2 horas con la misma velocidad de calentamiento, obtuvieron el desarrollo de ambas fases, rutilo y anatasa a pH de 2 y 4. Concluyeron que, al incrementarse el pH también incrementa el tamaño de las partículas, debido a que crece el grado de aglomeración y resultan formas irregulares con tamaños entre 0.1-0.5 μm (Figura 1.9). Además de demostrar que usando temperaturas de calcinación elevadas se corre el riesgo de transformación de fase.

Generalmente, el producto obtenido después de las reacciones de hidrolisis y condensación es amorfo, por lo que se requiere de un tratamiento térmico a temperaturas mayores a 400°C

para cristalizar el TiO_2 , sin embargo, este calentamiento provoca el crecimiento de grano y la reducción de área superficial.

Yasser et al. [60] obtuvieron TiO_2 por el método sol-gel, y realizaron un estudio comparativo sobre la variación de cantidad de acetil acetona (AcacH) como agente acomplejante para retardar el proceso de hidrolisis y modificar la morfología del precipitado. Ellos demuestran como a 450°C de calcinación ya presentan la fase anatasa bien cristalizada usando o no AcacH, no obstante, por debajo de esta temperatura (350°C) el material aún permanece amorfo.

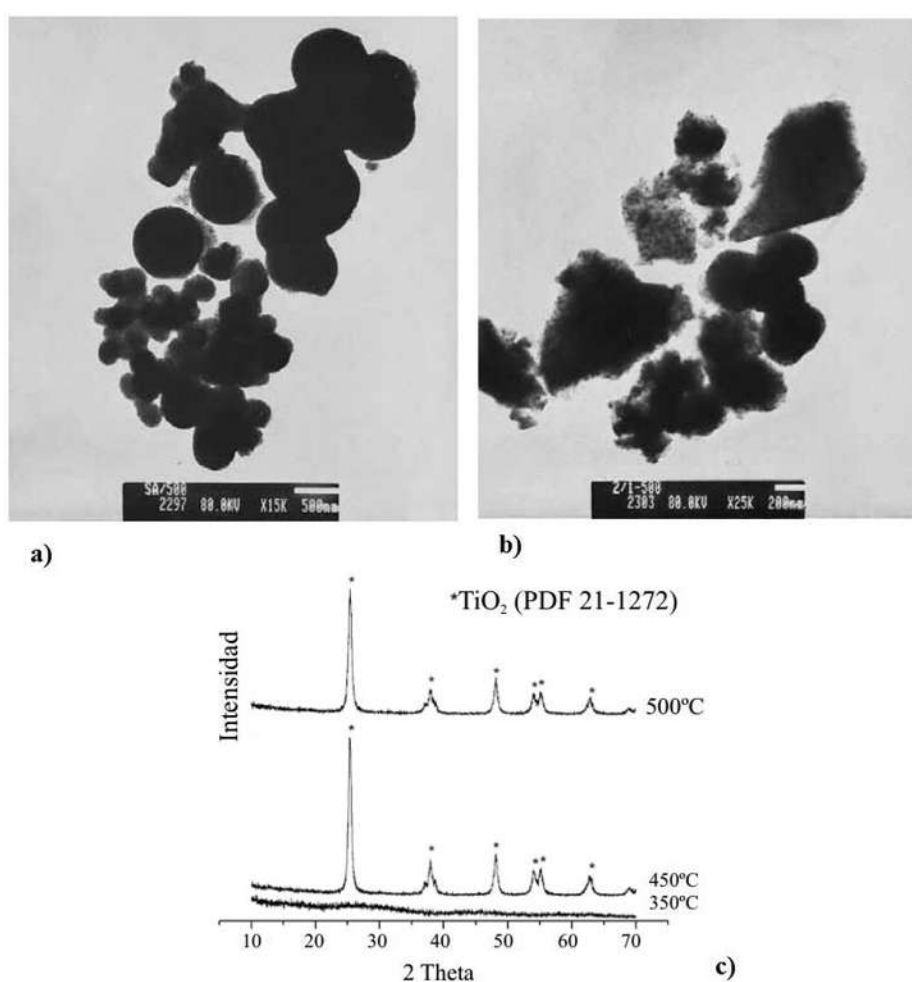


Figura 1.10. a) Micrografías de MET de TiO_2 tratadas a 500°C : a) Sin AcacH y b) con AcacH ($\text{Ti}/\text{AcacH}=2:1$); c) Resultados de DRX de TiO_2 con surfactante acetil acetona (AcacH) en una relación 2:1 (Ti/AcacH) tratadas a 350 , 450 y 500°C por 2 h [60].

Comprueban que con el uso de AcacH se puede obtener nanopartículas de 20 nm o menores, pero con grandes aglomeraciones por no tener un control en el pH. Por otro lado, al no usar acomplejante obtienen partículas de mayor tamaño (≥ 500 nm) con formas irregulares provenientes de las reacciones de hidrólisis y condensación (Figura 1.10).

Li et al. [61] 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 y etanol como solvente a temperaturas bajas de síntesis. Pese a esto, el área superficial grande que obtuvieron ($248 \text{ m}^2/\text{g}$) 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 1.3).

Tabla 1.3. Aumento del tamaño de partícula durante la calcinación de partículas de TiO_2 [61].

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

*Tamaño de la partícula

† Área superficial específica BET.

Como se observa en la Tabla 1.3, el uso de alta temperatura es muy perjudicial al área superficial. Sin embargo, una alternativa para obtener nanopartículas con un control de crecimiento de partícula a temperaturas elevadas es mediante fases secundarias que eviten la movilidad de los límites de grano [62]. Como el caso de Wu et al. [63] que lograron retener el tamaño de partícula a elevadas temperaturas en nanocristales de SnO_2 , TiO_2 y ZrO_2 mediante la modificación de la superficie de los óxidos metálicos reemplazando el grupo hidroxilo superficial por grupos metilsililo. Estos grupos sustituyentes cuando se descomponen en aire a temperaturas mayores a 350°C forman SiO_2 , que evita la movilidad de los límites de grano y por lo tanto no permite el crecimiento de la partícula.

Por otro lado, los métodos de síntesis de baja temperatura siguen siendo los más prometedores para obtener nanomateriales, como el utilizado por Muñiz et al. [64], que demuestran por medio del método sol-gel y utilizando ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) a un pH ácido, se logra obtener la fase anatasa estabilizada a bajas temperaturas de calcinación, así

como tamaños nanométricos, en comparación con los autores anteriores que utilizaban temperaturas elevadas para lograr la cristalinidad del TiO_2 .

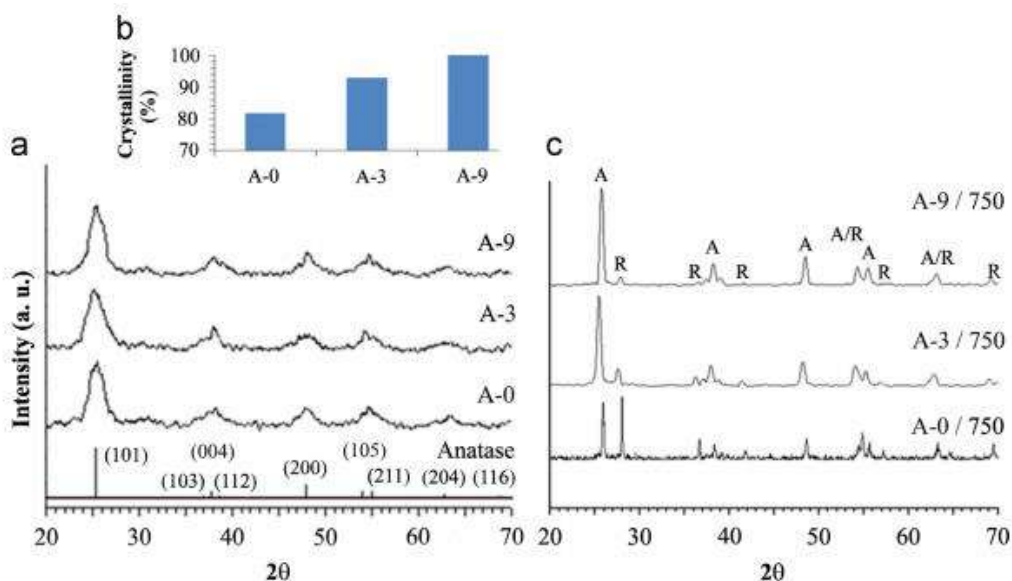


Figura 1.11. Resultados de DRX de anatasa para las relaciones molares de ácido acético/Ti 0 (A-0), 3/1 (A-3), 9/1 (A-9). b) Medición de la cristalinidad de la anatasa en función de la concentración del ácido acético en el plano (101). c) Efecto de la adición de ácido acético en la fase rutilo[64]

En la Figura 1.11, se observan los patrones de difracción de las nanopartículas de TiO_2 . La Figura 1.11, presenta el efecto de la cristalinidad al variar la concentración de ácido acético mostrando como el área y la intensidad del pico principal (101) varía con los contenidos de ácido. La Figura 1.11b, presenta la tendencia del incremento de la cristalinidad con el aumento de ácido acético. Finalmente, en la Figura 1.11c, se observan las muestras calcinadas a 750°C mostrando una gran cantidad de rutilo en las que contienen poco contenido de ácido. De igual manera, al incrementar los contenidos de ácido se observa como la presencia de esta fase disminuye y predomina la fase anatasa.

1.4.2. Tratamiento hidrotermal del producto sol-gel

La primera síntesis hidrotermal se llevó a cabo en 1848 por Robert Bunsen, sintetizando los primeros cristales de carbonato de bario y carbonato de estroncio bajo 200°C y 100 bares de presión [65].

Debido al conocimiento de la síntesis hidrotermal, numerosas investigaciones han modificado sus rutas de procesamiento para la obtención de monocristales o materiales en la escala nanométrica, para ello los materiales precursores se disuelven en un líquido y son adicionados dentro de un recipiente cerrado. Posteriormente, es calentado generando una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada) y generando una serie de reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de la temperatura de ebullición del solvente. Como el solvente generalmente es agua (de ahí el nombre hidrotermal) la temperatura a la que se realiza dicha síntesis es a 100°C o por encima y generando una presión de 1 atm. El objetivo de la técnica, es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y/o hacer reaccionar de mejor manera especies muy poco solubles en condiciones habituales. Además, las principales ventajas son el empleo de bajas temperaturas que permiten mantener un control morfológico del material, evitando riesgos en cambios de fase, se puede realizar dopaje (metales / no metales) e incluso la síntesis de compuestos.

Kazumichi Yanagisawa et al. [66] demostraron mediante el uso de varios tratamientos, la variación en tamaño de cristal, área superficial específica y cristalinidad de polvos amorfos de TiO_2 mostrando el gran efecto catalizador del agua sobre la cristalización del material. Ellos realizaron la síntesis de 3 polvos amorfos de diferentes condiciones, a los polvos A3 se les agregó una solución de tetracloruro de titanio (TiCl_4) y amonio (NH_3) para subir el pH de 0.5 a 3 y posteriormente secarlos a temperatura ambiente por 24 h; a los polvos B3 se les agregó una solución de NH_3 donde el pH se redujo de 12.5 a 10.9, el precipitado se dejó envejecer hasta tener un pH de 9.2 y posteriormente se secaron a temperatura ambiente por 24 h. Finalmente, a los polvos C3 se les agregó una solución de agua en etanol al 0.6 M, dejando envejecer por 25 min, con lavado y centrifugado dos veces con etanol antes de secarla en vacío. En la Figura 1.12 se observan dos difractogramas, de los polvos A3 y B3 (Figura 1.12a) y de los polvos C3 (Figura 1.12b). Se puede ver claramente que la influencia

del agua fue más notoria en los polvos B3 que en los polvos A3. No obstante, los polvos A3 presentaron mayor grado de cristalización en condiciones de tratamiento de secado que los polvos B3 después de una hora a 250°C. Además, ambos polvos presentan mayor grado de cristalinidad en tratamiento hidrotermal, en comparación con los otros tratamientos de secado y vapor.

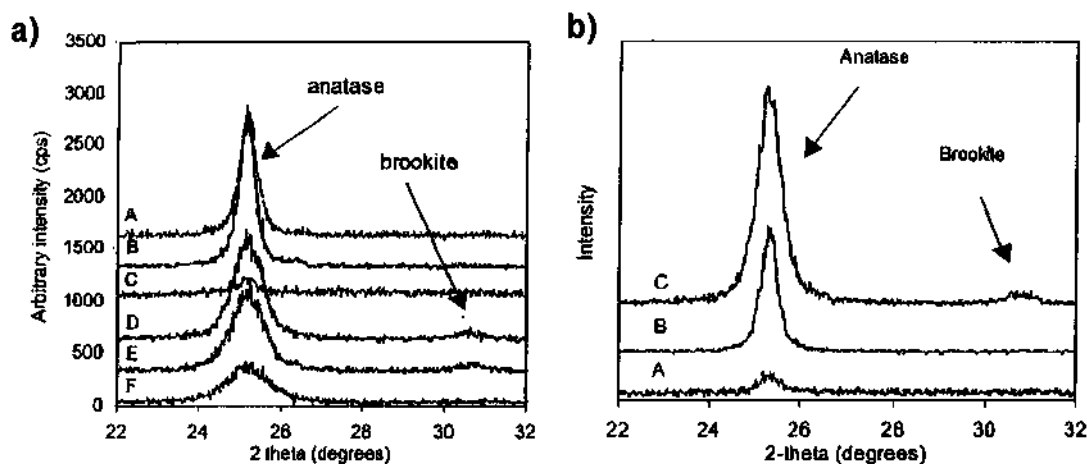


Figura 1.12. Difractogramas de los polvos a) A3 y B3 después de tratamientos de secado, con vapor e hidrotermal a 250°C por 1h. (A) B3 hidrotermal, (B) B3 vapor, (C) B3 secado, (D) A3 hidrotermal, (E) A3 vapor, (F) A3 secado. De la misma forma, b) los polvos C3, (A) secado, (B) vapor, (C) tratamiento hidrotermal [66].

En cuanto a los polvos C3, se observa también que bajo tratamiento hidrotermal se obtuvo la mayor cristalinidad a las mismas condiciones que los polvos A3 y B3 (1h y 250°C), de acuerdo con el patrón de difracción por presentar mayor intensidad en el pico principal de difracción de la anatasa (101).

Ahora, abordando las otras propiedades solamente de los polvos C3, en la Figura 1.13 se presentan dos gráficas, de tamaño de cristal (Figura 1.13a) y de área superficial específica (Figura 1.13b), y en ambas puede apreciarse que el tratamiento hidrotermal es el que posee menor tamaño de cristal aun después de haber sufrido un incremento significativo después de 30 minutos, y menor área superficial. Este estudio demuestra que la etapa de nucleación se ve más acelerada que la etapa de crecimiento, por la presencia del agua.

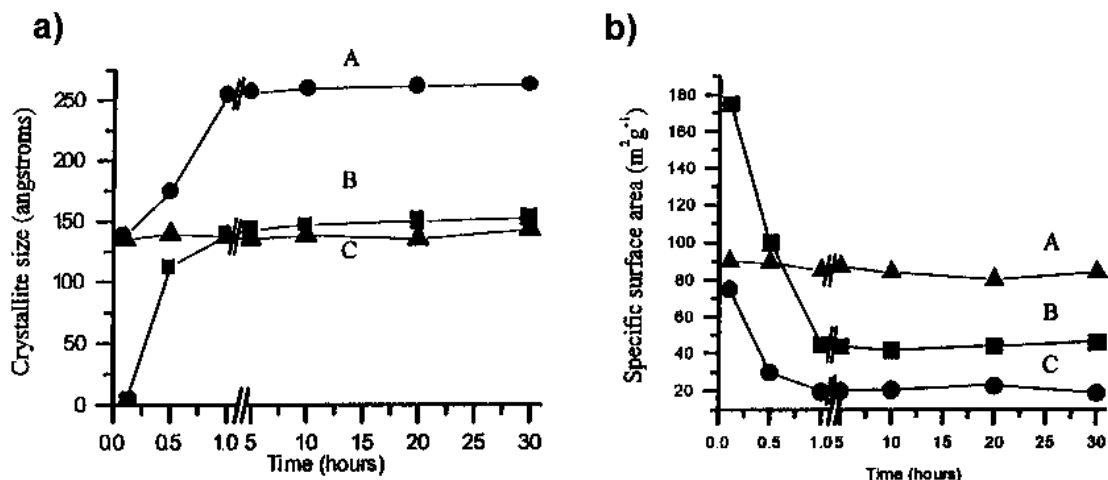


Figura 1.13. Gráfica de tamaño de cristal vs tiempo de polvos C3 después de tratamiento de secado, vapor e hidrotermal a 250°C . (A) Vapor, (B) Secado, (C) Hidrotermal. b) Gráfica de área superficial específica vs tiempo de polvos C3 después de tratamiento de secado, vapor e hidrotermal a 250°C . (A) Secado, (B) Vapor, (C) Hidrotermal [66].

Mientras que el área superficial baja indica que la mayoría del área del precursor se ha agotado. Así mismo, el tamaño de cristal pequeño, implica que se ha producido poco crecimiento en los cristales formados.

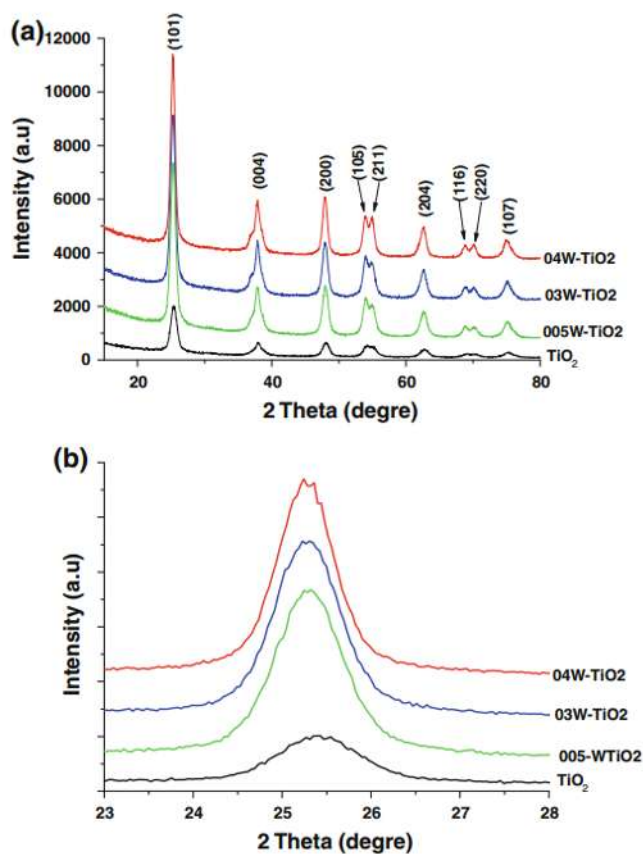
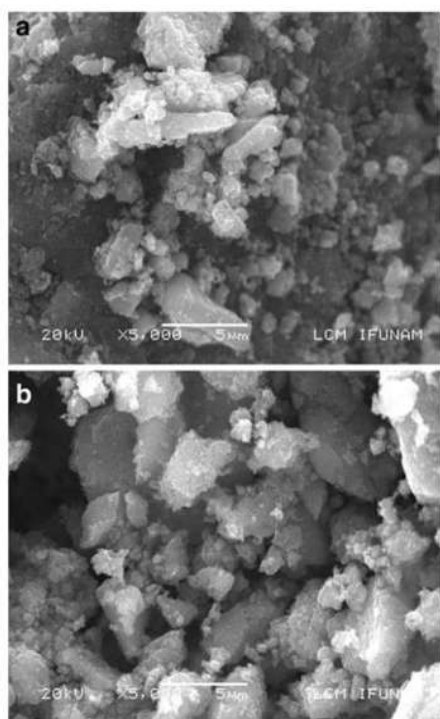


Figura 1.14. a) Patrones de difracción del TiO_2 hidrotermal y de los óxidos dopados con tungsteno. b) Acercamiento a los picos de difracción (101) [67].

Un ejemplo del empleo de la síntesis hidrotermal, obteniendo partículas de TiO_2 en fase anatasa y además dopadas con tungsteno, fue realizado por León-Ramos [67], donde sus estudios revelan que con el incremento en la concentración de tungsteno, el grado de cristalización del TiO_2 también aumenta al igual que el tamaño del cristal bajo las condiciones de 180°C por 8 horas. En la Figura 1.14, se presentan los difractogramas de las muestras de anatasa con variación en la concentración de tungsteno. Se realizó un acercamiento a los picos de difracción (101) (Figura 1.14b) y se observa una variación en la posición de los picos a valores menores de los ángulos 2θ debido a que el radio iónico del tungsteno W^{6+} es más pequeño que el del titanio Ti^{4+} . Un decrecimiento en el tamaño de cristal, resulta en un incremento en los valores de 2θ .

En la Figura 1.15, se presentan las imágenes SEM de las partículas de TiO_2 mostrando agregados micrométricos de forma irregular con tamaños entre 10 y $1\ \mu\text{m}$, donde al parecer el contenido de tungsteno no influyó en la morfología de las muestras.



c Table 1 Crystal size values of hydrothermal TiO_2 samples

Sample	$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ M ratio ($\times 100\%$)	Crystal size (nm)
TiO_2	0	7.62
005W- TiO_2	0.5	7.66
01W- TiO_2	1	8.51
02W- TiO_2	2	9.61
03W- TiO_2	3	9.66
04W- TiO_2	4	11.2
05W- TiO_2	5	11.94

Data obtained from Eq. 2 using $k = 1$

d Table 3 Energy bandgap values of TiO_2 hydrothermal samples and Degussa P25

Sample	Bandgap (eV)
Degussa P25	3.18
TiO_2	3.20
005W- TiO_2	3.21
01W- TiO_2	3.23
02W- TiO_2	3.23
03W- TiO_2	3.3
04W- TiO_2	3.29
05W- TiO_2	3.31

$$B_{\text{crystallite}} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

Eq. (2)

Figura 1.15. Micrografías de SEM de la muestra de TiO_2 dopada con 1%wt de tungsteno a) tratamiento hidrotermal, b) calcinada a 450°C . c) Tabla con los valores de tamaño de cristal de las muestras con tratamiento hidrotermal. d) Tabla con los valores del band gap de las mismas muestras [67].

Así mismo, se presentan las tablas (Figura 1.15 c y d) con los valores de tamaño de cristal obtenidos por la fórmula de Scherrer resultando en valores de 7.62 a 11.94 nm, y de los valores de band gap de las muestras con tratamiento hidrotermal, reflejando que a mayor contenido de tungsteno se incrementa tanto el tamaño de cristal como de band gap.

En este caso, al obtener tamaños de partícula en el rango micrométrico y con un incremento en el band gap, no resulta benéfico para una absorción de energía en el rango visible del espectro, sin mencionar que el área superficial disminuye al tener aglomerados tan grandes.

1.4.3. Dopaje de TiO₂

Como se mencionó anteriormente en la sección 1.1.1, para fabricar un semiconductor con un número mayor de portadores de carga es necesario introducir elementos a la red del material. Y en este ámbito, han surgido una gran cantidad de estudios sobre el dopaje del TiO₂ utilizándose tanto metales de transición como no metales y una combinación de ambos.

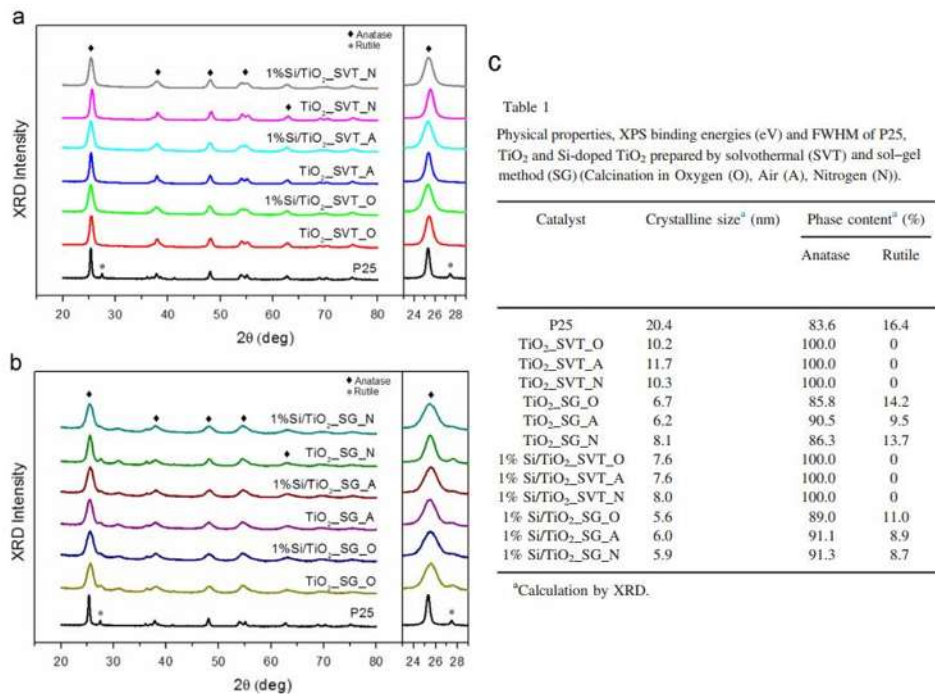


Figura 1.16. Difractogramas de TiO₂ comercial (P25), sin dopar y dopado con Si, preparadas por a) síntesis solvotermal, b) método sol-gel, con atmósferas de calcinación en (O) oxígeno, (A) Aire y (N) Nitrógeno. c) Tabla de las muestras presentando los tamaños de cristal y porcentaje de fases anatasa y rutilo bajo las condiciones anteriores [68].

Rachan Klaysri et al. [68], prepararon nanopartículas de TiO_2 dopadas con silicio y sin dopar mediante sol-gel y síntesis solvotermal, expuestas a diferentes atmosferas de calcinación, nitrógeno, oxígeno y aire, a 450°C por 2 horas. Los resultados que obtuvieron indican que bajo la atmosfera de nitrógeno en ambas síntesis se logró tener una mejor absorción dentro del rango de la luz visible (400-700 nm). Además, con la síntesis solvotermal, se logró obtener nanopartículas con únicamente la fase anatasa mientras que en el método sol-gel se obtuvo cierto porcentaje de la fase rutilo. En la Figura 1.16, se presentan los difractogramas de todas las muestras obtenidas por síntesis solvotermal (Figura 1.16a) y por el método sol-gel (Figura 1.16b) donde se observa que con la síntesis solvotermal se obtienen mayor cristalinidad en todas las muestras.

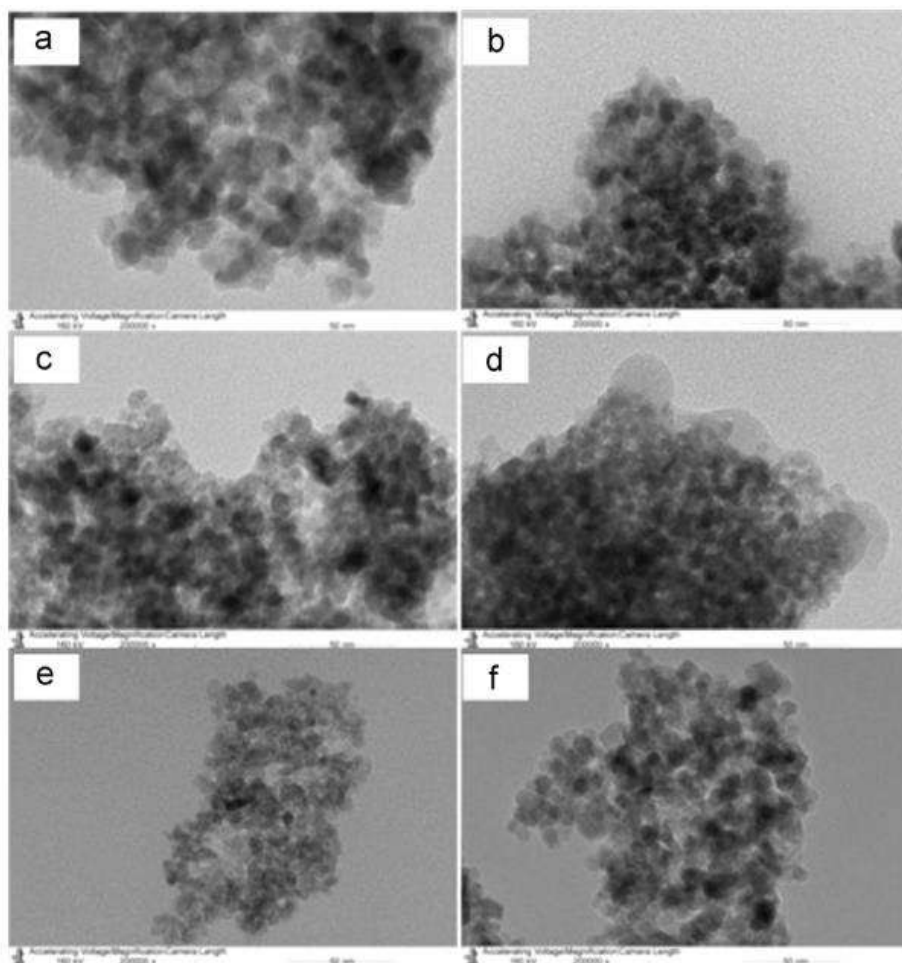


Figura 1.17. Micrografías de TEM de muestras de TiO_2 sin dopar y dopadas con silicio 1% at por síntesis solvotermal (SVT) y sol-gel (SG) a diferentes atmósferas de calcinación en (O) Oxígeno, (A) Aire y (N) Nitrógeno. a) $\text{TiO}_2\text{_{SVT_O}}$, b) $\text{Si-TiO}_2\text{_{SVT_O}}$, c) $\text{Si-TiO}_2\text{_{SVT_A}}$, d) $\text{TiO}_2\text{_{SG_O}}$, e) $\text{Si-TiO}_2\text{_{SG_O}}$, f) $\text{Si-TiO}_2\text{_{SG_A}}$ [68].

En la Figura 1.16c, se presenta una tabla con las propiedades de todas las muestras y puede verse como con la adición del silicio disminuye el tamaño del cristal, más para el método sol-gel. Sin embargo, tanto para las muestras de TiO_2 comercial como las de sol-gel, son las que presentan rutilo en su estructura, siendo las de síntesis solvotermal totalmente fase anatasa.

Por otro lado, en la Figura 1.17, se presentan las imágenes de TEM donde se observan nanopartículas esferoidales y con tamaños desde 5 a 15 nm apreciándose como se evita el crecimiento de la partícula debido a la adición del silicio.

En cuanto a la respuesta de absorción de energía, en la Figura 1.18, se muestran los espectros de absorción de UV-Vis para la síntesis solvotermal (Figura 1.18a) y para el método sol-gel (Figura 1.18b), donde se ve que la atmosfera de nitrógeno es la más favorable para la absorción en el espectro de la luz visible en ambos casos de síntesis.

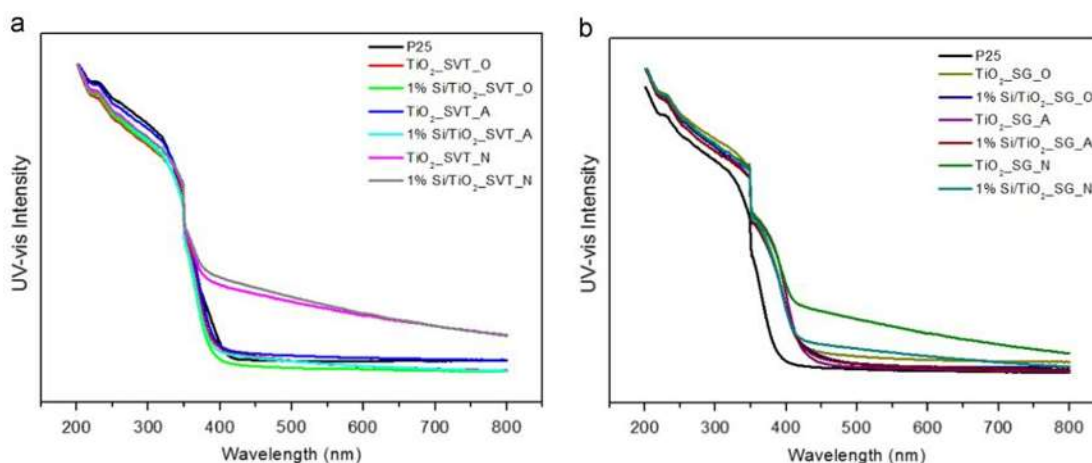


Figura 1.18. Espectrogramas de UV-Vis para TiO_2 comercial (P25), TiO_2 sin dopar y dopado con silicio 1% sintetizados por a) síntesis solvotermal (STV) y b) sol-gel (SG) en atmosferas de calcinación de (O) Oxígeno, (A) Aire y (N) Nitrógeno [68].

Hongxia Meng et al. [69], realizaron una estructura de heterounión p-n con un compuesto de dióxido de titanio dopado con hierro ($\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2$) mediante síntesis hidrotérmica a 200°C por 24 horas, mostrando que el porcentaje óptimo de dopado con hierro para el compuesto fue de 0.5% at. Sin embargo, la muestra con 4% Fe es la que presenta mayor absorción en el rango del visible.

En la Figura 1.19, se muestran los difractogramas tanto de las muestras a diferentes contenidos de hierro, como de los compuestos también con variación en contenidos del dopante, exhibiendo poca diferencia en cristalinidad, pero todas con la presencia de fase anatasa en su estructura. De igual manera, se muestra una tabla (Figura 1.19b) con las propiedades de las muestras, en la que se aprecian los tamaños de cristal y las áreas superficiales. De igual manera, la muestra con 4% Fe es la que presenta mayor área superficial y un tamaño de cristal pequeño.

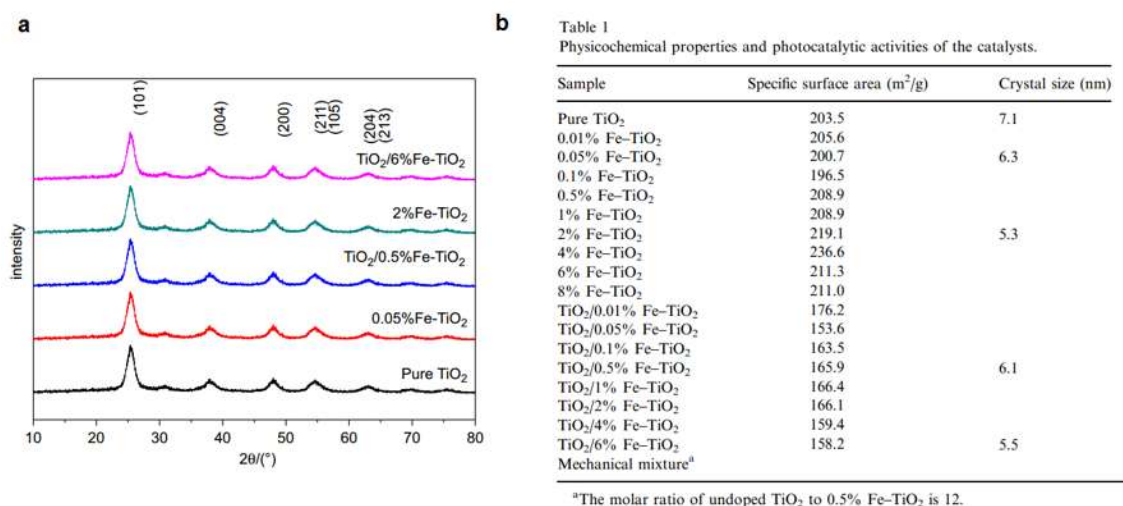


Figura 1.19. a) Difractogramas de las muestras de TiO₂ sin dopar y dopadas con Fe a diferentes concentraciones, así como de los compuestos. b) Tabla con propiedades de todas las muestras dopadas y sin dopar, y de los compuestos con diferentes contenidos en Fe [69].

En la Figura 1.20, se observan las imágenes de TEM de TiO₂ sin dopar (Figura 1.20a), TiO₂ dopado (Figura 1.20b) y un compuesto (Figura 1.20c), revelando que las muestras consisten de aglomerados de nanopartículas de 5 a 10 nm de diámetro.

En cuanto a las propiedades ópticas del material, en la Figura 1.21, se presenta un espectro de UV-Vis en modo reflectancia difusa (DRS) donde se puede ver claramente como el hierro afecta significativamente el band gap del material, disminuyendo su valor de 3.1 eV hasta 2.4 eV haciendo al material más sensible al rango visible del espectro.

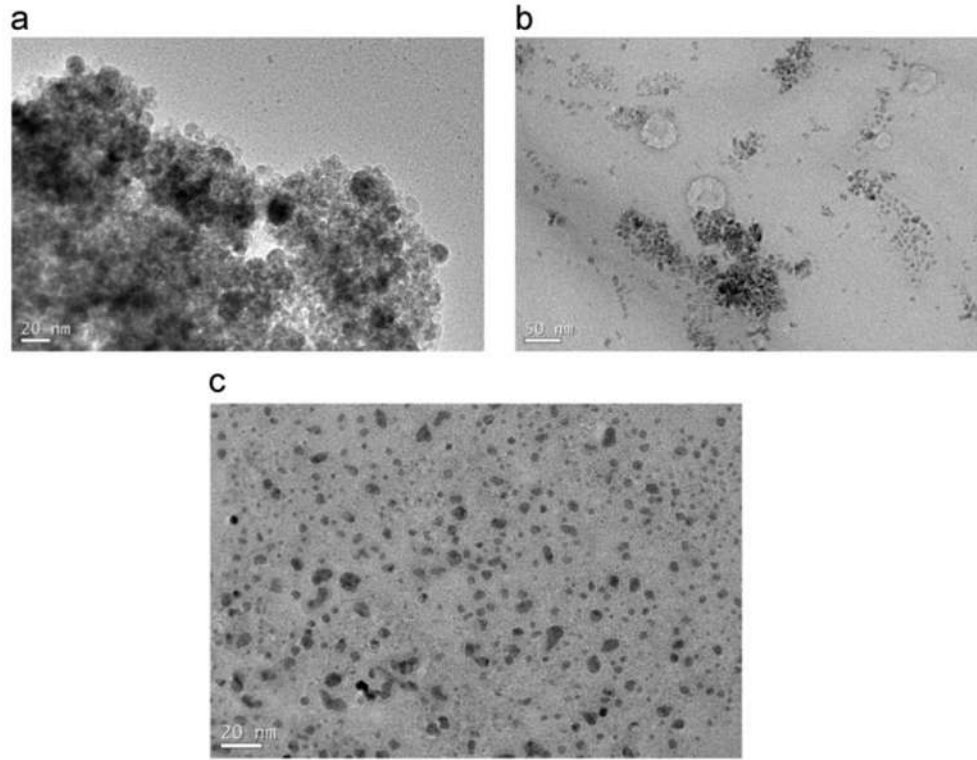


Figura 1.20. Micrografías de TEM de: a) TiO_2 , b) 2% Fe-TiO_2 y c) $\text{TiO}_2/0.5\%$ Fe-TiO_2 [69].

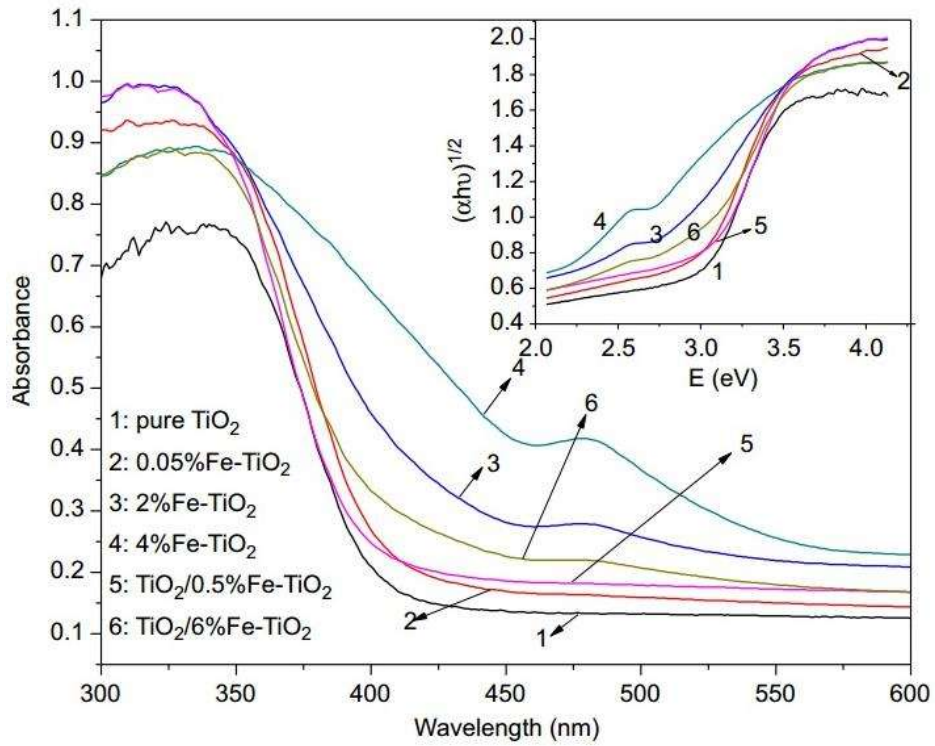


Figura 1.21. Espectrograma UV-Vis en modo DRS de las muestras de TiO_2 sin dopar y dopadas con Fe a diferentes concentraciones, así como de los compuestos de TiO_2 dopados [69].

Una complicación muy común al momento de realizar dopaje en materiales semiconductores, es el añadir cierta cantidad de un elemento y que éste no se introduzca en la red del material matriz, causando segregación y formación de fases secundarias, tal como se observa con Ganesh et al. [70] que presentan TiO_2 en fase rutilo dopado con diferentes cantidades de hierro en peso, y demuestran que con una pequeña adición de dopante (0.1% en peso) es posible realizar la transformación completa a anatasa. Realizaron dos estudios evaluando el efecto del dopante en la estructura del TiO_2 , el primero con variaciones de 0 a 0.9% en peso de hierro, y de 1 a 10% en peso. Como se observa en la Figura 1.22a, con las primeras variaciones del dopante solo se transforma la fase de rutilo a anatasa sin verse un cambio significativo en los difractogramas, indicando que el hierro ayuda a estabilizar la fase anatasa. Por otro lado, en la Figura 1.22b, con las variaciones mayores en el dopante, se puede observar que hasta un 3% en peso permanece la fase anatasa, sin embargo, a partir del 4% en peso de hierro además de la fase anatasa, se presencian otros picos de difracción que pertenecen a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con plano principal (006) en el ángulo 28.585, y a la ilmenita (TiFeO_3) con plano principal (003) en el ángulo 32.529.

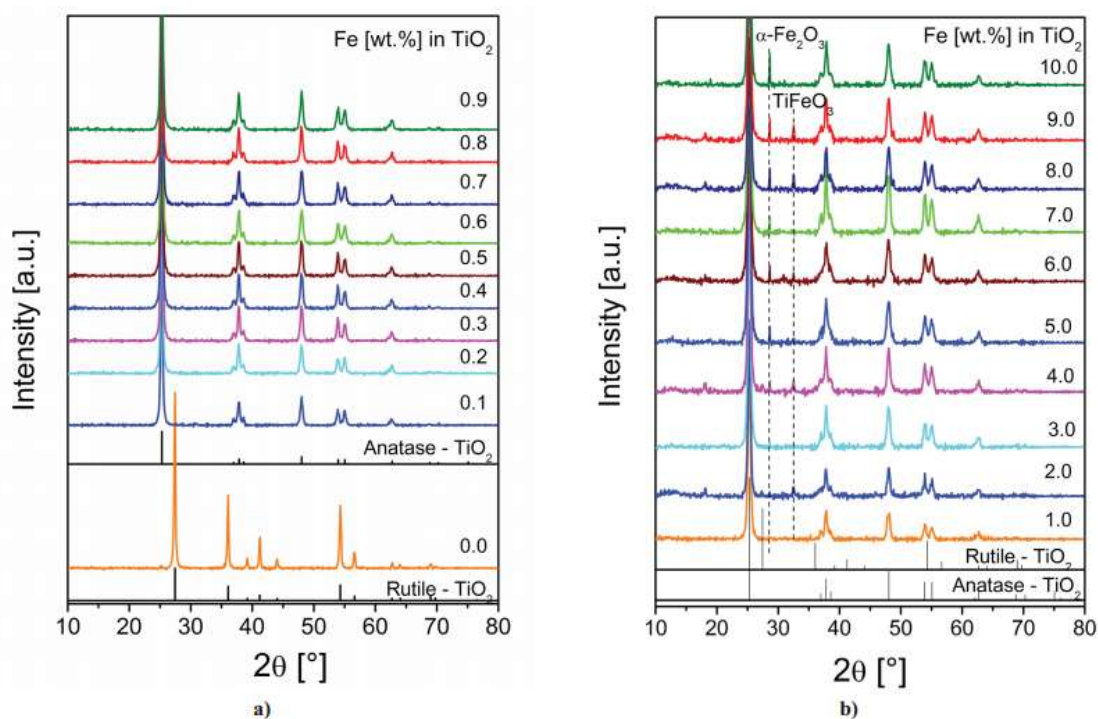


Figura 1.22. Difractogramas de polvos de TiO_2 dopados con hierro (con 0 a 0.9 wt. % Fe (a), y 1 a 10 wt. % Fe (b)) formados a 550°C por 6 h [70].

Esto indica que el contenido de hierro en la estructura se encuentra en exceso y comienza a crear enlaces Fe-O formando óxidos u otras fases diferentes a la anatasa. Pese a esto, la adición de agentes dopantes en la estructura del TiO_2 no garantiza el cambio de fase de la anatasa, ya que también comprobaron que al calentar los polvos a 800°C vuelve a obtenerse la fase rutilo, pero sin presencia de las otras fases de hierro, lo que indica que el Fe entra completamente en la estructura formando una solución sólida de Fe^{3+} en el TiO_2 .

De acuerdo con lo estudiado anteriormente, para la formación de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa, es necesario tener un control de las variables tanto de síntesis como de procesamiento siendo las principales, la temperatura, tiempo, cantidad de precursores, método de síntesis, pH, entre otros.

Es por esto, que esta investigación se centra en la obtención de nanopartículas de anatasa codopadas con hierro y silicio mediante el método sol-gel garantizando un control en la composición química. De la misma manera, utilizar la técnica de tratamiento hidrotermal para cerciorar la cristalinidad de la fase empleando bajas temperaturas y diferentes tiempos de reacción asegurando una buena distribución de los agentes dopantes dentro de la red cristalina, evitando que la partícula crezca repentinamente.

1.5. Propiedades ópticas

Una propiedad óptica se define como la respuesta a la interacción con la radiación electromagnética en el rango del visible (400–700 nm), en donde la luz se considera como ondas o como partículas llamadas fotones.

1.5.1. Interacción de la luz con la materia

La interacción de los fotones con la estructura electrónica del material genera diferentes fenómenos, ya que pueden proporcionar su energía al material (absorción), pero los que contengan la misma energía son inmediatamente emitidos por el material (reflexión). También existe el caso en que los fotones no interactúen con la estructura (transmisión), o que durante la transmisión ocurra un cambio en su velocidad (refracción).

Sin embargo, en cualquier instancia de la interacción de la luz con el material, la intensidad total de la luz incidente (I_0) sobre una superficie es igual a la suma de las intensidades absorbida (I_A), reflejada (I_R) y transmitida (I_T), expresando dicha relación en la siguiente ecuación:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad \text{Ec. 4}$$

En donde, la relación I_T/I_0 representa la transmitancia, I_A/I_0 la absorbancia e I_R/I_0 la reflectancia.

1.5.2. Transmisión, refracción e índice de refracción

Los materiales ópticos se clasifican de acuerdo a su interacción con la luz visible en tres categorías. Los materiales que son capaces de transmitir la luz con una pequeña absorción y reflexión son llamados materiales *transparentes*, ya que puede verse a través de ellos. Los materiales *translucidos*, son aquellos en los que la luz se transmite de manera difusa porque no puede distinguirse claramente cuando se ve a través de ellos.

Y finalmente, aquellos materiales que son impermeables a la transmisión de luz visible se les denomina *opacos*, por absorber toda la energía de los fotones de luz.

Como se mencionó anteriormente, cuando la luz interacciona en la superficie puede generarse un cambio en la velocidad de ésta como resultado de un cambio en la dirección en la interfase. 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 otro medio (v), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Ec. 5}$$

De igual manera, la magnitud de n que corresponde al cambio en la dirección de la luz, depende de la longitud de onda, un ejemplo de esto, es cuando la luz blanca se separa en los colores que la componen al pasar a través de un prisma.

1.5.3. Absorción y coeficiente de extinción

Los materiales que pueden absorber luz frecuentemente presentan el fenómeno de presentar algún color. La luz es absorbida por dos mecanismos básicos, polarización electrónica y transiciones electrónicas. En el primero, la absorción solo es importante cuando la frecuencia de luz es similar a la frecuencia de relajación de los átomos del material con el que interactúa. Y el segundo, las transiciones se dan entre las bandas de energía de los electrones, por ejemplo, las interacciones que ocurren entre la banda de valencia y la banda de conducción al absorberse un fotón cuya energía sea mayor a esta brecha de energía.

La absorción de la luz por un medio óptico es determinada por el coeficiente de absorción (α), el cual se define como la cantidad de la intensidad de luz absorbida por unidad de longitud del medio. Por lo tanto, los materiales que tienen grandes valores 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 está dada por la ecuación de Bouguer, que establece que la fracción de la luz que es absorbida está relacionada con el espesor de los materiales y la manera en que los fotones interactúan con la estructura de los materiales:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{Ec. 6}$$

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 el haz de luz pasa a través del material.

1.5.4. Banda prohibida de energía (band gap)

Cuando los átomos se unen para formar un sólido, se genera la formación de bandas de energía 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 [71]. Estas transiciones pueden ser directas o indirectas, como se observa en la Figura 1.23. 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 [72].

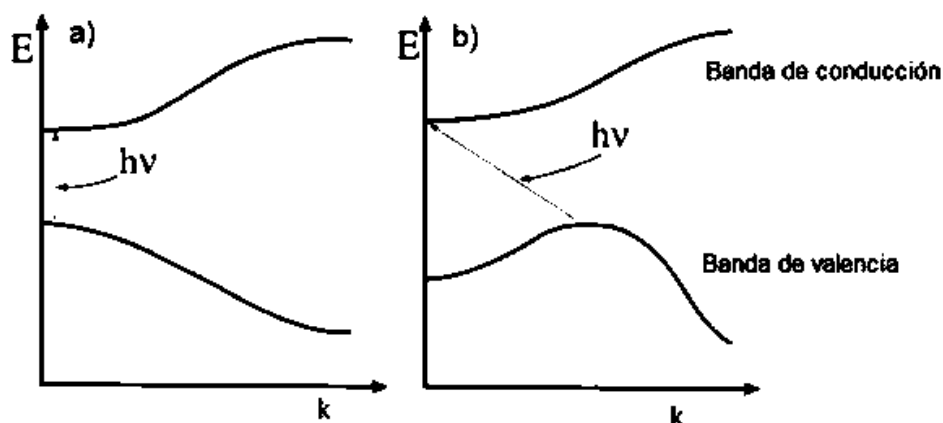


Figura 1.23. Gráficas de energía contra vector de onda (k) donde se observa la brecha de energía (a) en una transición directa y (b) una transición indirecta [72].

1.6. Técnicas de caracterización de nanoestructuras

1.6.1. Difracción de rayos X (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos X, es posible explorar la estructura de los materiales por medio del estudio de los diagramas de difracción de ondas que interaccionan

con los átomos que tienen una longitud de onda similar a su espaciado interatómico (10^{-8}cm) [73]. Las radiaciones de longitud de onda mayor no pueden explorar la escala atómica y las de longitud de onda mucho menor se difractan en ángulos demasiado pequeños resultando en algo inconveniente.

W. L. Bragg explicó los ángulos observados en los haces de difracción, al imaginarse que ondas inciden en los planos atómicos paralelos de un cristal. Dicha difracción depende tanto de la estructura del cristal como de la longitud de onda. Si la onda que incide es la misma que la onda reflejada entonces se produce interferencia constructiva, generando la difracción de los planos atómicos. Si se considera que d es el espaciado interplanar constante de un cristal y la diferencia en la distancia que recorren los rayos reflejados es $2d\sin\theta$, donde θ es el ángulo medido a partir del plano.

La interferencia constructiva se genera cuando las ondas reflejadas pasan a través del material sumando las longitudes de onda λ por números enteros n , cumpliendo la siguiente relación:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ec. 7}$$

Esta es la Ley de Bragg, que se cumple solo para longitudes de onda menores o similares al espaciado interplanar ($\lambda \leq 2d$) es decir, que no es posible utilizar luz visible para observar la estructura de los materiales [73].

En la práctica, para investigar materiales, se utilizan tres métodos de análisis de estructuras los cuales son el método de Laue, el método del cristal giratorio y el método de polvos. Los dos primeros se utilizan principalmente para estudiar monocristales, mientras que el último es para materiales policristalinos.

En el método de polvos, la radiación monocromática incide sobre la muestra en forma de polvo muy fino, donde la distribución de la orientación de los cristales es prácticamente continua. El método de polvos es muy conveniente por que no se precisan monocristales. Cada cristal individual difracta los rayos X cuando su orientación 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 geometría convencional de reflexión θ – 2θ Bragg–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 la superficie hasta cientos de micrómetros al interior, dependiendo de la intensidad de radiación.

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

En esta técnica, cuando el haz de electrones interacciona con la muestra 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 un análisis químico.

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 electrónico de barrido de emisión de campo (MEB–EC) es posible analizar materiales de dimensiones nanométricas debido al rango de energía mucho mayor que se genera y a la alta resolución de las lentes,

con voltajes menores a 5 kV [74]. Esta es la principal diferencia en comparación con un MEB convencional, ya que un MEB-EC, el cañón de emisión proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, mejorando enormemente la resolución espacial y permite trabajar a bajos potenciales de energía, ayudando a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores. Así, la resolución que se obtiene en este tipo de microscopio es del orden de ~ 2 nm a 1 keV y ~ 1 nm a 15 keV [75].

1.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta herramienta es muy utilizada en la caracterización de nanoestructuras ya que permite determinar el tamaño, la forma y la estructura cristalina de un material. En esta técnica al igual que en MEB, se le incide a la muestra un flujo de electrones que al interactuar produce varias señales, sin embargo, los electrones transmitidos, difractados y la señal de rayos X son las de más interés, además de que la muestra en éste caso debe ser lo suficientemente delgada para que los electrones la atraviesen.

El equipo de MET consiste principalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra. Como pasan a través de la muestra, poseen información acerca de las características estructurales de ésta.

Dichas señales que se generan permiten analizar la muestra, ya sea en forma de polvo o de película delgada, por medio de las técnicas de campo claro, campo oscuro, microanálisis y alta resolución. 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 solo 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 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 difractados, 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 microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR) 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 que deje pasar dichos haces. Con este modo de operación es posible investigar de manera directa la estructura atómica de la muestra e incluso realizar modelos de la estructura del material, la imagen que se obtiene muestra franjas reticulares que corresponden al acomodo de los átomos, y las separaciones entre franjas son las distancias interplanares. 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) que se pueden corregir en la mayoría de los casos. Además, con la imagen de MET-AR se puede obtener la transformada rápida de Fourier (TRF), la cual es similar a la técnica de difracción electrónica que se explicara más adelante. Por lo que, para medir las distancias interplanares se puede usar tanto el espacio directo (imagen de MET-AR) como el espacio recíproco (TRF) [76].

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, es posible determinar casi todos los elementos de la tabla periódica. Cuando un átomo es bombardeado por electrones, parte de la energía que tienen estos electrones se transfiere al átomo provocando que los electrones del interior del átomo pasen de un nivel de energía a otro, creándose huecos que son llenados inmediatamente por el mismo u otro electrón [77].

Sin embargo, en el proceso de llenado de huecos se libera energía en forma de fotones de rayos X y de ésta manera a la 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. Ambas técnicas MEB y MET tienen la capacidad de realizar un microanálisis de la muestra siempre y cuando se cuente con el detector adecuado.

1.6.4. Área superficial específica (AS_{BET})

Las partículas nanométricas que se obtienen después de la síntesis, pueden unirse entre ellas formando aglomerados o agregados que contienen cavidades y estas nanoestructuras tienen

la característica de poseer un 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 que los convencionales.

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 [78]. Una vez que se tienen los datos de la isoterma de fisisorción, el área superficial puede determinarse de múltiples maneras y comúnmente se utiliza el método de adsorción en multicapas Brunauer-Emmett-Teller (BET), sin embargo, existen equipos de medición que permiten obtener el área superficial específica de manera directa, así como también porcentajes de porosidad, entre otros datos.

Por otro lado, cuando no se cuenta con un equipo que nos dé un resultado directo, es necesario utilizar los datos obtenidos de la isoterma y aplicar la siguiente ecuación de BET:

$$\frac{p}{n_a(p_0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde n_a es la cantidad de gas adsorbida a cierta presión relativa p/p_0 , 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 la Ec. 8 se realiza una gráfica de $p/(n_a(p_0-p))$ contra p/p_0 , la cual es una relación lineal solo por debajo de $p/p_0 \approx 0.3$. Con esta grafica se puede obtener el valor de n_m que se utiliza posteriormente para calcular el área superficial (AS_{BET}) con la siguiente ecuación:

$$AS_{BET} = n_m \cdot L \cdot a_m \quad \text{Ec. 9}$$

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 nitrógeno (N_2), $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ a 77°K .

1.6.5. Espectroscopía RAMAN

Esta espectroscopía es una técnica de la familia de mediciones espectrales hecha en base de la dispersión inelástica de radiación monocromática. Al igual que en otras técnicas, existe un proceso de intercambio de energía entre el fotón y el material. La diferencia de energía está compuesta por un cambio en la energía de rotación y vibración de la molécula (muy similar a la espectroscopía infrarroja) y da información sobre sus niveles de energía. Aunque ambas técnicas son muy similares en sus espectros, existen suficientes diferencias entre las clases de grupos que son activos en uno u otro para hacer que sean complementarias.

Sin embargo, una ventaja importante de la espectroscopía Raman reside en que el agua es un solvente muy útil, y con el gran avance tecnológico, cuando se pudo disponer de rayos laser, se facilitó la obtención de espectros y por ende se comenzó a utilizar la técnica de Raman como una herramienta analítica cotidiana para estudiar materiales.

Durante la medición, se registra el espectro de la radiación inelástica dispersada a cierto ángulo, generalmente 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina *difusión de Stokes*. Por otro lado, una radiación difundida de frecuencia más alta que la radiación de excitación es llamada *difusión anti-Stokes*. Así mismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación llamada *difusión de Rayleigh* [79].

Un instrumento para la medición de espectroscopía Raman, consta de una fuente laser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro. Sin embargo, las características de funcionamiento son rigurosas ya que la señal de difusión de Raman comparada con la señal producida por la difusión de Rayleigh es muy débil. Generalmente se utilizan fuentes de argón y criptón como fuentes de rayos laser que emiten en la región del azul y verde, siendo ventajoso en comparación con otras fuentes utilizadas, ya que las señales Raman son casi tres veces más intensas que otros tipos. Como se trata de una técnica muy versátil, pueden medirse muestras tanto solidas como liquidas y también gaseosas, en éste último caso usando recipientes de vidrio de 1 a 2 cm de diámetro y casi 1 mm de espesor, o también utilizar capilares pequeños sellados. En cuanto a muestras liquidas, éstas pueden estar contenidas en

ampollas, tubos de vidrio o capilares sellados. El rayo láser se enfoca en una zona cercana a la pared del recipiente para reducir al mínimo la absorción del rayo incidente y también se consigue una reducción mayor del calentamiento local si se hace girar la muestra. Para muestras sólidas, es necesario llenar una pequeña cavidad con la muestra finamente pulverizada, y en algunos casos al igual que en la técnica de infrarrojo se utilizan pastillas de bromuro de potasio (KBr) para reducir la descomposición de la muestra producida por el calentamiento del láser [79].

Finalmente, los espectros Raman proporcionan mucha información valiosa acerca de compuestos orgánicos, se requiere un tamaño de muestra pequeño y existe una interferencia mínima con el agua con respecto a los detalles y sensibilidad del espectro. Es una técnica cualitativa y cuantitativa, que presenta un menor amontonamiento de bandas en comparación con los espectros de infrarrojo. Por esta razón, es menos probable el traslape de picos en las muestras y las medidas cuantitativas son más sencillas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, al existir otras técnicas que muestren más o diferente información a la técnica de Raman, no deja de ser una técnica complementaria en lugar de ser competitivas.

1.7. Técnicas de caracterización óptica

1.7.1. Espectroscopía UV-Vis

La absorción de radiación ultravioleta-visible por una especie molecular generalmente resulta en la excitación de los electrones porque la magnitud de la energía corresponde a la diferencia entre los estados electrónicos de muchas moléculas, es decir, cuando las moléculas absorben esta energía ocurren transiciones electrónicas moleculares. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a los más débilmente atraídos por la molécula, por lo tanto, las transiciones electrónicas que involucran a los electrones de las capas internas son más energéticas que los de las capas más externas [80].

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, así la mayoría de las investigaciones se realizan a longitudes de onda superiores a éste valor. En el 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*, también definidos como sustancias que tienen muchos electrones capaces de absorber energía o luz visible y excitarse para emitir diversos colores dependiendo de las longitudes de onda de la energía emitida por el cambio de nivel energético. Por otro lado, 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 [80].

El proceso clásico para la medición física de absorción molecular de ultravioleta o visible involucra el paso de luz a través de la muestra. La energía de radiación del haz incidente de luz se puede designar como P_0 y la energía del haz transmitido como P . Utilizando estos dos parámetros es posible calcular la *transmitancia*, T , de la manera siguiente:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 10}$$

De manera similar, el fenómeno de absorción de especies moleculares está logarítmicamente relacionado con la transmitancia y, por lo tanto, es útil para definir la *absorbancia*, A , de acuerdo con:

$$A = -\log T \quad \text{Ec. 11}$$

Normalmente, la concentración de una muestra absorbente se relaciona en forma lineal con la Ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Ec. 12}$$

Donde ϵ es la absortividad molar, b es la longitud de trayectoria de la muestra y c es la concentración del absorbente [80,81].

Por lo regular, la transmitancia y la absorbancia no pueden medirse en el laboratorio porque la solución de la muestra debe de estar en un recipiente transparente. Por tal razón, las mediciones se realizan en un espectrofotómetro, que está compuesto por una fuente de energía, selectores de longitud de onda (en caso de tratarse de un equipo complejo con aptitud de efectuar barridos espectrales), recipientes para la muestra (pueden ser de cuarzo o acrílico), transductores de radiación, procesadores de señal y dispositivos de lectura.

Existen varias configuraciones dentro de un espectrofotómetro, con sus ventajas y desventajas cada uno, por ejemplo, la configuración de haz simple, haz doble, haz separado y longitud de onda dual. Cada equipo con su configuración difiere en precio y calidad en sus sistemas ópticos, pero generalmente todos presentan alto rendimiento y gran sensibilidad de medición. No obstante, existen parámetros claves instrumentales que pueden controlarse para obtener una mejor medición en términos de precisión y exactitud, como la resolución espectral que es una medida de la habilidad de un instrumento para diferenciar entre dos longitudes de onda adyacentes. La precisión de la longitud de onda es un factor muy importante para comparar mediciones hechas en diferentes instrumentos. Otro parámetro es la precisión fotométrica, en donde influyen la luz difusa y el ruido. La primera es definida como la luz detectada de cualquier longitud de onda que se encuentra fuera del ancho de banda de la longitud de onda seleccionada. Mientras que el ruido, se divide en dos elementos, el primero resulta de la distribución estadística de los fotones emitidos por una fuente de luz y el segundo elemento, es inherente a la electrónica del instrumento (detector-amplificador, convertidor analógico-digital, y así sucesivamente), es independiente de la intensidad medida.

Otro parámetro es la desviación, a causa de un error fotométrico. Normalmente resulta de las variaciones de la intensidad de la lámpara entre la medida inicial y final., así como también cambios en los instrumentos electrónicos pueden causar desviación en las mediciones [81].

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama general del proceso de obtención de TiO_2 nanocristalino y codopado con Fe y Si. Este proceso se dividió en 4 etapas principalmente y está basado en lo reportado por Muñiz et al. [64]: La primera etapa consta de la obtención del precipitado precursor para la formación de la anatasa utilizando el método sol-gel (Figura 2.2). La segunda etapa es la estabilización del precipitado formado por medio de la adición de ácidos a baja temperatura (Figura 2.3). La tercera etapa es la aplicación de un tratamiento hidrotermal a la suspensión obtenida (Figura 2.4) y finalmente, la cuarta etapa consta de la caracterización estructural y funcional del material.

2.1. Síntesis de nanopartículas

2.1.1. Síntesis sol-gel de TiO_2

La síntesis consta de la formación de un precipitado del precursor, añadiendo 20 ml de butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$) en 200 ml de agua destilada (H_2O). Como el precursor es altamente hidrolizable, al contacto con el agua se forma un precipitado de color blanco, que es necesario agitar para que las reacciones de hidrólisis y condensación se den más homogéneamente. Este precipitado se agitó por 1 hora y posteriormente se lavó en una centrífuga a 2500 rpm por 10 min con agua destilada, realizando esta acción 4 veces.

2.1.2. Dopaje con Fe y Si

Posterior a la obtención del precipitado lavado, éste se redispersa en agua ultra pura (H_2O milliQ) junto con una mezcla de ácido nítrico 0.1 M (HNO_3) y ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) con una relación 3:1 en un matraz de tres bocas junto con un sistema de reflujo, colocando todo en una parrilla magnética con agitación constante y a una temperatura de 80°C por 2 hr (Figura 2.3). En esta etapa, se estabiliza la fase anatasa con los ácidos ya que se promueve la cristalización del precipitado de titanio manteniendo un tamaño de partícula pequeño. Al mismo tiempo de la adición de los ácidos, se adicionan los agentes dopantes, nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) y tetraetil ortosilicato (TEOS) en una cantidad de 1% y 3% en peso respectivamente.

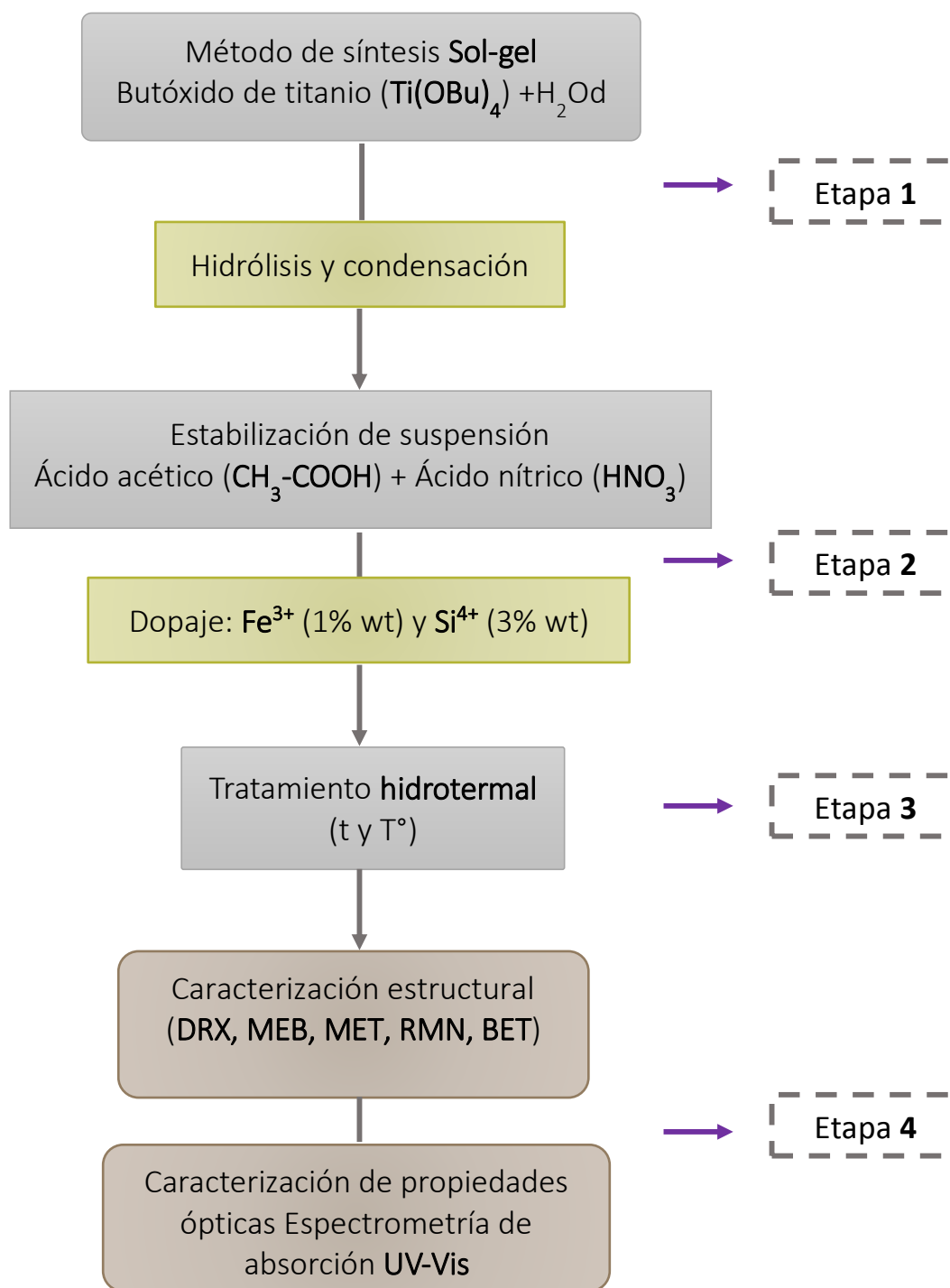


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la ruta de síntesis y procesamiento para la anatasa dopada con hierro y silicio.

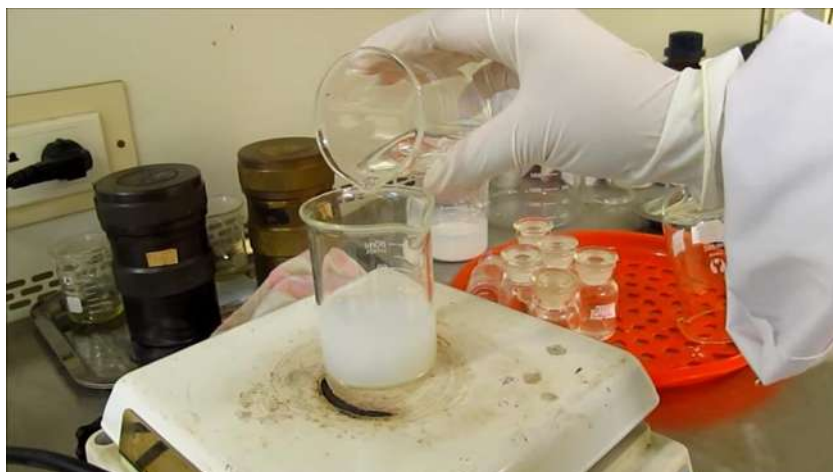


Figura 2.2. Formación del precipitado precursor para la formación de anatasa nanocristalina por el método sol-gel.



Figura 2.3. Sistema de reflujo para la reacción del precursor de anatasa con los ácidos u agentes dopantes.

2.2. Tratamiento hidrotermal

A continuación, al sol obtenido de anatasa se le aplicó una serie de tratamientos hidrotermales, para generar presión de vapor y facilitar la cristalización de la fase dentro de una autoclave de acero junto con un recipiente de teflón bien sellado (Figura 2.4), empleando una matriz experimental tipo bloque 3 a 4 mostrada en la Tabla 2.1.



Figura 2.4. Autoclave de acero para la realización de los tratamientos hidrotermales del sol de anatasa codopada.

Tabla 2.1. Diseño experimental para el tratamiento hidrotermal de la anatasa codopada.

$T^{\circ} (^{\circ}\text{C})$	$t \text{ (hr)}$
100	2
150	5
200	8
	15

Con esta matriz de control variable, es posible evaluar el efecto del tiempo con respecto al crecimiento de partícula para diferentes temperaturas dadas.

2.3 Métodos de caracterización

Finalmente, en la última etapa del desarrollo experimental se realizó la caracterización tanto estructural, de cómo está constituido el material, como funcional para evaluar sus propiedades ópticas, mediante espectroscopía UV-Vis.

2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La morfología, tamaño de partícula y cristalinidad fueron observadas en un MET de marca Philips modelo TECNAI 20 a 200 kV. Las muestras fueron preparadas colocando una gota de la suspensión de titania sobre rejillas de cobre. Con la técnica de alta resolución fue posible determinar el tamaño de partícula, así como comprobar la fase de anatasa mediante el software GATAN y complementar los resultados con otras técnicas.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El tamaño de las partículas, su superficie y porosidad, además de un microanálisis por la técnica EDX, se estudiaron en un MEB-EC marca JEOL modelo JSM-7600F FEG SEM. En la preparación de muestras, de igual manera se colocaron varias gotas de diferentes muestras sobre el portamuestras de latón y se secaron a temperatura ambiente, no fue necesario un metalizado ya que se trabajó con el modo haz suave (*gentle beam*) lo que facilitaba observar la muestra con baja energía.

2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

La composición elemental y de fases cristalinas de los productos de síntesis y posteriores del tratamiento hidrotermal, se determinó mediante un análisis de difracción de rayos X, en un difractómetro Bruker Phaser D2, para muestras en polvo usando radiación Cu K α de 1.54 Å a 40 kV y 25 mA, con un rango angular 2 θ de 20° a 80°, con una velocidad de barrido de 0.06° por segundo. La identificación de las fases cristalinas se realizó con el software X'Pert High Score Plus, y para la determinación del tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer mostrada a continuación:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

d es el tamaño de cristal (nm)

k es una constante que depende de la forma del cristal con valor aproximado de 0.9

λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (0.154 nm para Cu $K\alpha$)

β es la anchura total a la intensidad media del pico máximo (FWHM)

θ_B es el ángulo de Bragg en la posición del pico máximo (radianes)

2.3.4. Área superficial específica (AS_{BET})

El área superficial específica en las muestras se determinó a partir de la adsorción de N_2 sobre los polvos de titania en un equipo HORIBA modelo SA-9600. Las muestras fueron desgasificadas a 120°C por 20 min antes de determinar el área superficial específica de cada muestra.

En este caso no fue necesario realizar los cálculos con la isoterma, ya que el equipo utilizado arroja el valor directo de área por celda mediante una diferencia en peso de las celdas empleadas para la medición, mostrando la relación en la siguiente ecuación:

$$AS_{BET} = \frac{W_i - W_m}{A} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

W_i es el peso inicial de la celda (g/celda)

W_m es el peso de la celda con la cantidad de muestra a medir (g/celda)

A es el valor del equipo (m^2 /celda)

2.3.5. Espectroscopía RAMAN

Las bandas de espectroscopía características del TiO_2 en fase anatasa de las muestras dopadas y sin dopar, fueron obtenidas a partir de un microscopio de imagen Raman Renishaw operado

con láser verde de longitud de onda 488 – 514.5 nm. Se utilizó una muestra de TiO₂ comercial en fase anatasa para comparar el desplazamiento de los picos característicos de dicha fase. Las muestras se depositaron sobre un substrato de vidrio en cantidades de 5 µl. Con esta técnica es posible realizar un estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia, basándose en la dispersión inelástica (también llamada Dispersión Raman) de luz monocromática.

2.3.6. Espectroscopia UV-Vis

Para evaluar la absorción de las muestras de TiO₂ dopadas y sin dopar, se realizaron mediciones en un espectrofotómetro Cary modelo 5000, realizando las mediciones en modo líquido en una celda de cuarzo, utilizando una línea base de agua destilada (H₂O) con un rango de medición de 200 a 800 nm de longitud de onda.

Esta técnica se basa en utilizar fotones en la región de radiación ultravioleta-visible, utilizando la luz en el rango visible y adyacente al ultravioleta e infrarrojo cercano, donde las moléculas son sometidas a transiciones electrónicas. Es una técnica muy utilizada, ya que trata con transiciones desde el estado basal al estado excitado en el modo de absorción. Por medio de los espectrogramas obtenidos, es posible determinar el band gap del material realizando una gráfica basada en el coeficiente de absorción del material y la energía del electrón.

2.3.6.1. Cálculo del band gap

Los pasos para determinar el band gap del material del espectro de absorción son:

1. A partir de los datos de la gráfica de absorción UV-Vis, se emplean los valores de longitud de onda para calcular la energía del fotón, usando la siguiente fórmula:

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde, $h\nu$ es la energía del fotón (eV), λ es la longitud de onda a partir de los valores de la gráfica de absorción y 1240 es el valor obtenido de la multiplicación de la velocidad de la luz y la constante de Planck.

2. Posteriormente, se calcula el coeficiente de absorción a partir de muestras líquidas con la siguiente fórmula:

$$\alpha = \ln \frac{1}{10^{-A}} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde, α es el coeficiente de absorción y A es valor de absorbancia.

3. Finalmente, se realiza una gráfica de energía del fotón ($h\nu$) contra la multiplicación del coeficiente de absorción por la energía del fotón ($(\alpha h\nu)^{1/2}$). A continuación, de la gráfica obtenida se realiza una extrapolación de la porción lineal de la curva hasta el valor cero de absorción. El intercepto de la extrapolación con el eje de energía nos da el valor del band gap.

CAPÍTULO III. RESULTADOS

En el presente capítulo, se integran y discuten los resultados obtenidos en el proceso de síntesis y tratamientos hidrotermales, tal como se expresó en el diagrama experimental de la Figura 2.1. Primeramente, se reportan los resultados acerca del efecto del dopaje sobre la síntesis de la anatasa. Posteriormente, se exponen los resultados donde se evalúa el efecto del tratamiento hidrotermal en el sol de anatasa codopado y finalmente, se realiza un análisis para la comparación de las propiedades ópticas con la nanoestructura del material.

3.1. Efecto del dopado en el TiO_2

3.1.1. Difracción de rayos X

Del precipitado formado en el proceso de hidrólisis suspendido en agua ultra pura y puesto en reacción con los ácidos y agentes dopantes, se obtiene el sistema coloidal, del cual es necesario identificar la fase primordial y el efecto del dopado por cualquiera de los métodos explicados anteriormente. De acuerdo con el procedimiento efectuado por Muñiz et al. [64], se conoce que la formación de la anatasa es a partir de los 90°C , sin embargo, a 80°C se aprecia claramente que la fase de anatasa se encuentra totalmente formada (Figura 3.1), debido a sus picos representativos a 25.1° , 38.2° y 48° con planos (101), (004) y (200) respectivamente. De acuerdo con la literatura, al incrementar la cantidad de ácido acético se producen cristales de anatasa nanométricos de alta cristalinidad y estabilidad [82], tal como lo comprueba de igual manera Muñiz et al.

Como se observa en la Figura 3.1, para efectos de comparación, se realizó una muestra dopada y sin dopar de acuerdo con la técnica de sol-gel a 80°C , para averiguar por medio de la intensidad y ancho del pico, el cambio sobre la fase y su efecto con la adición del hierro y silicio, así como también comprobar el tamaño de cristal. Adicionalmente, podemos ver que las muestras presentan una sola fase, la anatasa del TiO_2 de acuerdo con la ficha # 96-900-8214 por los planos representativos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) en ángulos de difracción (2θ) de 25.1, 38.2, 48, 53.1, 55, 62.9, 68.91, 70.1, y 75.2° respectivamente [83].

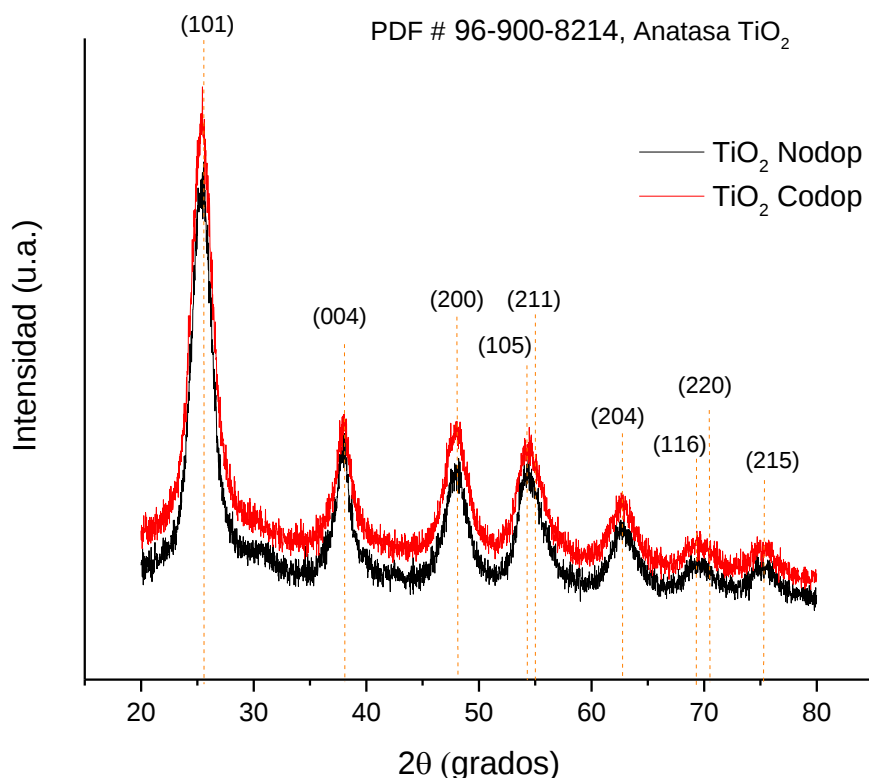


Figura 3.1. Difractogramas de la muestra de TiO_2 sintetizada por sol-gel a 80°C dopada y sin dopar.

Por otro lado, al no observar los planos principales para rutilo, (110), (101) y (211), ubicados en los ángulos 27.28, 36.16 y 54 respectivamente; o los de la fase brookita (210), (111) y (211), con ángulos 25.40, 25.67 y 30.91 respectivamente, se descarta la presencia de éstas fases.

Se puede describir lo mismo para la muestra codopada, que no presenta picos diferentes a los de la muestra no dopada, es decir, que al no presentar los planos principales de hematita (Fe_2O_3) (104), (110) y (116) con ángulos en 33.15, 35.64 y 54.05 respectivamente, o cuarzo (SiO_2) (100) y (011) con ángulos en 20.87 y 26.65 respectivamente, u otro compuesto posible de la reacción de los elementos dopantes con los elementos precursores desde el proceso de síntesis, indica que la muestra está dopada. Debido a que como se observó con Ganesh et al. [70], la cantidad que se utilizó de elementos dopantes es pequeña y se encuentra en solución sólida con la estructura de la anatasa.

Cabe mencionar de la Figura 3.1, que el cambio en la intensidad de los espectros se atribuye a la integración de los elementos dopantes, causando defectos en la estructura de la anatasa por tratarse de elementos con menor radio atómico, e indicando también un debilitamiento gradual de la unión Ti-O.

El tamaño de los cristales de las muestras preparadas, se calculó a partir del plano de difracción principal de la anatasa (101) utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 13). Los resultados demostraron una disminución del tamaño del cristal en comparación con el TiO_2 sin dopar como se muestra en la Tabla 3.1, debido a la introducción del Fe y el Si en la red cristalina del material, ya que se favorece el desplazamiento de los iones a sitios sustitucionales y/o intersticiales de la red, provocando la inhibición de crecimiento en los cristales [84]. Además, esta disminución del tamaño del cristal y modificación en los parámetros de red se puede atribuir a la presencia de varios enlaces formados con los elementos dopantes como, Ti-O-Si, Ti-O-Fe, Fe-Ti-Fe, Si-O-Fe y Ti-Fe-Si, de acuerdo con sus electrones de valencia y electronegatividades. La posición del Fe dentro de la red del TiO_2 no se encuentra bien definida ya que puede ser tanto sustitucional del Ti o del O, como intersticial por tener distintos estados de oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}), en comparación con el Si, que se comporta de forma sustitucional con el Ti [5]. Esta generación de nuevos enlaces provoca defectos no estequiométricos, y mientras menor sea el estado de oxidación de un elemento dopante, habrá mayor generación de vacancias de oxígeno que puede presenciarse en los espectros de rayos X y UV-Vis como un desplazamiento y ensanchado de los picos [85].

Tabla 3.1. Cálculos del parámetro de red para las muestras dopada y sin dopar de TiO_2 .

<i>Muestra</i>	Tamaño de Cristal (nm)	Parámetros de Red	
		a	b
<i>TiO₂ Sin Dopar</i>	4.0619	3.7356	8.941
<i>TiO₂ Dopada</i>	3.8928	3.8850	9.155

3.1.2. Espectroscopía Raman

Por medio de la espectroscopía Raman es posible determinar al igual que con difracción de rayos X, las fases pertenecientes a un material por medio de la identificación de bandas características. En la Figura 3.2, se observan los espectrogramas de Raman de una muestra dopada y no dopada, en comparación con una muestra de TiO_2 comercial en fase anatasa, realizadas para demostrar la estructura de los nanocristales de anatasa.

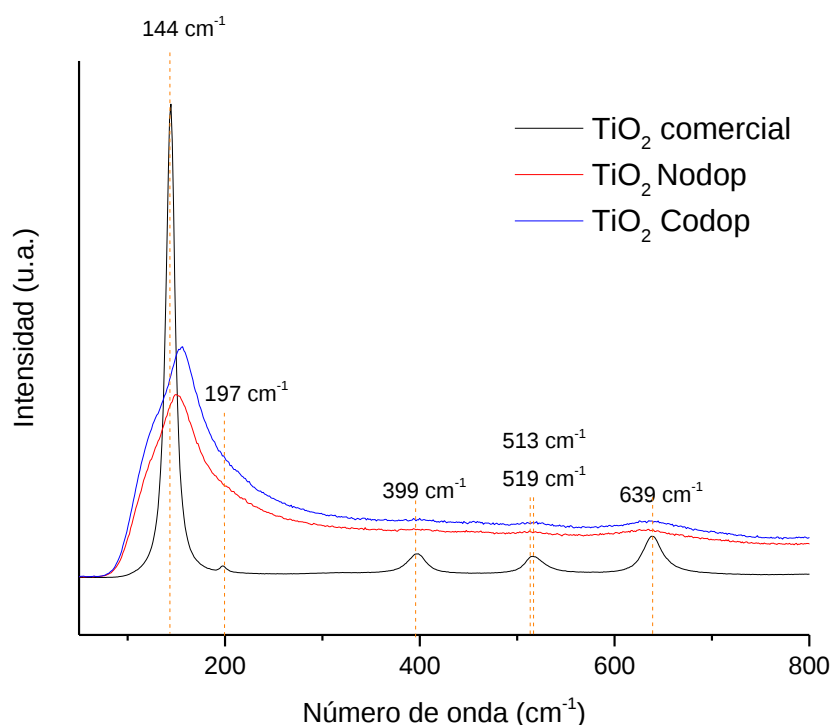


Figura 3.2. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO_2 dopada y no dopada en comparación con una muestra de TiO_2 comercial en fase anatasa.

En base a la literatura, la anatasa presenta seis bandas ubicadas a 144, 197, 399, 513, 519, y 639 cm^{-1} [86] corroborando la existencia de la fase con los espectros de rayos X, siendo los más intensos entre las bandas de 144 y 639 cm^{-1} . De igual manera, la ausencia de otras bandas o picos correspondientes a rutilo, brookita u óxidos de los dopantes, así como el desplazamiento de las bandas a valores mayores de número de onda, indica un dopaje satisfactorio y una distribución uniforme de los iones metálicos en los sitios de iones del titanio.

Se puede observar que la banda principal de la anatasa se encuentra a 144 cm^{-1} en ambas muestras, ya que ésta surge de la vibración externa de la estructura de la anatasa (O-Ti-O) e indica la formación de orden de largo alcance. Por otro lado, la banda ubicada a 197 cm^{-1} notoria para la muestra comercial de anatasa (línea negra o última de arriba abajo), no se observa para las otras muestras por ser intrínsecamente débil, haciéndose prominente con temperaturas de obtención mayores ($\sim 500^\circ\text{C}$) [87]. En el caso de las bandas con mayor número de onda (399 , 519 y 639 cm^{-1}), claramente no se observan tan sobresalientes como en el caso de la muestra comercial, que se atribuye a una mejor cristalinidad por un método de preparación comercializado; al igual que con un patrón de rayos X comercial. No obstante, comparando la muestra dopada (línea azul o primer línea de arriba a abajo) con la muestra no dopada (línea roja o intermedia), se logra observar una mejor intensidad tanto en la banda principal, como en la última que se comienza a formar el relieve [88]. El cambio en la posición y forma de los picos en los espectros de Raman puede atribuirse a varios factores tales como defectos no estequiométricos, desorden inducido por fases de menor importancia, confinamiento de fonones, tensión en la red, falta de homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula, entre otros. Por lo tanto, en muchos casos estos cambios dependen de más de un factor [88].

3.1.3. Espectroscopía UV-Vis

Para determinar el comportamiento de la respuesta espectral se realizaron mediciones de absorción para las muestras de TiO_2 sin dopar y dopada como se observa en la Figura 3.3.

Se puede apreciar que no existe una variación significativa entre ambas curvas, ya que la absorción de la muestra de TiO_2 dopada (línea roja) sigue presentando absorción únicamente en el rango de ultravioleta ($<350\text{nm}$) al igual que la muestra sin dopar (línea negra), debido a que es la respuesta normal de la anatasa al espectro electromagnético. No obstante, se logra distinguir que en los 350 nm de longitud de onda existe una pequeña diferencia en la absorción mejormente apreciada en el recuadro de la Figura 3.3, donde dicha diferencia corresponde a un 43% de aumento en absorción de la muestra dopada con respecto a la no dopada realizando una razón de proporción.

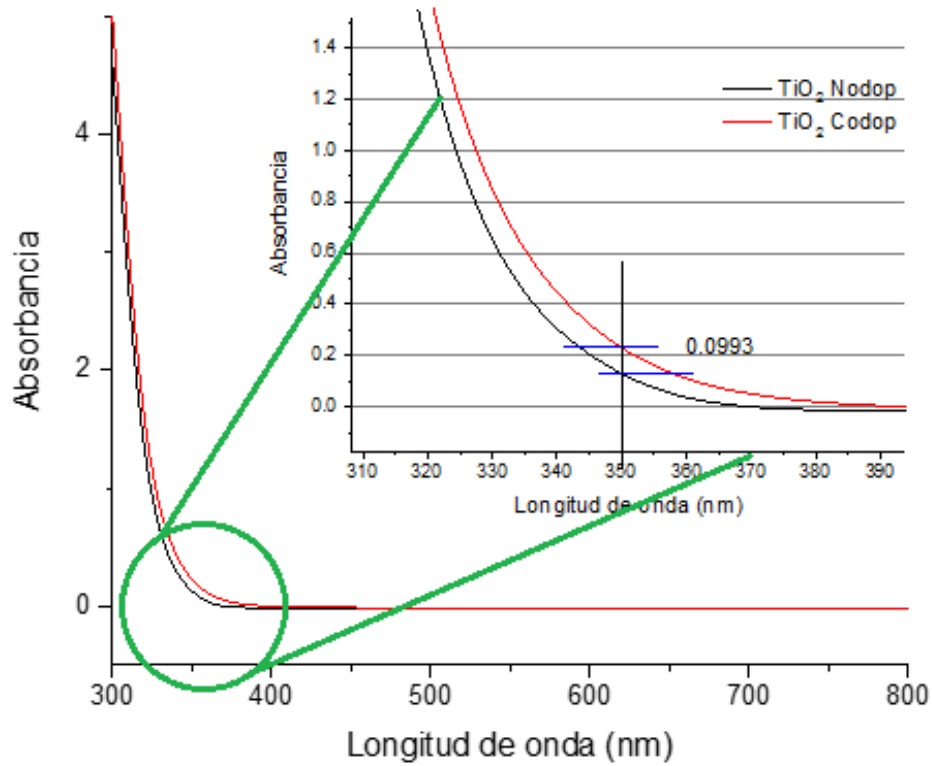


Figura 3.3. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO_2 , dopada y no dopada, con el recuadro que distingue la diferencia de absorción entre ambas muestras.

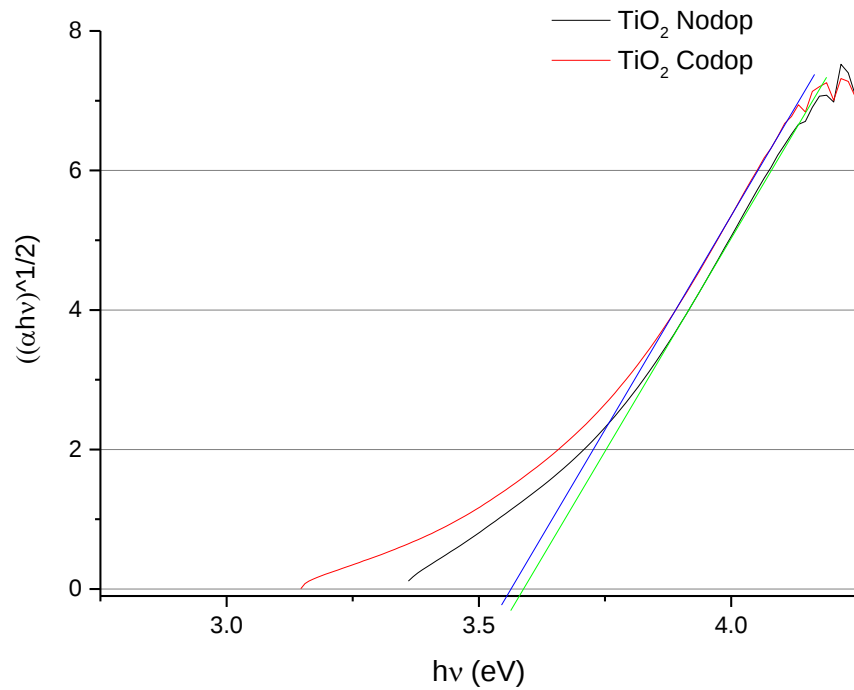


Figura 3.4. Gráficas de $((\alpha h\nu)^{1/2})$ vs energía de banda prohibida ($h\nu$) de las muestras de TiO_2 dopada y sin dopar.

Este comportamiento, puede ser atribuido principalmente a las diferencias en el band gap de ambos, ya que de acuerdo con la Figura 3.4, se puede apreciar una gráfica de bandas de energía de ambas muestras, donde el intersepto de la tangente de las curvas con el valor cero del eje x corresponde al valor de su banda prohibida, siendo de 3.59 eV para la muestra no dopada y de 3.56 eV para la dopada, concordando que a menor valor de band gap existe una mayor facilidad de transferencia electrónica permitiendo mejor absorción, a pesar de no presentarse aún en el rango visible.

3.1.4. Microscopía electrónica (MEB y MET)

Para observar qué morfología se obtuvo del proceso de síntesis, se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica a las muestras de TiO_2 dopada y sin dopar como se observan en la Figura 3.5, donde se aprecian las micrografías de microscopía electrónica de barrido, mostrando cómo ambas muestras se encuentran conformadas por partículas muy pequeñas, estando de acuerdo con los datos de difracción de rayos X en cuanto al tamaño de cristal, que se encuentran en dimensiones nanométricas.

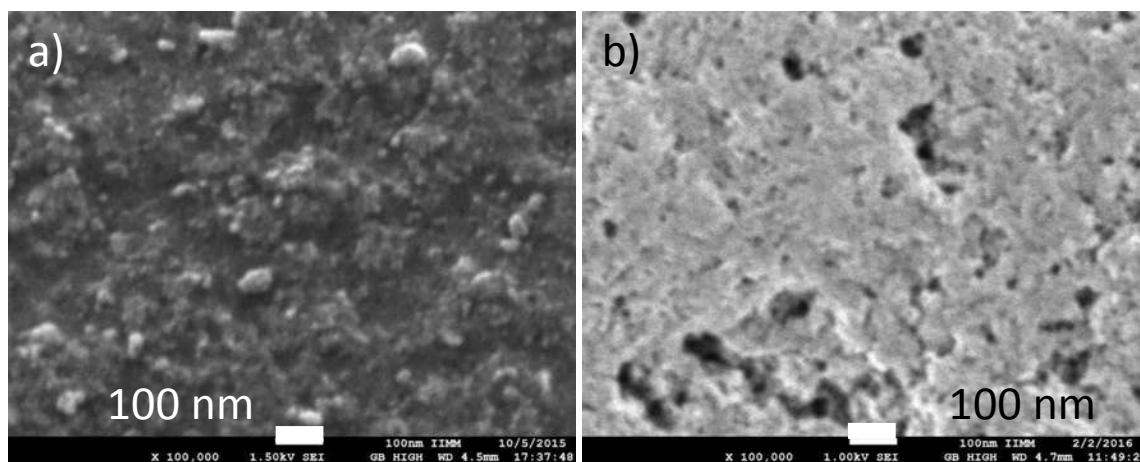


Figura 3.5. Micrografías MEB-EC de las muestras de TiO_2 a) no dopada y b) dopada con Fe y Si.

No obstante, se aprecia que dichas nanopartículas se encuentran demasiado aglomeradas mostrando superficies con mucha rugosidad y porosidad, por lo que no es posible identificar o diferenciar de manera clara las partículas individuales.

A grandes rasgos, no se observan cambios significantes en ambas muestras, a pesar de esto, con microscopía electrónica de transmisión es posible observar las muestras a mayor detalle y revelar la estructura interna del material, además de obtener una medición más exacta del tamaño de partícula y morfología por ostentar mayor poder de resolución. En la Figura 3.6, se presentan micrografías de muestras de TiO_2 dopadas con tratamiento hidrotermal efectuado a 150 y 200°C por 15 horas, en este caso a diferencia con las micrografías anteriores, aquí es posible determinar que la morfología de las muestras correspondientes es similar a la esférica ya que logran apreciarse de mejor manera las fronteras de las partículas por medio de la identificación en la orientación de los planos de cada una.

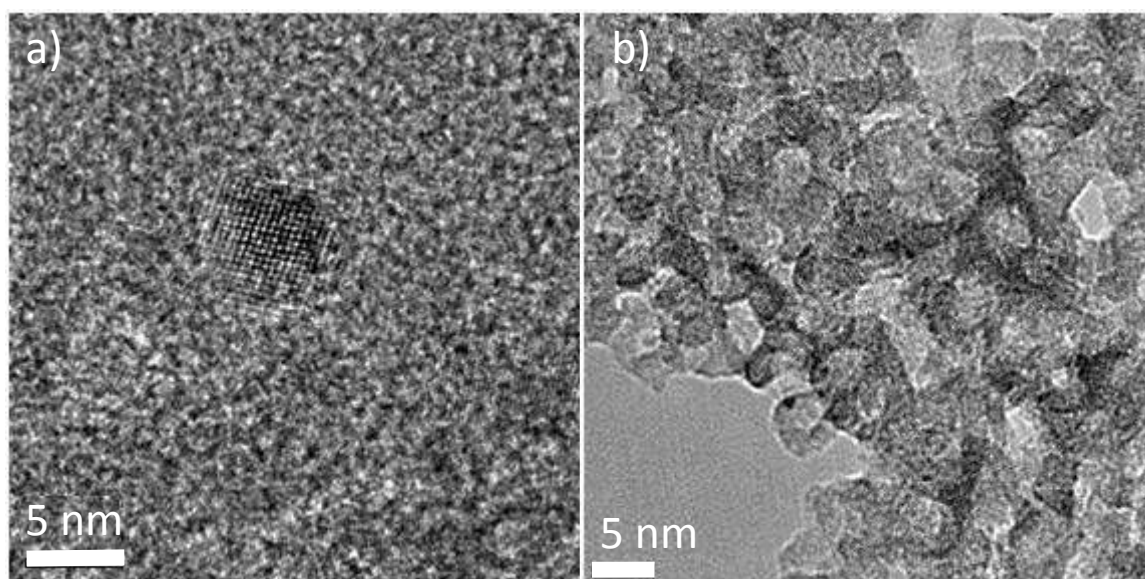


Figura 3.6. Micrografías MET-AR de muestras de TiO_2 dopadas con Fe y Si con tratamiento hidrotermal a a) 150°C y b) 200°C ambas por 15 h.

De la muestra a 150°C (Figura 3.6a), se logra observar un cristal individual de anatasa con tamaño aproximado de 5 nm, y en el caso de la muestra a 200°C (Figura 3.6b), se aprecia una superposición de cristales de la misma fase con tamaños dentro del rango de 4 a 6 nm.

3.1.5. Área superficial específica (AS_{BET})

Con las técnicas de caracterización estructural descritas con anterioridad es posible determinar tanto el tamaño como la morfología del material, sin embargo, también es importante determinar un parámetro cuantitativo que depende de dicha morfología como el

área superficial específica, generalmente siendo mayor para estructuras similares a las esféricas por tratarse de la geometría más compacta y, por lo tanto, con mayor área superficial ya que la relación superficie/volumen (sa/v) de ésta es la más pequeña en comparación con otras formas geométricas como el cubo o tetraedro.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores de área superficial de la muestra no dopada y dopada de TiO_2 , obtenidos a partir de los datos del equipo y los cálculos realizados con la ecuación 14. Puede apreciarse que dichos valores son muy cercanos entre sí y que presentan una elevada área superficial específica, sin embargo, esta diferencia en áreas es relacionada con lo explicado anteriormente; que con el efecto del dopaje se evita un crecimiento de partícula y, por lo tanto, la muestra dopada presenta mayor área superficial. Por otro lado, como la diferencia en dichos valores no es grande, se considera despreciable.

Tabla 3.2. Valores de área superficial específica para las muestras de TiO_2 dopada y no dopada.

<i>Muestra</i>	<i>Área superficial específica (m^2/g)</i>
<i>TiO_2 dopado</i>	230.3
<i>TiO_2 no dopado</i>	225.4

3.2. Comportamiento del tratamiento hidrotermal

En esta sección, se describen los fenómenos ocurridos después de haber aplicado las diferentes condiciones de tratamiento hidrotermal a la suspensión coloidal de TiO_2 de acuerdo con la Tabla 2.1, donde se afecta principalmente la cristalinidad y el crecimiento de la partícula.

3.2.1. Efecto del tiempo

3.2.1.1. Difracción de rayos X

De acuerdo con las Figuras 3.7 a 3.9, se observa cómo afecta el tiempo en la cristalización de la fase anatasa, es decir, a temperaturas fijas el transcurso del tiempo favorece al acomodo

de los átomos de Ti y O en la posición tetragonal de la anatasa, y de igual manera los iones dopantes en posiciones substitucionales o intersticiales en la red. Es notorio que, a temperaturas más elevadas el tiempo tiene mayor influencia, esto es porque las muestras a 200°C son las que presentan los picos más definidos de la fase anatasa. Por otro lado, al incrementar el tiempo se puede observar que no existe un cambio de fase o presencia de otras fases de reacción, ya que como se describió anteriormente al analizar el dopaje del TiO₂, no se observan picos de difracción adicionales a los de la anatasa.

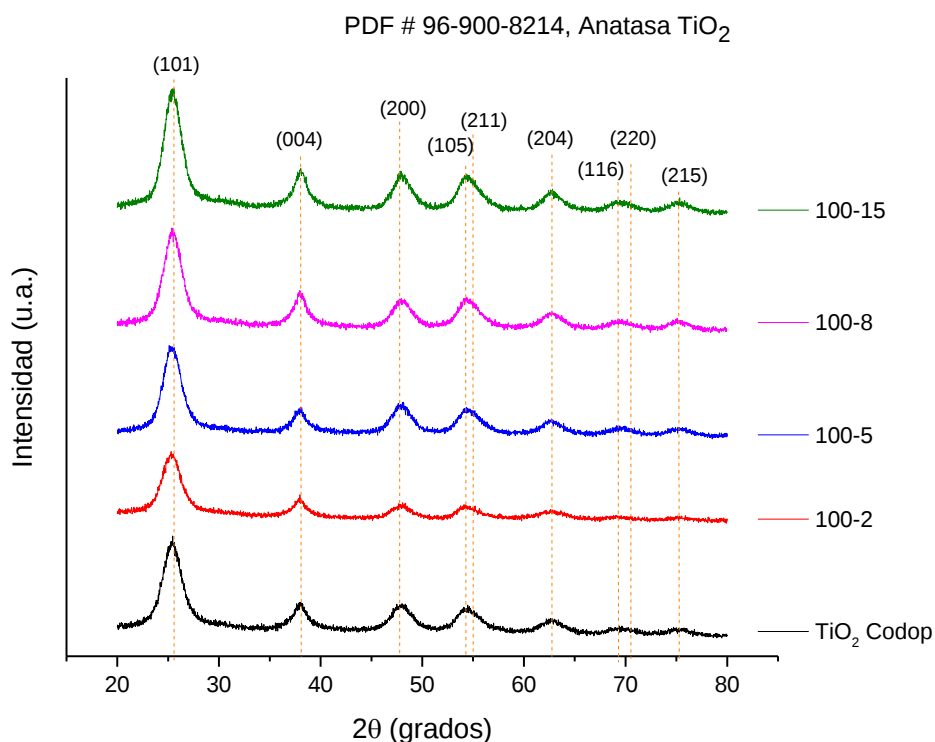


Figura 3.7. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO₂ a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 100°C.

Y. Li et al. [61] demuestran de la misma manera mediante una síntesis de baja temperatura, la influencia del tiempo en la estructura del TiO₂, mostrando el espectro de los nanopolvos obtenidos de la síntesis comparados con los envejecidos a 100°C por 12 horas, como cristaliza únicamente a la fase anatasa sin presenciar picos de fase rutilo.

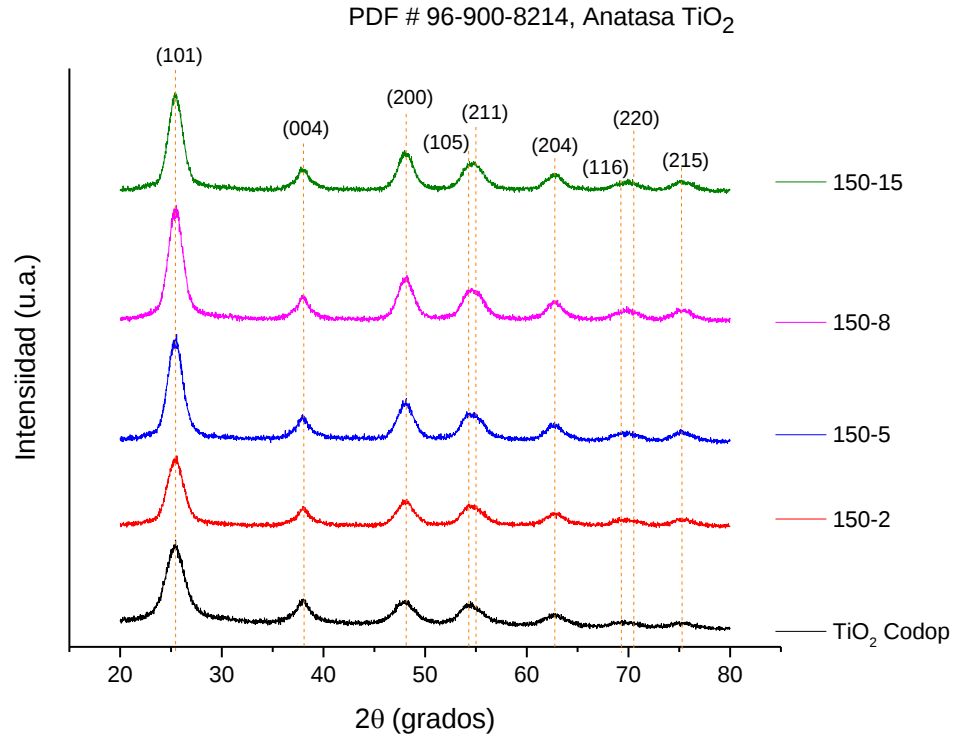


Figura 3.8. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 150°C .

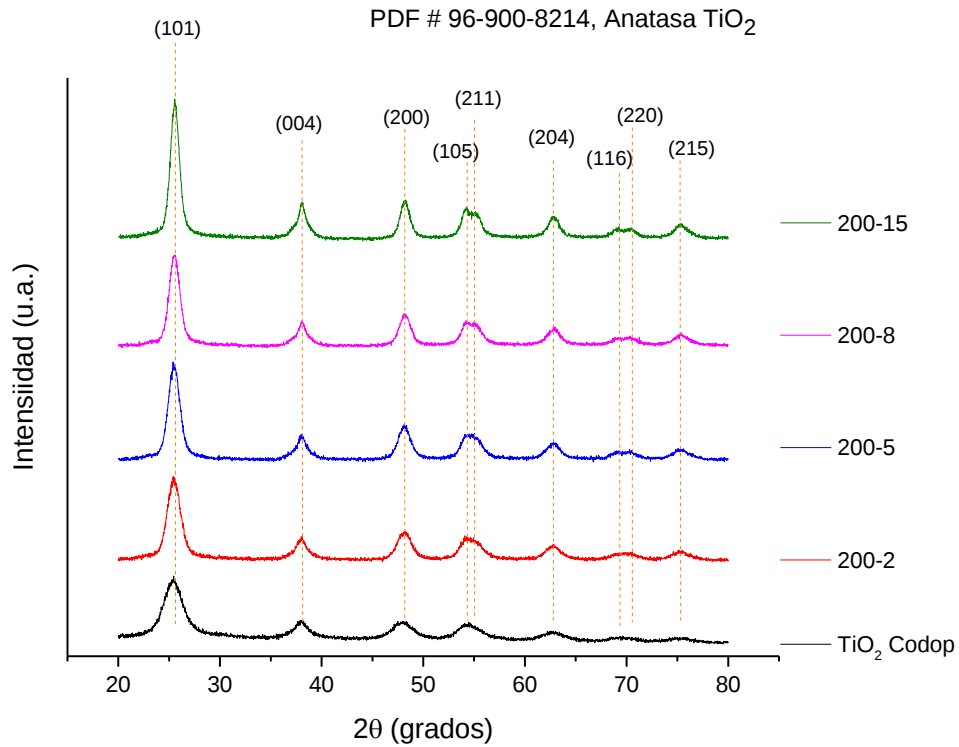


Figura 3.9. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 200°C .

Sin embargo, realizan otra serie de estudios de envejecido, primero a temperatura ambiente donde después de 4 semanas los picos de anatasa disminuyen y se distinguen picos de la fase rutilo. Y el segundo estudio de envejecido se realizó a las 3 semanas con diferentes temperaturas, presentando además de la fase anatasa picos de rutilo y brookita. En este caso, no se efectuó un envejecido tan prologado ya que se observa que, a pesar de no inducir temperatura el tiempo de envejecido afecta también al cambio de fase.

3.2.1.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 3.10, se presentan los espectrogramas Raman de las muestras a 100°C con variación en el tiempo junto con una muestra de TiO₂ comercial en fase anatasa para comparación, y se observa un efecto intrínseco en la intensidad del pico para las muestras dopadas, es decir, que a mayor tiempo mayor intensidad en el pico principal de la anatasa (144 cm⁻¹). De igual forma, se aprecia un desplazamiento a mayores números de onda en el pico principal indicando el efecto del dopaje, así como también, tamaños de partícula pequeños.

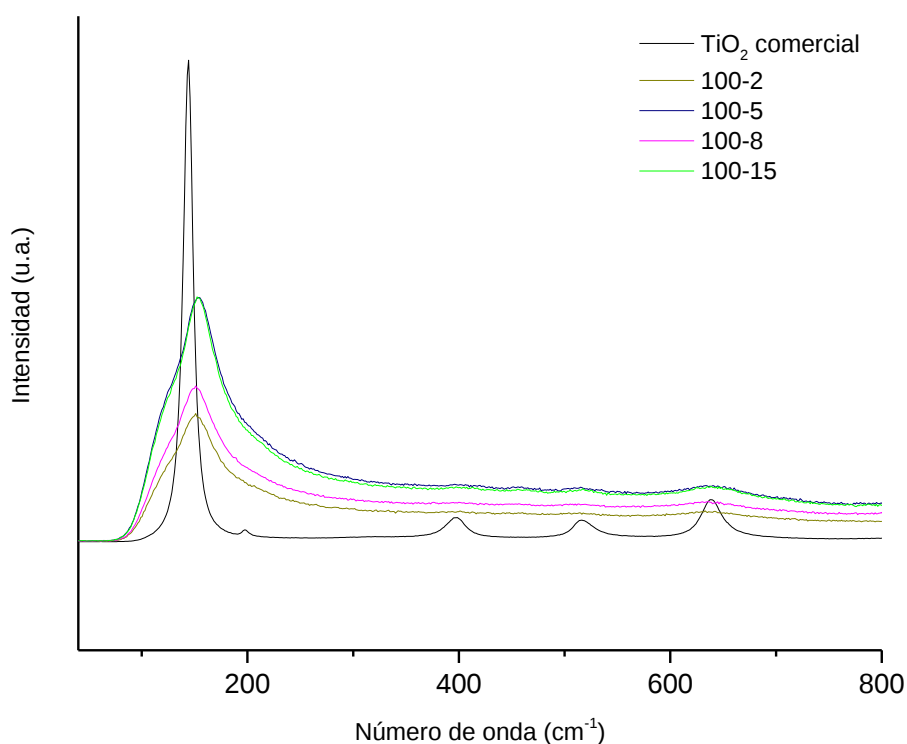


Figura 3.10. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 100°C comparadas con una muestra comercial de TiO₂ en fase anatasa.

Otro aspecto, es el ensanchamiento de los picos y disminución en la amplitud de las bandas, provocado de igual manera por la introducción del Fe y el Si en la red. Caso similar con Nguyen et al. [89], que demuestran cómo al dopar con vanadio (V^{4+}) las bandas en sus espectrogramas Raman se vuelven más anchas y asimétricas después del dopado y también al incrementar la cantidad de elemento dopante, debido principalmente a la distorsión causada por la falta de oxígenos en la estructura, fenómeno muy parecido y comparado con rayos X, discutido con anterioridad.

Para las Figuras 3.11 y 3.12, se muestran los espectrogramas de las muestras dopadas a 150 y 200°C respectivamente, donde se puede apreciar también el desplazamiento del pico principal de anatasa a números de onda mayores.

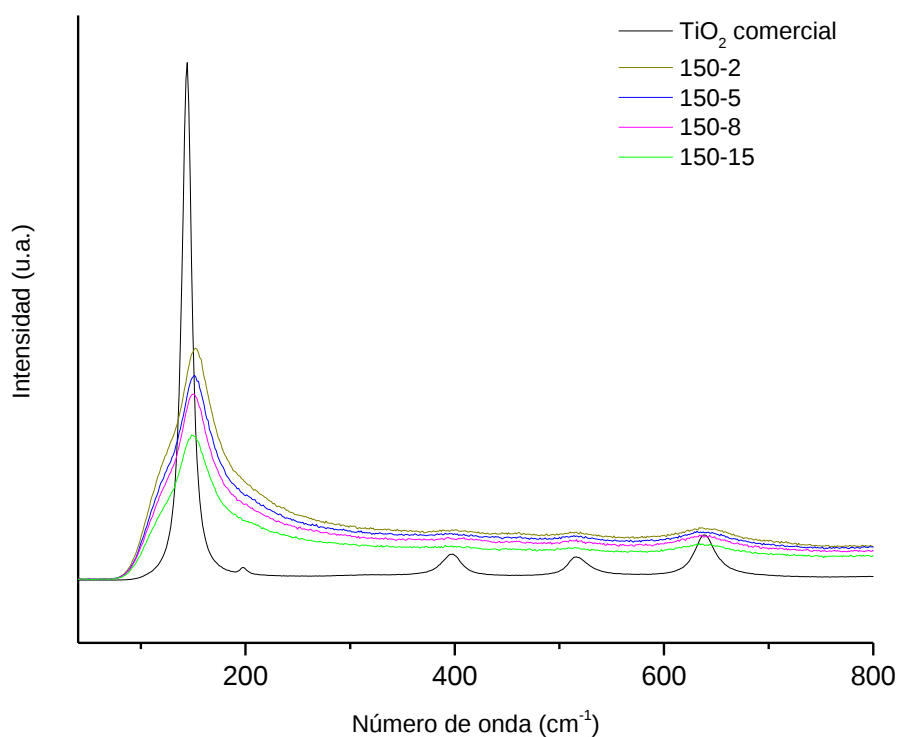


Figura 3.11. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO_2 dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 150°C comparadas con una muestra comercial de TiO_2 en fase anatasa.

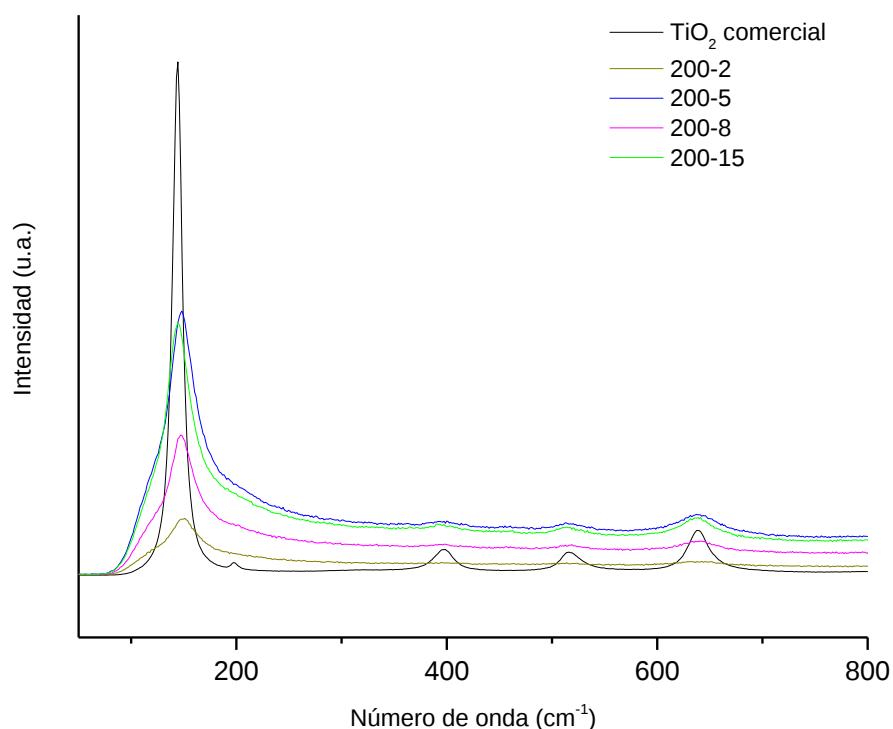


Figura 3.12. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO_2 dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 200°C comparadas con una muestra comercial de TiO_2 en fase anatasa.

De igual forma que el desplazamiento, la disminución en las intensidades de las bandas indica un decrecimiento en el tamaño de la partícula, no obstante, cuando se presentan a 200°C las bandas comienzan a definirse de mejor manera a números de onda mayor, principalmente la banda ubicada a 639 cm^{-1} , lo que puede atribuirse a una mejor cristalinidad de la muestra por estar expuesta a mayor temperatura y mayor tiempo, pero sin señales de mostrar otras bandas como las de rutilo, brookita o de reacción de los elementos dopantes como hematita o cuarzo.

3.2.1.3. Espectroscopía UV-Vis

En las Figuras 3.13 a 3.15, se presentan los espectrogramas de absorción de las muestras de TiO_2 codopadas a temperaturas constantes y variación en tiempo. Generalmente el TiO_2 presenta una fuerte absorción en el rango UV ($<380\text{ nm}$), sin embargo, se puede apreciar que, para una temperatura determinada conforme aumenta el tiempo del tratamiento hidrotermal,

se comienza a distinguir una variación en las curvas con un incremento en la absorción, siendo preferencial aún en la parte ultravioleta pero también hacia el rojo (750 nm), donde a temperaturas mayores ese cambio en desplazamiento se hace cada vez más notorio.

La mejora en la absorción dentro del rango de la luz visible se puede atribuir a dos motivos principales, uno de ellos es que los iones dopantes Fe y Si se distribuyen de manera homogénea dentro de la red del TiO_2 como se observó en las técnicas de difracción de rayos X y Raman al no presentar fases distintas, y segundo, debido a este efecto de dopaje es posible formar nuevos niveles de energía en la parte superior de la banda de valencia del TiO_2 , es decir, la formación de dichos niveles intermedios favorecen la reacción de generación de electrones cuando está en contacto con la luz visible (de acuerdo con la Ec. 1). Sin embargo, como el material presenta tamaños de partícula nanométricos es muy difícil modificar el valor de su band gap para favorecer la absorción a rangos de longitud de onda mayor por los efectos cuánticos. A pesar de esto, se logra apreciar que el dopaje logra una diferencia significativa en cuanto a absorción, ya que de la muestra codopada obtenida de la síntesis a la muestra a 200°C por 15 horas existe un gran incremento.

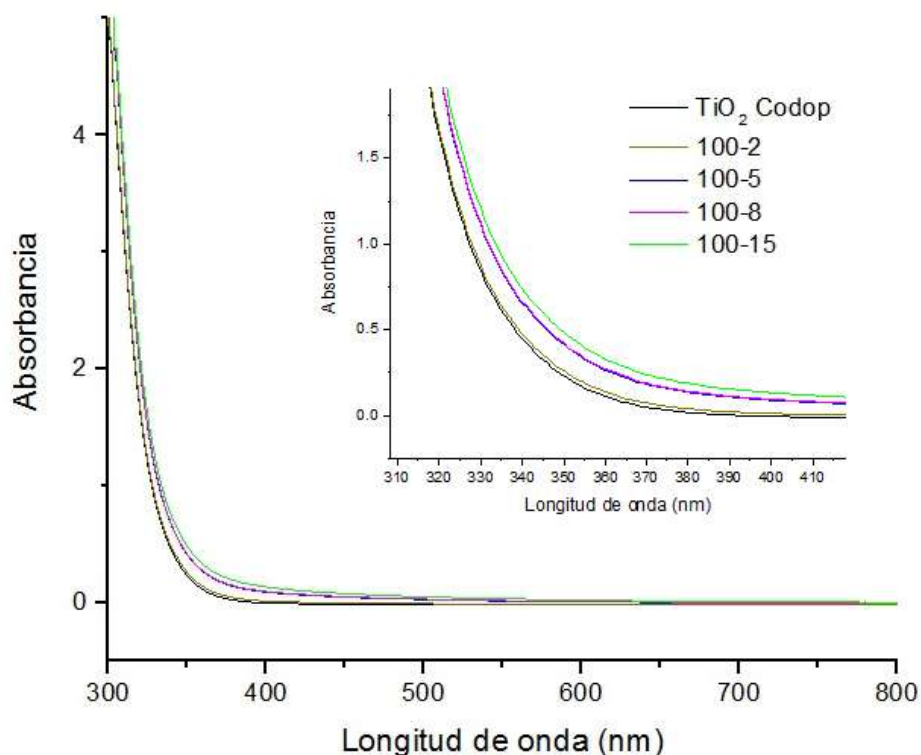


Figura 3.13. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO_2 dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 100°C .

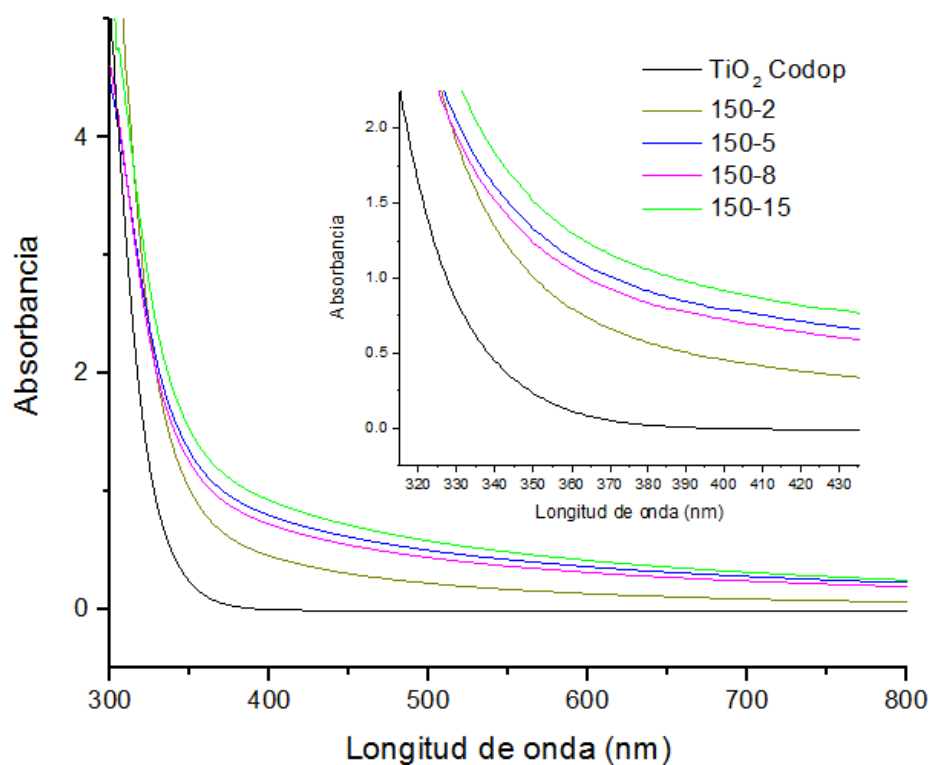


Figura 3.14. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 150°C.

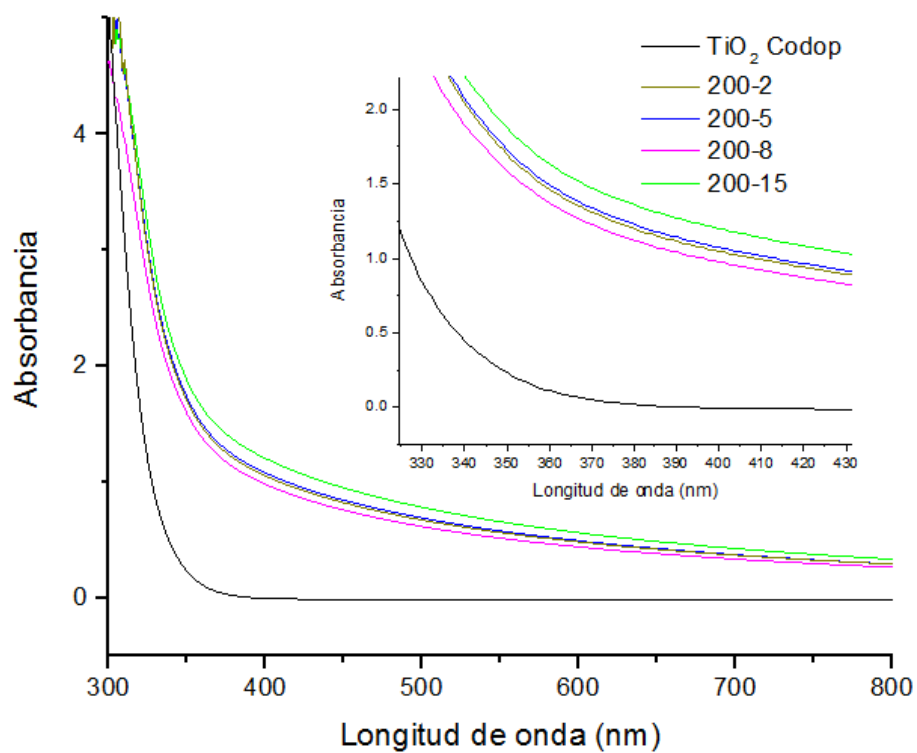


Figura 3.15. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes tiempos (2, 5, 8, 15 h) expuestas a 200°C.

En el trabajo de Fu Xiaoming [90], se presenta un estudio sobre nanopartículas de anatasa sintetizadas vía hidrotermal variando los valores de pH de la solución. Mediante esta variación, comprueban cómo la absorción del TiO_2 incrementa en el rango visible a distintos valores de pH, sin embargo, el incremento no sobrepasa más del 0.4 del valor de absorbancia además de que la absorción es impredecible al no seguir un comportamiento secuencial. Por otro lado, como se observó en las gráficas anteriores, al agregar elementos dopantes a la estructura del TiO_2 , se observa cómo la absorbancia es mayor comparado con puras nanopartículas de anatasa.

3.2.2. Efecto de la temperatura

Como un análisis similar, se realizó una comparación con el efecto de la temperatura a tiempos constantes en las diferentes técnicas de caracterización.

3.2.2.1. Difracción de rayos X

En las Figuras 3.16 – 3.19, se presentan los difractogramas de las muestras de TiO_2 dopadas con una comparación a tiempos constantes de tratamiento y variación en temperatura, añadiendo la muestra codopada para efectos de comparación ya que no presenta tiempo de tratamiento hidrotermal.

De acuerdo con lo observado existe una mayor influencia con la temperatura, ya que al mantener un tiempo constante se logra apreciar de mejor manera el incremento en cristalinidad de todas las muestras en comparación con la obtenida directamente después del proceso de sol-gel con reflujo. Es muy evidente que, con los mayores tiempos, las muestras presenten más cristalinidad y mayor tamaño de cristal, reflejado en que el ancho de los picos disminuye y la intensidad aumenta considerablemente.

En la Figura 3.16 se puede observar también, que sobre los picos de 25.1° , 38.2° y 48° la disminución de la amplitud conforme aumenta la temperatura se hace evidente, sin embargo, con los picos posteriores a los 50° ya no es tan apreciable, pero continúa incrementando debido a la posición del Fe y Si en la estructura de la anatasa.

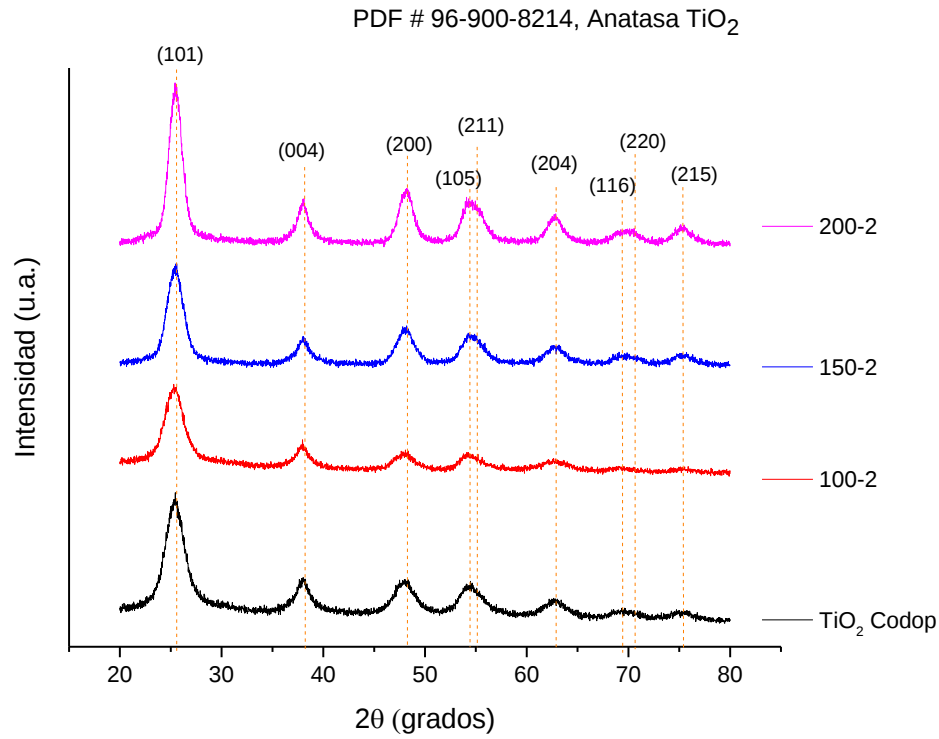


Figura 3.16. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 2 h.

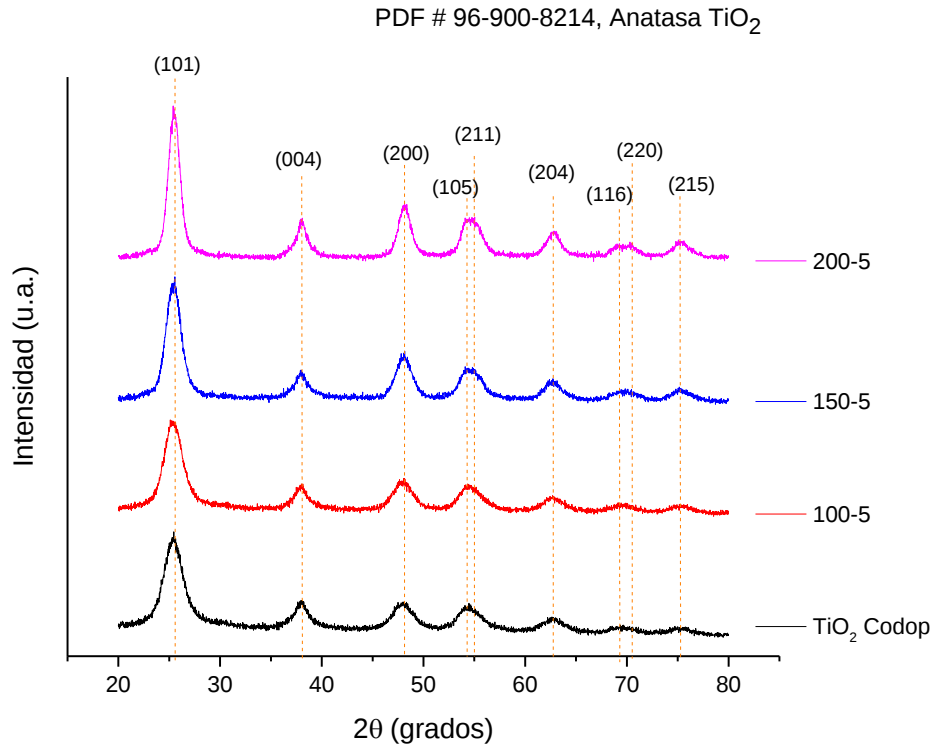


Figura 3.17. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 5 h.

En la Figura 3.17, el incremento de la intensidad del pico principal de la anatasa (101), de la temperatura más baja (100°C) a la temperatura más alta (200°C), aumenta hasta un 34% con respecto al valor máximo obtenido. Sin embargo, se sigue observando que el incremento en los picos a ángulos mayores es poco perceptible. Esta variación en los difractogramas se debe principalmente a la modificación estructural de la anatasa, sin embargo, existe mejora en la cristalinidad de la fase al ver los picos mejor definidos con una temperatura de 200°C sin presencia de fases ajenas.

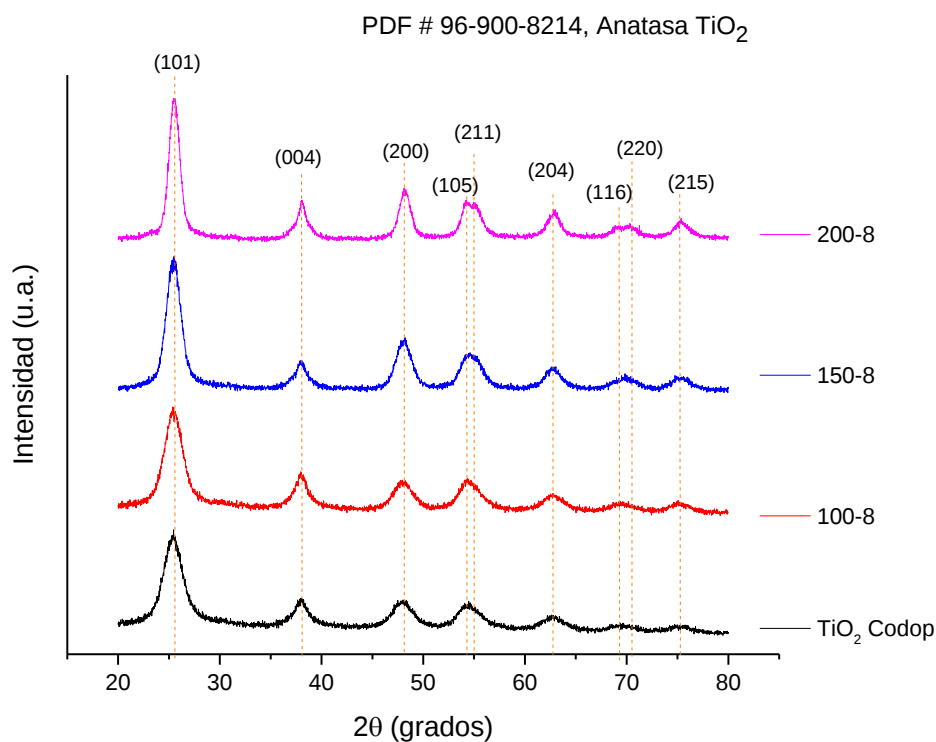


Figura 3.18. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 8 h.

En cuanto a las Figuras 3.18 y 3.19, al ser los mayores tiempos de exposición en el tratamiento hidrotermal, se comprueba que, con el efecto del tiempo, incrementa la intensidad de los picos a 25.1°, 38.2° y 48° en casi un 40%. Sin embargo, en los picos mayores a 60°, no se logra observar un gran cambio en comparación con los picos principales de la fase. De igual manera, no se identifican otros picos además de la fase anatasa, sin embargo, esto no garantiza la transformación de la fase anatasa a rutilo ya que como se vio con anterioridad, aún sin la aplicación de temperatura al dejar la muestra con un largo tiempo de envejecido es posible dicha transformación.

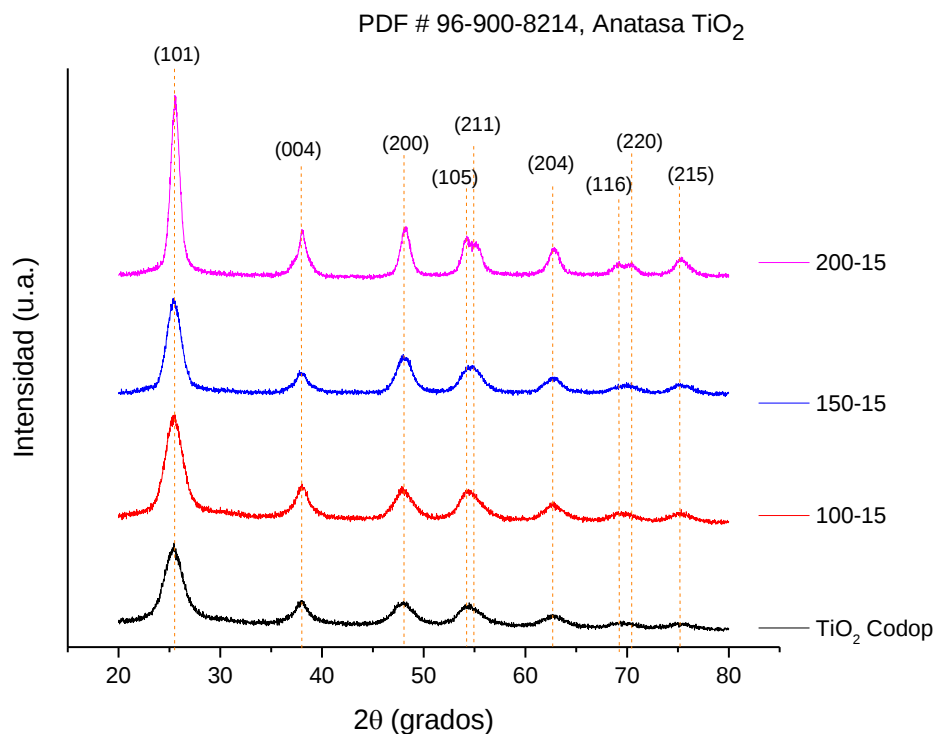


Figura 3.19. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO₂ a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 15 h.

Ahora bien, si se aplica temperatura es más probable que suceda el cambio de fase y que reaccionen los elementos dopantes, como el caso de Nadir Abbas et al. [91], que obtienen un sistema TiO₂-Fe₂O₃ y estudian el efecto del contenido de hematita en las propiedades fotocatalíticas del material. Ellos presentan mediante difracción de rayos X cómo a una temperatura de 600°C obtienen fase anatasa, pero al variar el contenido de Fe en la estructura, éste reacciona y se forma la fase de hematita además de cambiar a fase rutilo. Por otro lado, realizaron otro estudio con un contenido constante de Fe y variación en temperatura, mostrando que de 600 a 800°C la fase de anatasa cambia a rutilo sin presenciar la fase de hematita y esto es debido principalmente a que el TiO₂ estando en fase rutilo presenta mayor capacidad de retención de Fe dentro de la estructura.

Finalmente, se observan en la Tabla 3.3 los valores de tamaño de cristal obtenidos a partir de la fórmula de Scherrer a partir del plano principal de anatasa, de igual manera que como se calcularon los tamaños de las muestras dopada y no dopada (Ec. 13).

Los tamaños de cristal de las muestras de TiO₂ dopada y sin dopar, se distingue que son muy pequeños, alrededor de 4 nm. De acuerdo con lo reportado, estos tamaños nanométricos son

esperados a partir del método de síntesis sol-gel; la morfología que se observó mediante microscopía electrónica de transmisión fue similar a la esférica y, por ende, el área superficial de dichas muestras es grande. Estas características son favorables, ya que manejar dimensiones tan pequeñas permite tener un gran número de sitios de reacción, elevada área superficial, mejora en las propiedades físicas a causa del efecto cuántico, entre otras. Consecuentemente, se aprecia que conforme aumenta el tiempo y la temperatura del tratamiento hidrotérmico, el tamaño de cristal incrementa también pero no de una manera drástica y repentina, como cuando se utilizan métodos de alta temperatura que generan un riesgo en la estructura, por ejemplo, un cambio de fase.

Tabla 3.3. Tamaños de cristal de todas las muestras de TiO₂, calculados por la fórmula de Scherrer.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
No dopada	4.0619
Dopada	3.8928
100-2	4.0297
100-5	4.2396
100-8	4.5237
100-15	4.7127
150-2	5.1866
150-5	5.3505
150-8	5.6958
150-15	6.099
200-2	6.2707
200-5	7.6626
200-8	8.9672
200-15	9.4277

Este incremento sin cambio súbito en el tamaño de cristal, es debido a la estabilidad con los ácidos utilizados desde el proceso de síntesis, al igual que por la adición de los elementos dopantes, que ayudan a incrementar el proceso de nucleación de partículas y retardar el proceso de crecimiento. Se observa que, con la muestra de 200°C por 15 horas, se obtuvo un tamaño de cristal de 9.42 nm, indicando que el crecimiento del cristal fue de alrededor del 60% en comparación con la muestra codopada sin tratamiento hidrotermal.

Como herramienta complementaria para efectos de comparación, se presentan las Figuras 3.20 y 3.21, donde se ve de manera simple en ambas gráficas cómo el tiempo y la temperatura influyen en el crecimiento del cristal.

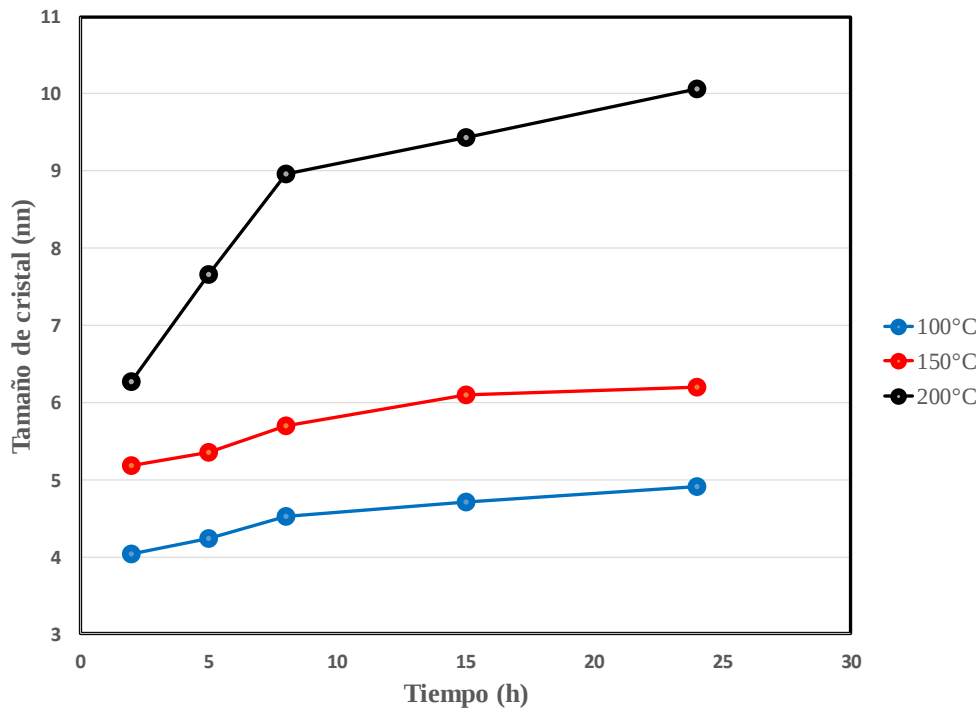


Figura 3.20. Gráfica comparativa del tamaño de cristal contra tiempo a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal.

Es decir, en la Figura 3.20, el crecimiento del cristal para las temperaturas de 100 y 150°C se comporta de manera lineal, al observar un cambio muy pequeño en las pendientes de las líneas. Sin embargo, con la temperatura de 200°C ya se ve un gran cambio en la pendiente, lo que indica que efectivamente utilizar temperaturas elevadas repercute en mayor grado a la estructura.

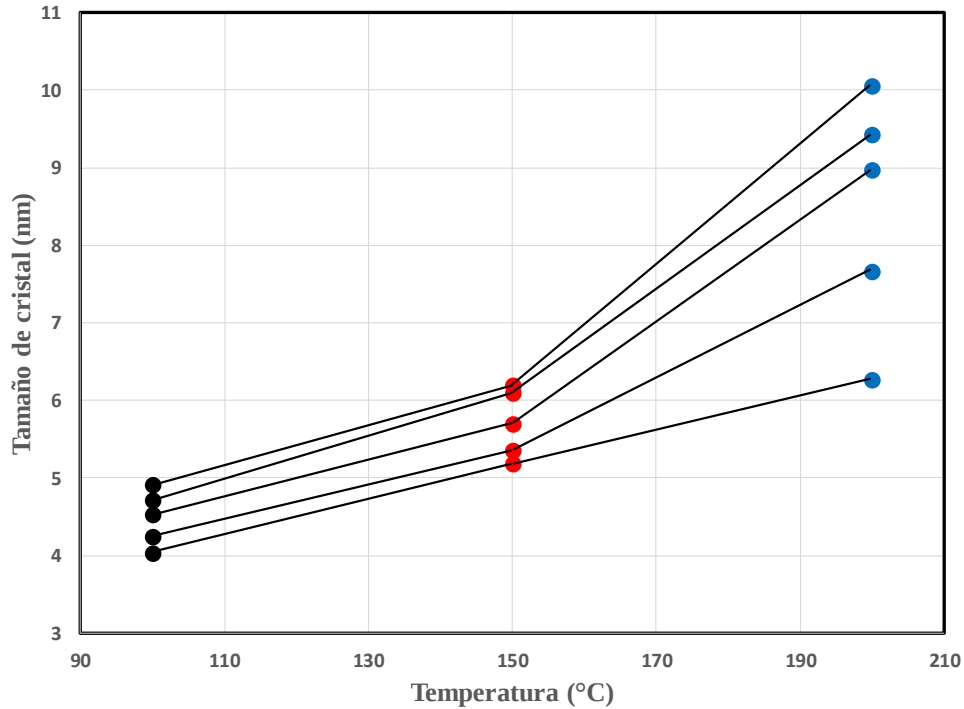


Figura 3.21. Gráfica comparativa del tamaño de cristal contra temperatura con un incremento en el tiempo.

De igual manera, en la Figura 3.21, a las temperaturas de 100 y 150°C la relación con el tamaño de cristal se mantiene de manera lineal y proporcional, en cambio para los 200°C se aprecia de mejor manera como la proporción cambia y ocurre mayor desfase de los valores por tratarse de valores de tamaño de cristal mayor.

3.2.2.2. Espectroscopía Raman

La temperatura es una variable importante con la cual se puede observar de mejor manera los cambios que involucra una transformación de nuevas fases secundarias, ya que se inducen más fácilmente defectos en la red provocando un mayor número de vacancias. Por lo tanto, se puede dar lugar a la formación de hematita por el apareamiento de oxígenos con el Fe. Sin embargo, cuando se encuentra el Si, se detiene esta formación ya que desplaza al oxígeno disminuyendo su banda energética. Como herramienta complementaria se realizó una comparación en los espectrogramas de Raman a tiempo constante y temperatura variable, mostrando claramente cambios sobre las bandas principales de la anatasa.

En la Figura 3.22, se demuestra como el ensanchamiento de la banda a 144 cm^{-1} aumenta conforme aumenta la temperatura, demostrando la formación de la anatasa sin cambio estructural abrupto. A demás, se puede ver como a 200°C , aún no se encuentran bien definidas las bandas de la anatasa, lo que indica que el tiempo de difusión no es suficiente, conjuntamente a la estabilidad vibracional del Fe sobre la banda de energía del Si, provocando un cambio en el enlace O-Ti-O.

Puede observarse que a 150°C las bandas más intensas de la anatasa se pueden identificar, no obstante, al incrementar la temperatura se induce la vibración estructural y es necesario un reacomodo atómico.

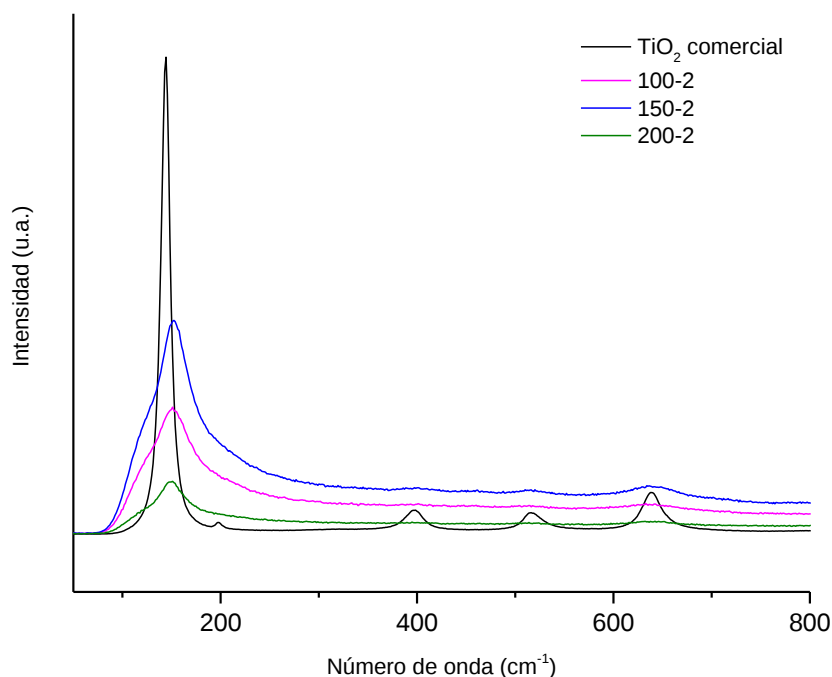


Figura 3.22. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO_2 dopadas a diferentes temperaturas (100 , 150 y 200°C) expuestas por 2 h comparadas con una muestra comercial de TiO_2 en fase anatasa.

En las Figuras 3.23 y 3.24, con tiempos intermedios de tratamiento hidrotérmal, no se observa un gran cambio en las bandas de la anatasa, sin embargo, en la temperatura de 200°C se logra distinguir mejor la banda ubicada a 639 cm^{-1} por tener mejor cristalinidad y un tiempo de difusión mayor. En cuanto a la banda principal de la anatasa (144 cm^{-1}), se sigue presenciando un desplazamiento a números de onda mayores a causa del dopaje y de tamaños de partícula

nanométricos. Estos desplazamientos, cambios en intensidad (generalmente decrecimientos) y ensanchamientos de las bandas son debidos principalmente a una reducción de tamaño de cristal a causa del dopaje por la generación de límites de grano o inhibición del crecimiento y también por los defectos no estequiométricos en la red a falta de oxígenos en la estructura de la anatasa.

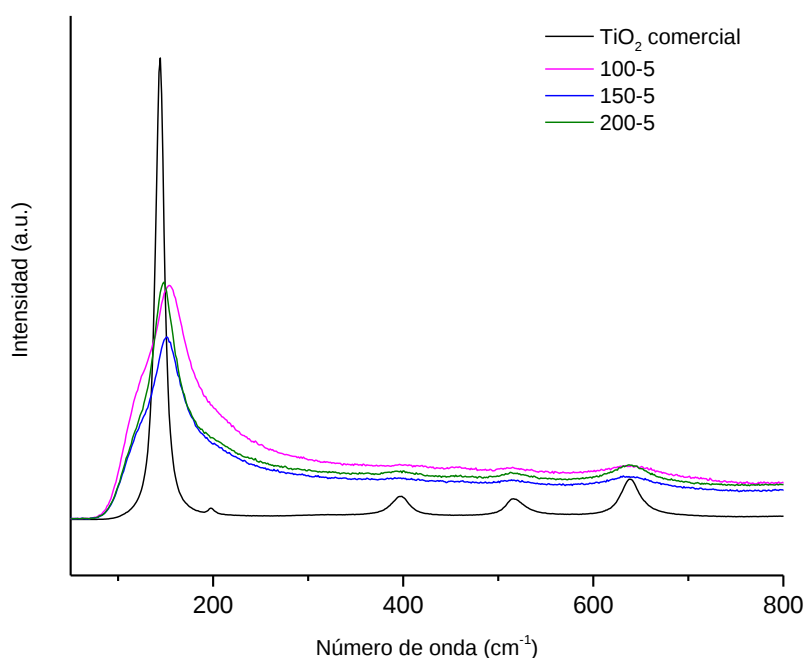


Figura 3.23. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO_2 dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 5 h comparadas con una muestra comercial de TiO_2 en fase anatasa.

Tal como lo presentan Rajour Ako et al. [85], que estudian la distribución de los estados de energía superficiales y la concentración de defectos en fotoánodos de TiO_2 dopados con metales de transición para celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Ellos presentan el desplazamiento en sus espectrogramas de Raman a causa del dopaje indicando que dicho fenómeno es debido a la distorsión estructural por deficiencia de oxígenos. De igual manera, mencionan que al no presentar bandas adicionales a las de anatasa, únicamente desplazamiento, indican que se llevó a cabo un dopaje satisfactorio y una distribución uniforme de los iones metálicos en los sitios del Ti.

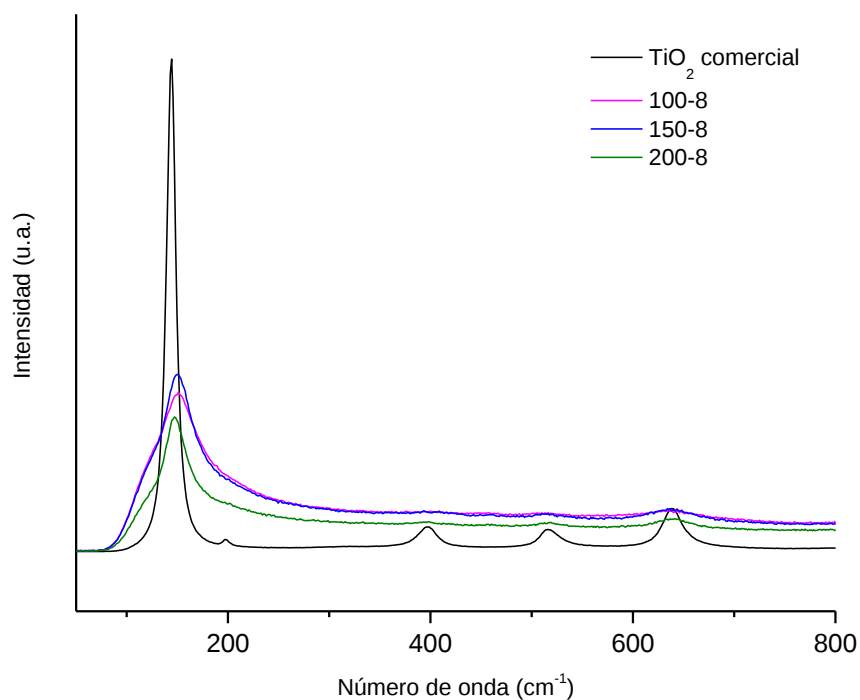


Figura 3.24. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 8 h comparadas con una muestra comercial de TiO₂ en fase anatasa.

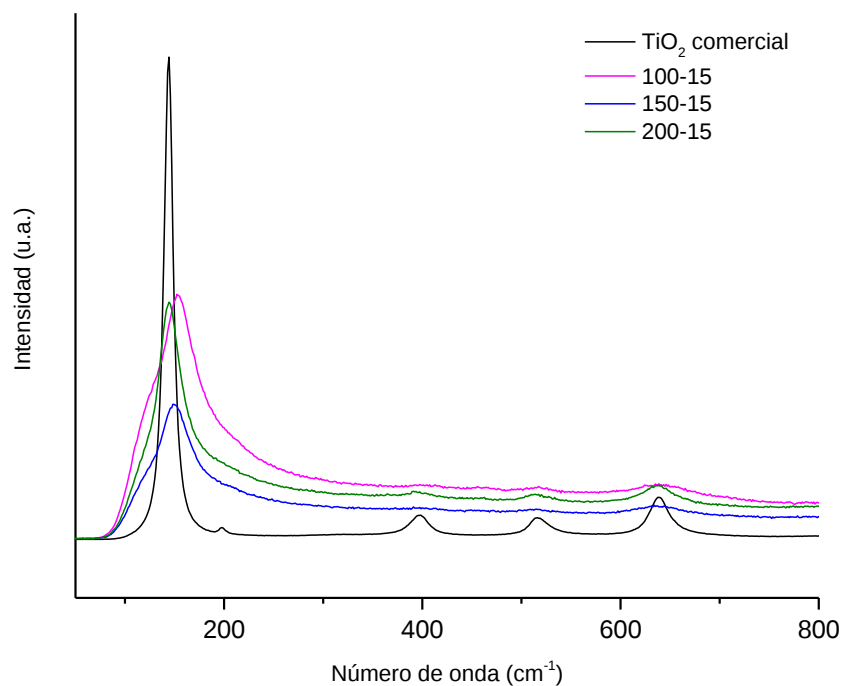


Figura 3.25. Espectrogramas Raman de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 15 h comparadas con una muestra comercial de TiO₂ en fase anatasa.

Por último, en la Figura 3.25 se encuentran las muestras con el mayor tiempo de tratamiento hidrotermal, y se puede ver cómo a 200°C se distinguen las bandas de la anatasa en comparación con las otras temperaturas.

En base a la literatura, se ha reportado que la vibración de la banda a 639 cm^{-1} es más influenciada por la interacción atómica Ti-O-M (donde M representa al metal dopante) causando distorsión en la simetría de dicha banda provocando una ampliación [85]. Por lo tanto, como se había hablado con anterioridad, el Fe es el que presenta menor estado de oxidación en comparación con el Si, y debido a esto es posible que sustituya tanto al Ti como al O, provocando mayor cantidad de vacancias de oxígeno.

3.2.2.3. Espectroscopía UV-Vis

Como se observó en el análisis de los espectros de UV-Vis anteriores, el dopaje con Fe y Si promueven el desplazamiento del borde de absorción del TiO_2 a la luz visible, generando un cambio de pendiente en las curvas. De la misma forma, se realiza una comparación con tiempos de tratamiento hidrotermal constantes a temperaturas variables como se muestra en las Figuras 3.26 a 3.29.

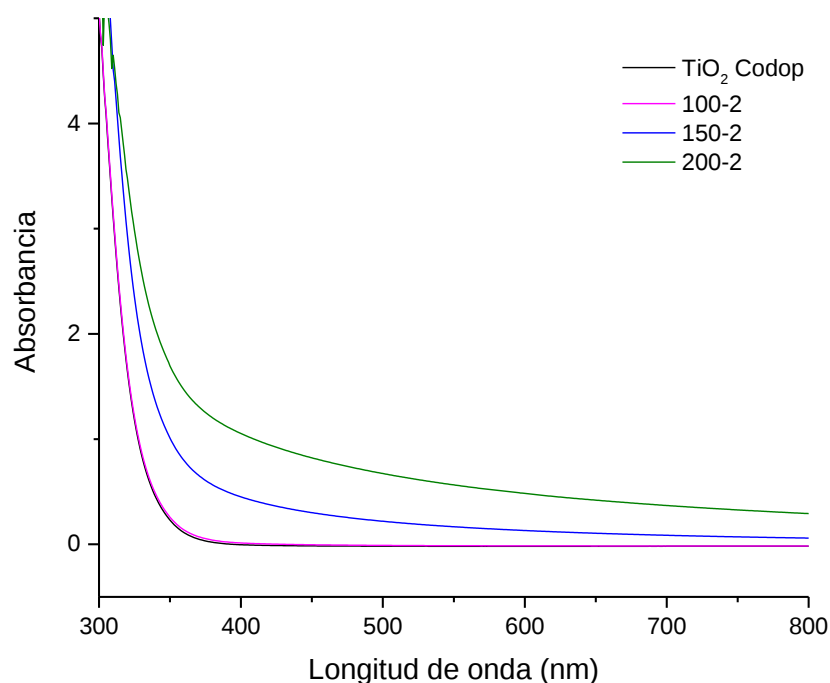


Figura 3.26. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO_2 dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 2h.

En las Figuras 3.26 y 3.27, se ve claramente cómo a las temperaturas de 150 y 200°C, las líneas cambian su pendiente, principalmente porque con los elementos de transición se da la posibilidad de crear estados intermedios que permiten generar mayor número de electrones a la banda de conducción. En el caso de la temperatura a 100°C, se aprecia que no existe gran diferencia con la muestra codopada estando a 2 horas, ya que al ser una temperatura muy similar a la de la síntesis, a simple vista se observa sin ningún cambio en absorción. Sin embargo, al estar expuesta a 5 horas de tratamiento hidrotérmal, ya se percibe la diferencia en pendiente al igual que a las demás temperaturas, pero teniendo menor absorción.

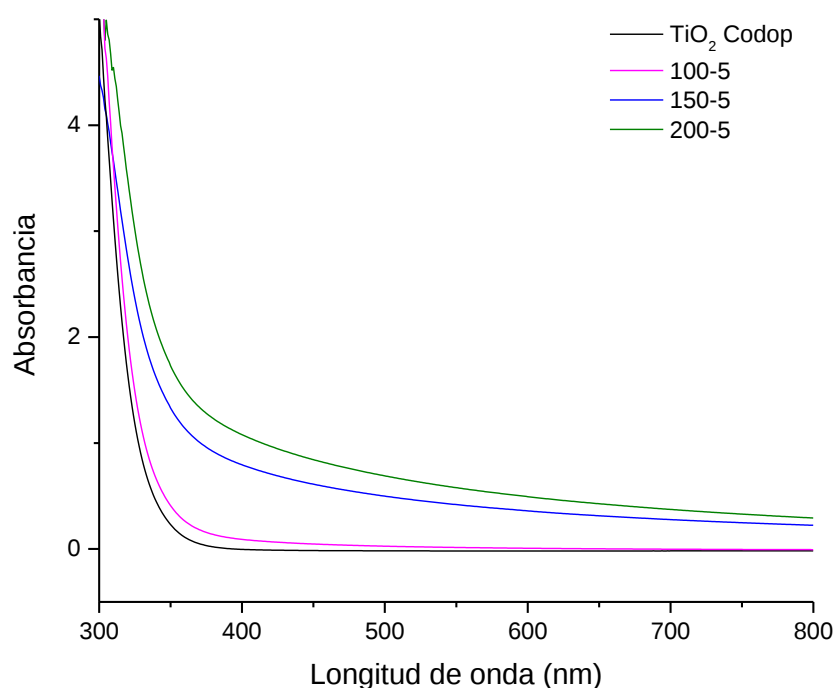


Figura 3.27. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 5h.

En el sistema de codopaje Fe/Si, el Si promueve la estabilidad térmica, disminuye los centros de recombinación electrón-hueco (e-h), y reduce la longitud del band gap, al igual que el Fe. Sin embargo, los niveles energéticos del Si, como son los estados 3p, pueden mezclarse eficazmente con los estados 2p del O, lo que lleva a un nivel aceptor por encima del máximo valor de la banda de valencia del TiO₂ [5].

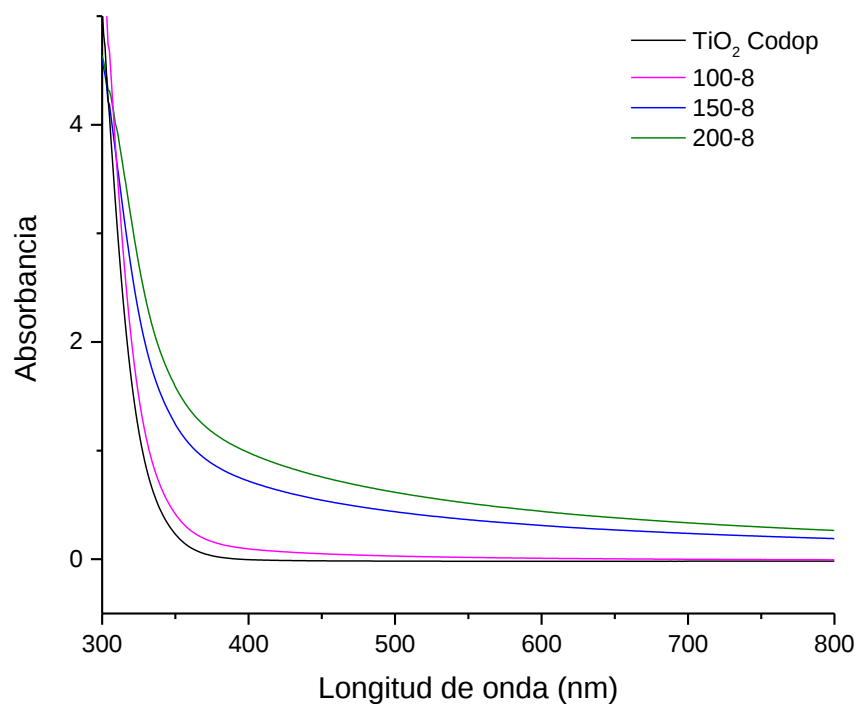


Figura 3.28. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 8h.

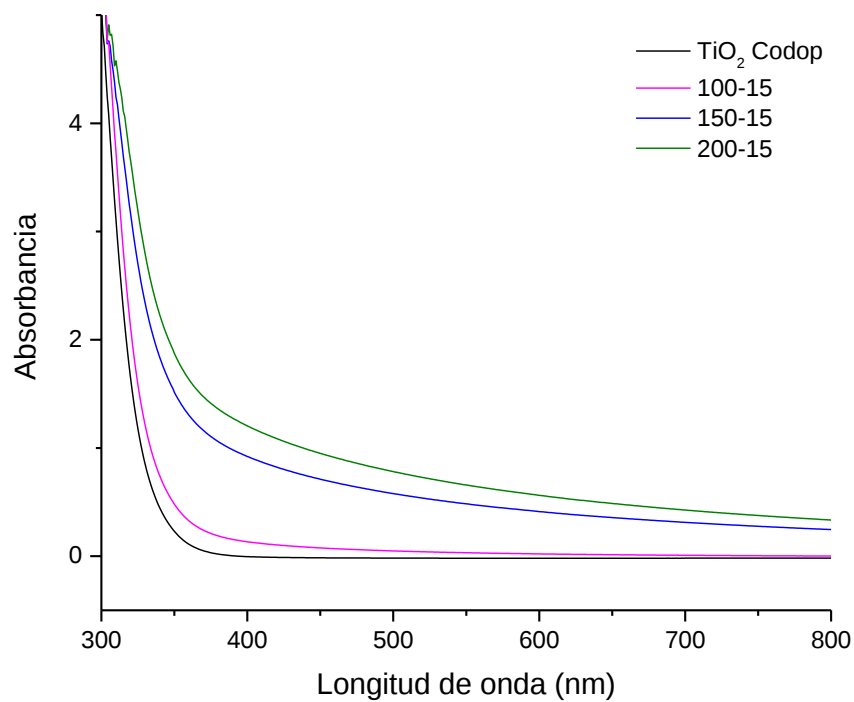


Figura 3.29. Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO₂ dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) expuestas por 15h.

Por otra parte, en las Figuras 3.28 y 3.29 se puede notar que para los tiempos de 8 y 15 horas de tratamiento hidrotermal, el desplazamiento para las temperaturas 150 y 200°C es más pronunciado que para las muestras a 2 y 5 horas. En otro trabajo de Yanming Lin et al. [92] muy similar al ya mencionado, con la diferencia de que evalúan el sistema codopado Fe/Si en TiO₂ y realizan una simulación sobre la anatasa codopada para comprobar la absorción óptica del material y analizar el poder de producción de hidrógeno mediante la separación del agua. Ellos demuestran el cambio en las propiedades electrónicas de la anatasa al ser dopada, por medio de gráficas de densidades de estados parciales y totales e indican que los estados que predominan en la banda de valencia del material sin dopar son los 2p del O, mientras que para la banda de conducción predominan los estados 3d del Ti. Para el dopaje con Si, la banda de valencia presenta un ensanchamiento debido a la mezcla de estados 2p del O y 3p del Si, mientras que en la banda de conducción hubo una reducción de alrededor 0.15 eV, lo que se atribuye a una disminución en el band gap de la anatasa. Ahora para el caso del dopaje con Fe, se observa que el band gap se redujo alrededor de 0.6 eV, mostrando que la mayoría de los estados 3d del Fe se encuentran en el band gap, comparado con la anatasa pura, debido a que pueden ocurrir interacciones fuertes entre los orbitales 3d del Fe y 3d del Ti. Finalmente, para el sistema codopado Fe/Si se presentan una mezcla de estados 3p del Si y 3d del Fe en las periferias de las bandas de valencia y conducción, donde la banda de valencia presenta un desplazamiento hacia arriba y la banda de conducción hacia abajo, lo cual resulta en una clara disminución del band gap de alrededor 1.0 eV comparado con la anatasa pura.

Por esta razón, mediante una comprobación simulada se demuestra que en la Figura 3.29 la muestra a 200°C por 15 horas presenta mayor absorción debido a una disminución en la energía de excitación de los electrones y por un desplazamiento hacia longitudes de onda de la luz visible.

Como un comparativo general de la absorción del TiO₂ sin dopar y codopado, se puede ver en la Figura 3.30 el evidente desplazamiento en las curvas mejorando la absorción de la muestra de 200°C a 15 horas en un 92% en comparación con la muestra no dopada, en un 87% en comparación con la muestra codopada sin ningún tratamiento hidrotermal y en un 86% en comparación con la muestra a 100°C por 2 horas, que es la temperatura y tiempo

inicial de los tratamientos hidrotermales. El recuadro de la Figura 3.30, es un aumento en la longitud de onda a 350 nm y donde se realizaron las comparaciones de absorción. Por lo tanto, se aprecia que con el tratamiento hidrotermal es posible mejorar la cristalinidad de la anatasa y obtener una mejor homogeneidad de los elementos dopantes dentro de la red, ya que la muestra codopada no presenta absorción en longitudes de onda mayores.

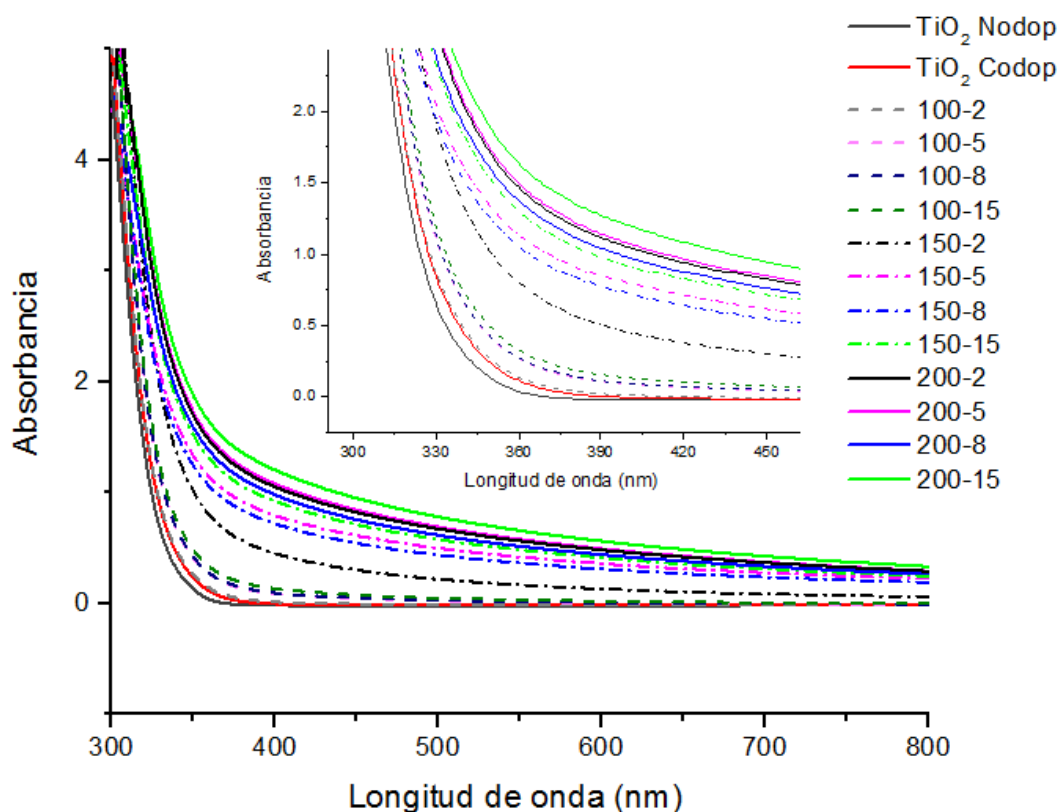


Figura 3.30. Espectrogramas UV-Vis de todas las muestras de TiO_2 , sin dopar y dopadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) y tiempos (2, 5, 8 y 15h).

Además de la respuesta de absorción mostrada en los espectrogramas de UV-Vis anteriores, se calcularon los valores de band gap de todas las muestras a partir de las ecuaciones 15 y 16, donde el intersepto de la tangente de las curvas con el valor en cero del eje x ($h\nu$) corresponde al valor de su band gap con unidades en eV.

Estos valores se muestran en la Tabla 3.4, y de la misma manera como se realizó el análisis con los resultados del tamaño de cristal en difracción de rayos X, se puede observar que los valores de band gap del TiO_2 dopado y no dopado son muy similares, 3.56 y 3.59 respectivamente, debido a que el tamaño de partícula obtenido de la síntesis es muy pequeño

(4 nm) y los valores entre band gap y tamaño son inversamente proporcionales, lo que provoca un aumento en su banda prohibida en comparación con el valor del band gap de la anatasa (3.2 eV). Esta relación inversa es porque las propiedades del material cambian al estar en dimensiones más pequeñas; por lo tanto, también la configuración electrónica cambia al presentarse menor cantidad de material.

No obstante, al aplicar el tratamiento hidrotérmal a las nanopartículas de TiO_2 , se comienzan a apreciar cambios en el band gap, al igual que en la Tabla 3.3 del tamaño del cristal. Se observa que conforme se incrementa la temperatura y el tiempo, el valor del band gap disminuye. Esto es relacionado principalmente a la adición de los elementos dopantes Fe/Si, y a que, con un tiempo y temperatura mayores, se fomentan los procesos de difusión y estabilización de los iones dentro de la red, sin comprometer el incremento de tamaño inesperado.

Tabla 3.4. Valores de band gap de todas las muestras de TiO_2 , obtenidos a partir de las gráficas de absorción de UV-Vis.

Muestra	Band gap (eV)
<i>No dopada</i>	3.59
<i>Dopada</i>	3.56
<i>100-2</i>	3.55
<i>100-5</i>	3.53
<i>100-8</i>	3.51
<i>100-15</i>	3.49
<i>150-2</i>	3.33
<i>150-5</i>	3.31
<i>150-8</i>	3.28
<i>150-15</i>	3.23
<i>200-2</i>	3.18
<i>200-5</i>	3.14
<i>200-8</i>	3.07
<i>200-15</i>	3.02

En el trabajo de R.M. Mohamed et al. [93], presentan el efecto de tierras raras como dopantes en la estructura, textura superficial y propiedades fotocatalíticas de un compuesto de TiO_2 con SiO_2 . En los difractogramas de rayos X que presentan, se observa como la intensidad de los picos difiere dependiendo del tipo de dopante utilizado. Mientras que para los espectros de absorción UV-Vis, no se distingue gran diferencia entre cada uno, de hecho, la mayor absorción que presentan las muestras se encuentra en la región ultravioleta ($<350 \text{ nm}$) ya que para el rango visible, la absorción parece prácticamente nula y constante; siendo contradictorio con los resultados obtenidos de band gap de las muestras, debido a que indican una disminución a causa del dopaje, siendo el menor de 2.98 eV para la muestra dopada con gadolinio (Gd) en comparación con el compuesto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con 3.25 eV de valor de band gap.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En este apartado, se presentan las micrografías de microscopía electrónica de barrido incluyendo ambas variables de experimentación (tiempo y temperatura) sobre los extremos de las muestras más significativas, debido a una complejidad en la cantidad de muestras.

De manera complementaria, con la técnica de emisión de campo se presenta la Figura 3.31, donde se observan las muestras de TiO_2 codopadas con tratamiento hidrotermal, y se puede ver que las muestras están conformadas de partículas nanométricas como se comprobó con difracción de rayos X. Al tener un tamaño muy reducido no es posible observar definidamente la morfología ya que las partículas se aglomeran mucho, sin embargo, todas se aprecian con homogeneidad en la morfología al presentar diámetros uniformes, ya que no se distingue la presencia de partículas de mayor tamaño.

La tendencia de aglomeración de las nanopartículas individuales se afecta principalmente por el cambio en pH de la suspensión, ya que como las nanopartículas se encuentran dispersas en un líquido, al cambiar la distribución de cargas en la superficie de las partículas, estas tienden a juntarse por atracción electrostática, mientras que otra causa de aglomeración, es por la presencia de los elementos dopantes porque también al agregar elementos en una red

se generan defectos químicos que influyen en gran parte a las propiedades electrónicas del material.

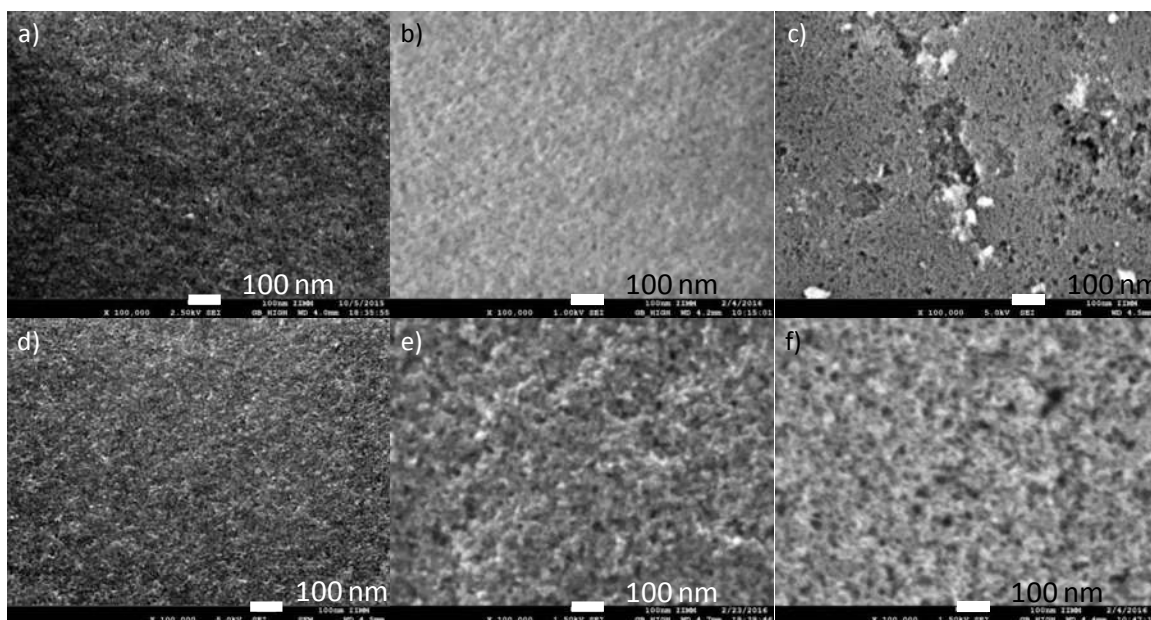


Figura 3.31. Micrografías MEB-EC de las muestras de TiO_2 codopado Fe/Si con tratamiento hidrotermal a) 100-2, b) 100-15, c) 150-2, d) 150-15, e) 200-2 y f) 200-15.

Estos efectos de aglomeración en TiO_2 dopado también los presentan M. Myilsamy et al. [94], que muestran nanocompuestos mesoporosos de TiO_2 codopados con indio (In) y cerio (Ce) para incrementar la actividad fotocatalítica en la luz visible. Muestran cómo al incrementar la cantidad de los elementos dopantes se observa un gran cambio en los espectros de difracción de rayos X incluyendo el desplazamiento respectivo debido al dopaje, además de corroborar que la disminución en el tamaño de partícula también es debido al dopaje. En sus imágenes de microscopía electrónica de barrido, presentan sus partículas agregadas con estructura constituida por mesoporos y con tendencia de aglomeración por los elementos dopantes In^{3+} y $\text{Ce}^{4+/\beta+}$.

En las Figuras 3.32 y 3.33, se presentan las micrografías de las muestras extremos del TiO_2 codopado, donde se observan los mapeos de distribución elemental de la superficie de cada muestra, junto con un espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS). Para la muestra a 100°C por 2 horas (Figura 3.32) se puede ver cómo la presencia del silicio es mayor en comparación con la del hierro, tal como se indicó en las cantidades utilizadas de los dopantes.

Se aprecia una distribución homogénea del titanio y oxígeno en la superficie, donde los destellos rojos y naranjas pertenecen al hierro y silicio respectivamente; las zonas amarillas corresponden a la formación de enlaces Ti-O-Si y Si-O-Fe, mientras que las zonas purpuras y azules se atribuyen a formación de enlaces Ti-O-Fe, Fe-Ti-Fe, y Ti-Fe-Si, comprobando así la formación de soluciones sólidas de los iones dopantes dentro de la red de la anatasa. En el espectro EDS (Figura 3.32e) se observan los picos del Ti, O, Fe y Si, confirmando la presencia del hierro y silicio en las nanopartículas de TiO_2 .

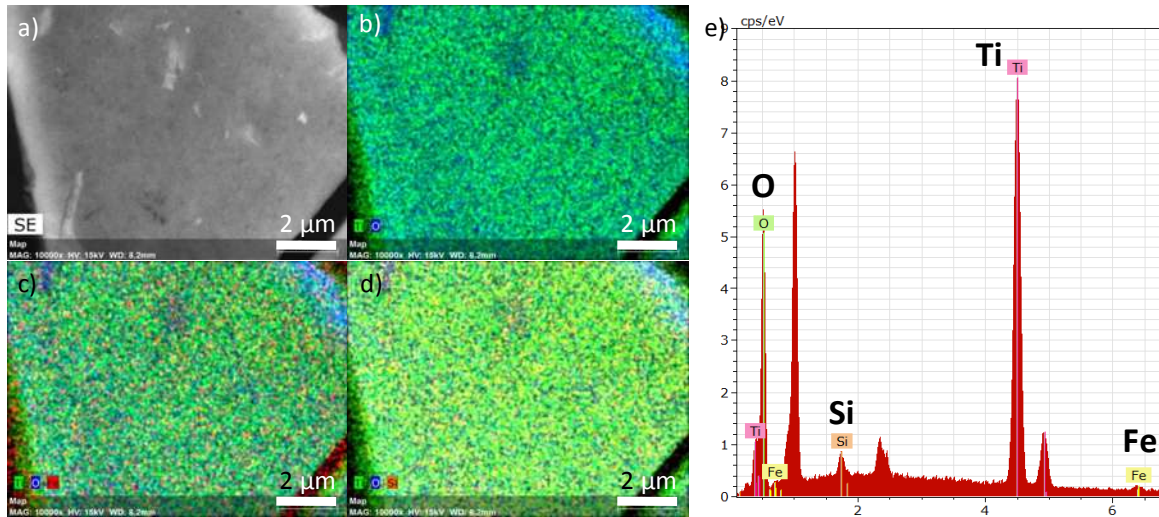


Figura 3.32. a) Micrografía de la muestra de TiO_2 a 100°C por 2 h, con mapeo químico elemental de b) Ti-O, c) Ti-O-Fe, d) Ti-O-Si y f) un espectro EDS de la muestra.

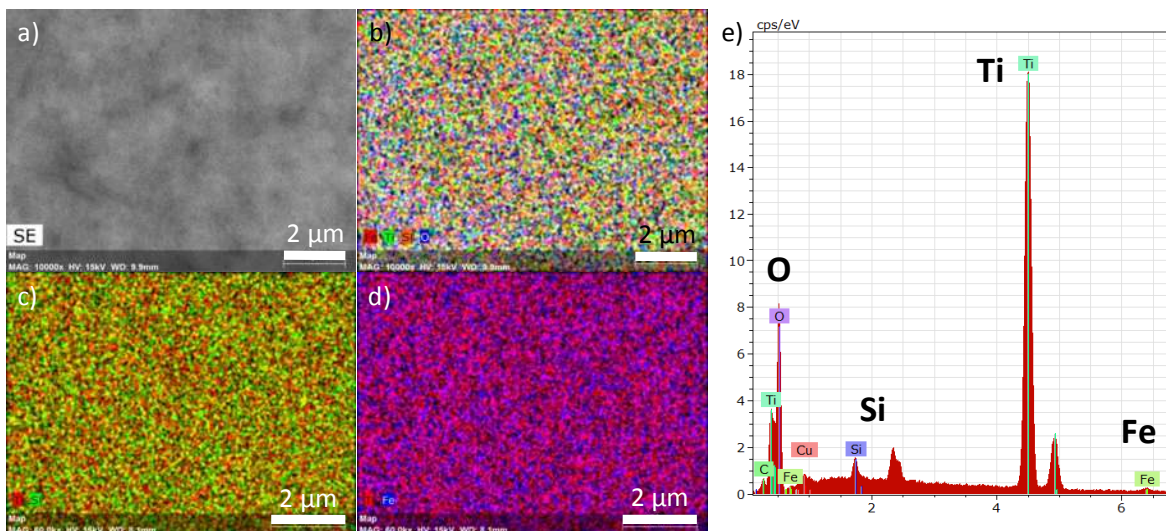


Figura 3.33. a) Micrografía de la muestra de TiO_2 a 200°C por 15 h, con mapeo químico elemental de b) Ti-O-Fe-Si, c) Ti-Si, d) Ti-Fe y f) un espectro EDS de la muestra.

De igual manera, en la Figura 3.33 se presenta la muestra a 200°C por 15 horas donde se puede evaluar igualmente la distribución elemental de la superficie de la muestra. Al ser la mayor temperatura y tiempo, se ve cómo la homogeneidad de los elementos dopantes en la estructura incrementa ya que no se observan zonas del mismo color juntas. En este caso, la solución sólida del Si en el Ti (Figura 3.33c) forma coloración naranja y marrón; mientras que la solución sólida del Fe en el Ti (Figura 3.33d) forma una coloración rosada y púrpura. Finalmente, en la Figura 3.33e se encuentra la combinación de todos los elementos, donde las zonas más claras corresponden a la integración de los elementos dopantes en la estructura donde predominan los enlaces O-Ti-O de la anatasa.

3.2.4. Área superficial específica (BET)

Al igual que en microscopía electrónica de barrido, el área superficial de las muestras de TiO_2 se calculó para las más representativas del tratamiento hidrotérmal junto con la muestra codopada y no dopada. Estas mediciones se realizaron por medio del equipo de área superficial y utilizando la ecuación 14 para obtener los cálculos, mostrados en la Tabla 3.5.

A simple apreciación, se ve que el área de las muestras disminuye conforme el tiempo y la temperatura incrementa, por tratarse de una relación inversa. La principal razón de este cambio, es por el efecto de la temperatura que provoca el crecimiento de las nanopartículas reduciendo así su área superficial. Complementariamente, se ve que el tiempo de exposición a una temperatura dada afecta de igual manera, ya que se observa un cambio en el área de las muestras de 100-24 a 150-5 y de 150-24 a 200-5. Como dicho valor va disminuyendo proporcionalmente conforme se incrementa el tiempo y la temperatura, al llegar a un tiempo menor, pero de mayor temperatura, este valor vuela a incrementar. Sin embargo, el valor para la muestra con mayores valores de tratamiento hidrotérmal (200-24) es el menor, ya que se cumple con la relación inversa entre área superficial y temperatura.

A pesar de esto, se observa que el tamaño de cristal no creció demasiado aun mostrando la evidente disminución en el área superficial. Por lo tanto, se comprueba cómo la adición de elementos dopantes ayuda a evitar un cambio drástico en valores tanto de área superficial como de tamaño de cristal.

Tabla 3.5. Valores de área superficial específica para las muestras representativas de TiO_2 dopadas con tratamiento hidrotermal y no dopada sin tratamiento.

<i>Muestra</i>	<i>Área superficial específica (m^2/g)</i>
No dopada	225.4
Dopada	230.3
100-5	202.8
100-8	154.0
100-15	133.9
100-24	107.0
150-5	185.2
150-8	150.2
150-15	118.5
150-24	97.8
200-5	177.5
200-8	121.1
200-15	109.7
200-24	83.6

Un ejemplo de ello lo presentan Shaozheng Hu et al. [95], donde realizan un sistema codopado de TiO_2 con nitrógeno (N) y hierro (Fe) para incrementar la estabilidad y actividad fotocatalítica del material. Ellos realizaron la síntesis usando un soporte catalítico de la familia de los silicatos (MCM-41) para obtener el material precursor, donde posteriormente aplicaron un flujo de amoníaco (NH_3) a 450°C con tiempo variable. Efectuaron una comparación de las muestras, realizando una muestra sintetizada sin el soporte, otra sin dopaje de hierro y la última sin la aplicación del proceso de nitruración.

En una tabla plasmaron las propiedades de todas las muestras, y se aprecia que la muestra que no se dopó con hierro y en la que no se utilizó el soporte catalítico, son las que presentan mayor tamaño de partícula. Sin embargo, en cuanto al proceso de nitruración no se observa

gran cambio en el tamaño de partícula al ser muy similares, pero en los valores de área superficial si se aprecia un cambio considerable, principalmente a mayor tiempo por tratarse de un proceso a temperatura elevada. Por otro lado, la muestra que no fue dopada con hierro presenta una disminución de área superficial abrupto, ya que, en comparación de la muestra con nitruración de 1 hora, existe una gran diferencia siendo de 23 y 146 m²/g, respectivamente. De esta forma, se observa como la presencia de un elemento dopante ayuda en gran medida a mejorar las propiedades físicas y funcionales de un material.

3.3. Análisis comparativo nanoestructura-propiedades ópticas

En la presente sección, se realiza una comparación sobre la nanoestructura de la anatasa, estudiada principalmente mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X, junto con sus propiedades ópticas, evaluadas por la absorción en espectroscopía UV-Vis.

3.3.1. Influencia de un tiempo mayor de tratamiento hidrotermal en la nanoestructura del TiO₂

De acuerdo con el análisis efectuado sobre el efecto del tiempo y la temperatura en la estructura de la anatasa, se observa que la temperatura es la que influye mayormente en el cambio de propiedades de la anatasa. No obstante, se realizó otro tratamiento hidrotermal con un tiempo de 24 horas para evaluar los cambios en comparación con los demás tiempos. No se aplicó una temperatura mayor de tratamiento, principalmente por preservar la seguridad del equipo, ya que la suspensión al estar confinada en la autoclave, se podría generar una presión muy elevada a causa del aumento en la temperatura dentro del horno.

3.3.1.1. Difracción de rayos X

A partir de lo observado en la Figura 3.34, las muestras que presentaban mayor tiempo de tratamiento hidrotermal (15 h) presentan únicamente los picos de anatasa, sin embargo, con

un tiempo de tratamiento hidrotermal mayor (24 h) éstos se definen aún más, donde dicho cambio se observa de mejor manera a partir de ángulos mayores a 50° , como se puede ver en la Figura 3.35, que se realiza la comparación con la muestra a 200°C y se distingue como efectivamente con mayor tiempo se definen mejor los picos de ángulos mayores.

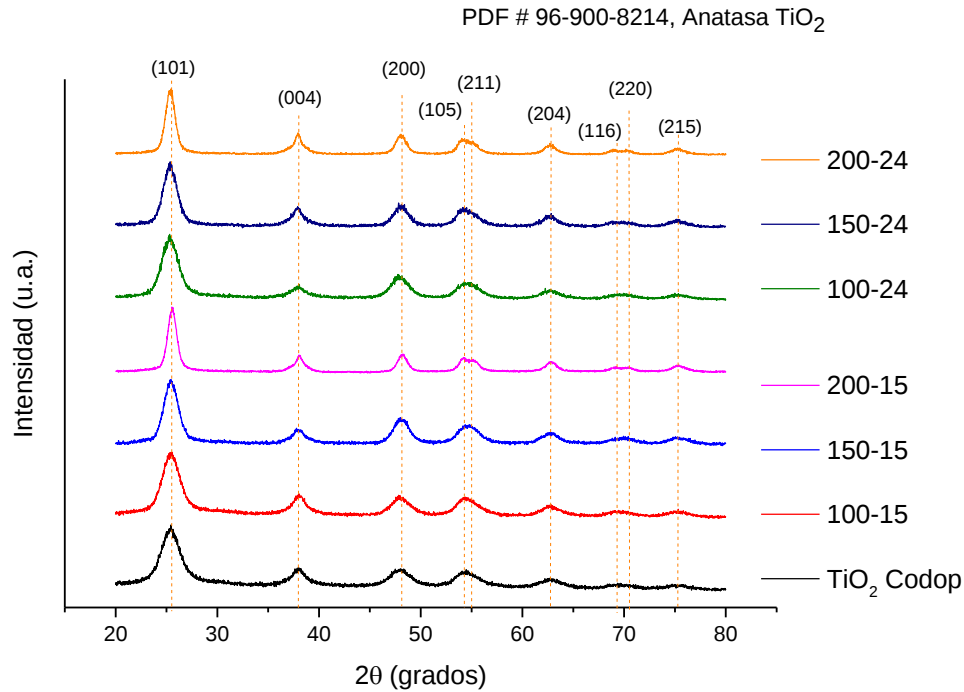


Figura 3.34. Difractogramas de las muestras dopadas de TiO_2 con tiempos de tratamiento de 15 y 24 h, expuestas a 100, 150 y 200°C .

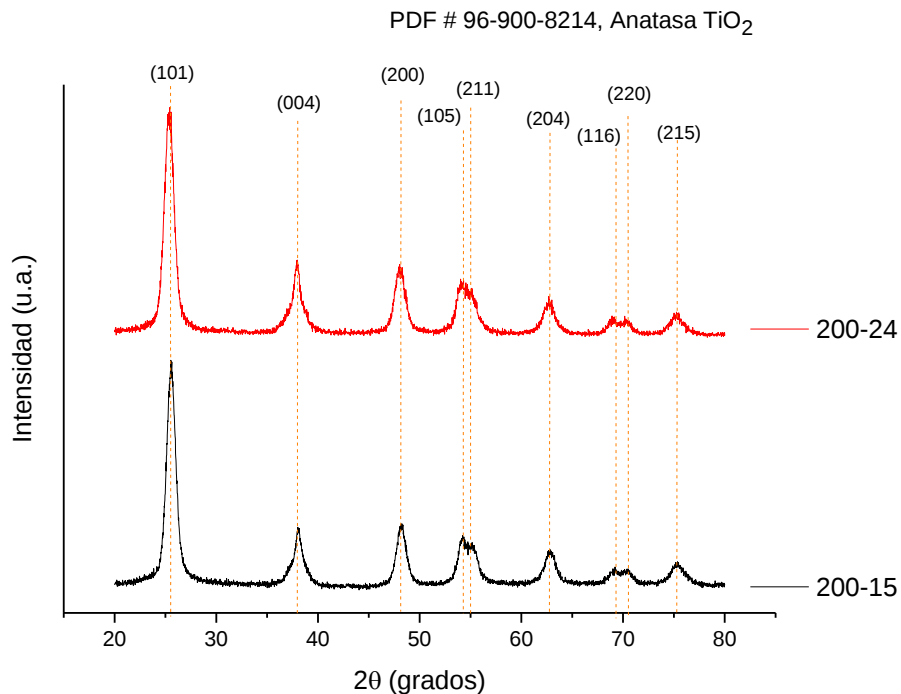


Figura 3.35. Difractogramas de TiO_2 codopado con Fe/Si comparados con diferencia en tiempo a la misma temperatura.

Además, con un tiempo mayor y relativa temperatura elevada en comparación con la utilizada en la síntesis, se sigue preservando la fase anatasa sin presencia de otras fases, por lo tanto, al ser un material nanocrystalino y dopado, las propiedades tanto físicas como electrónicas se ven mejoradas para utilizarse con el propósito de absorción en el rango visible del espectro en comparación con la anatasa pura.

3.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 3.36, se presentan las micrografías de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución de la muestra a 100°C por 24 horas. Al igual que como se mostró mediante la misma técnica para las muestras a 150 y 200°C a 15 horas, se puede ver cómo el tamaño de las nanopartículas es nanométrico, menor a 10 nm como se comprobó mediante difracción de rayos X en la medición del tamaño de cristal. La morfología que se observa es similar a la esférica ya que algunas aparecen ovaladas. Se determinó la distancia interplanar de un cristal de anatasa y se muestra en la Figura 3.36b, indicando que pertenece al plano principal de la fase (101) con valor de 3.4965 Å.

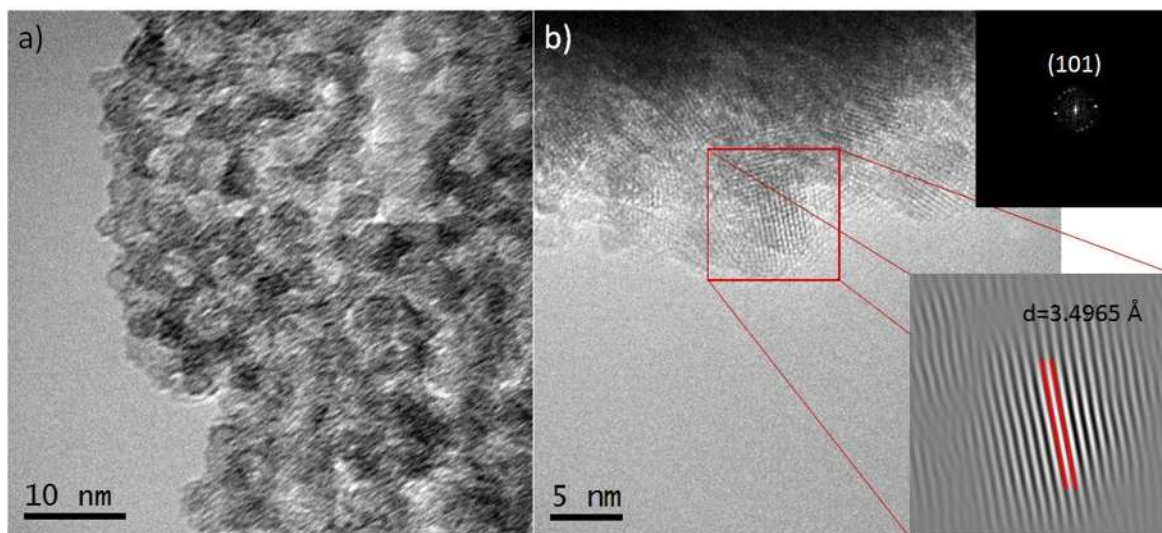


Figura 3.36. a) Micrografía de MET-AR de la muestra de TiO_2 con tratamiento hidrotermal a 100°C por 24 h. b) Determinación del espaciado interplanar junto con la transformada rápida de Fourier (TRF).

De forma equivalente, se presenta la muestra a 200°C por 24 horas en la Figura 3.37, donde se aprecia mejor a las nanopartículas, pareciendo una morfología alargada tipo hojuelas, sin

embargo, observando mejor la imagen se distingue que son las nanopartículas unidas ya que siguen presentando morfología similar a la esférica.

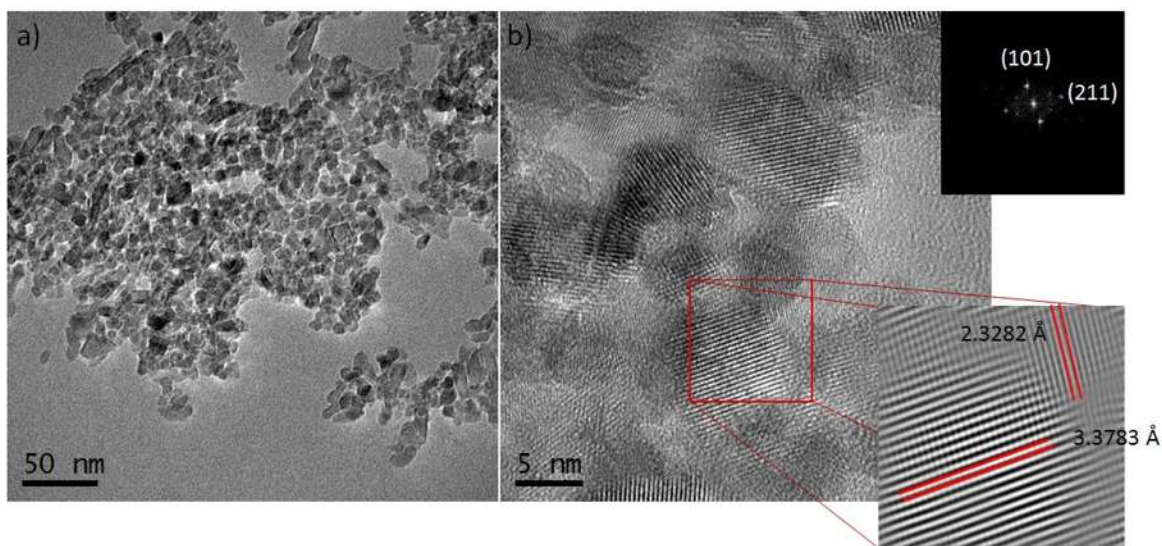


Figura 3.37. a) Micrografía de MET-AR de la muestra de TiO_2 con tratamiento hidrotermal a 200°C por 24 h. b) Determinación del espaciamiento interplanar junto con la transformada rápida de Fourier (TRF).

Por otro lado, en la Figura 3.37b, con mayor aumento se ve a simple vista la diferencia en orientación de los planos de los cristales, junto con la medición de la distancia interplanar, siendo en este caso de $3.3783 \text{ \AA}$ y $2.3282 \text{ \AA}$ para los planos (101) y (211) respectivamente, comprobados con el recuadro de la transformada rápida de Fourier (TRF).

De esta manera nos damos cuenta que con los tratamientos hidrotermales efectuados a mayor tiempo que los establecidos en la matriz experimental, se consigue mejorar la cristalinidad de la fase sin incrementar repentinamente el tamaño de las nanopartículas, ya que se proporciona más tiempo para que los iones dopantes difundan en la estructura de la anatasa.

3.3.1.3. Espectroscopía UV-Vis

De manera similar a las técnicas anteriores, en la Figura 3.38 se presentan los espectrogramas de UV-Vis de las muestras con mayores tiempos a partir de la matriz experimental junto con una comparación de las mismas muestras a un tiempo de tratamiento hidrotermal de 24 horas.

Claramente se aprecia que estando a la misma temperatura, pero incrementando el tiempo del tratamiento se logra aumentar la absorción de las tres muestras, comprobando que el tiempo también influye en gran manera a la estructura de la anatasa junto con los elementos dopantes.

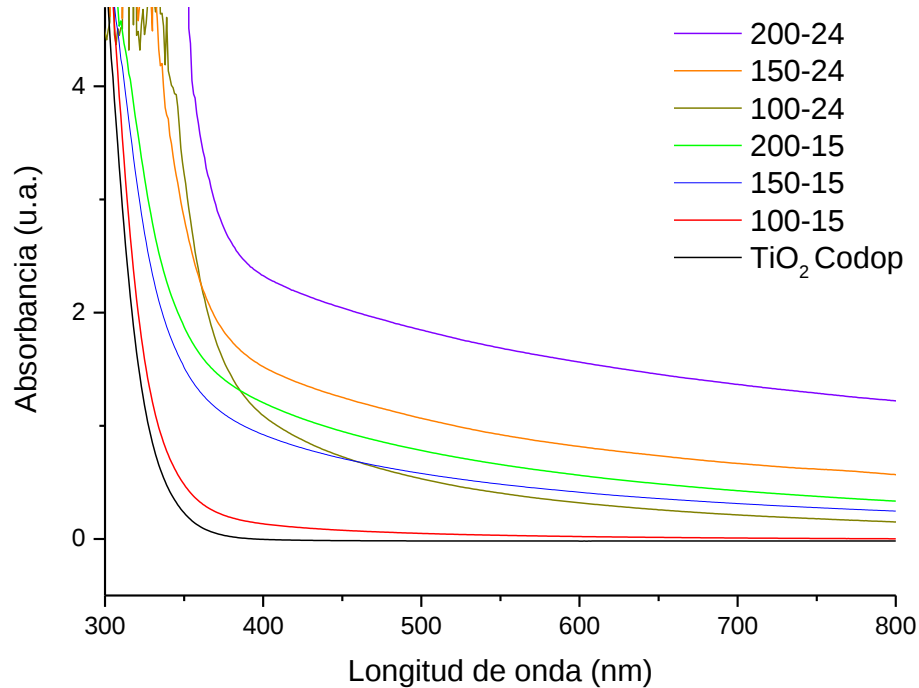


Figura 3.39. Espectrogramas UV-Vis de las muestras dopadas de TiO_2 con tiempos de tratamiento de 15 y 24 h, expuestas a 100, 150 y 200°C.

Este incremento se adjudica a que, con un tiempo mayor de exposición a una temperatura dada, es posible lograr que los elementos dopantes encajen de mejor manera en la estructura de la anatasa, como se observa con la muestra 100-24 que es muy similar en absorción con la muestra 150-15, que demuestra cómo a una temperatura menor, pero con mayor tiempo es posible igualar la absorción del material, ya que la muestra 100-15 presenta menor absorción. De igual comparación, se ve cómo la muestra de 150-24 aumenta su absorción en comparación con la muestra 200-15. Es por esta razón, que la muestra 200-24, al presentar mayor tiempo y temperatura a la matriz experimental, demuestra tener mayor absorción de energía en el rango visible.

3.3.2. Relación entre el área superficial, tamaño de partícula y la respuesta al espectro visible

Para realizar una comparación de las propiedades estructurales de la anatasa con la absorción, es necesario recalcar las relaciones que existen entre ellas.

Tabla 3.6. Resumen de las propiedades físicas de las muestras de TiO₂, no dopada, dopadas y con tratamiento hidrotermal.

<i>Muestra</i>	Tamaño de cristal (nm)	Band gap (eV)	Área superficial específica (m²/g)
<i>TiO₂ no dopado</i>	4.0619	3.59	225.4
<i>TiO₂ codopado</i>	3.8928	3.56	230.3
<i>100-2</i>	4.0297	3.55	-----
<i>100-5</i>	4.2396	3.53	202.8
<i>100-8</i>	4.5237	3.51	154.0
<i>100-15</i>	4.7127	3.49	133.9
<i>100-24</i>	4.90844	3.15	107.0
<i>150-2</i>	5.1866	3.33	-----
<i>150-5</i>	5.3505	3.31	185.2
<i>150-8</i>	5.6958	3.28	150.2
<i>150-15</i>	6.099	3.23	118.5
<i>150-24</i>	6.1989	3.06	97.8
<i>200-2</i>	6.2707	3.18	-----
<i>200-5</i>	7.6626	3.14	177.5
<i>200-8</i>	8.9672	3.07	121.1
<i>200-15</i>	9.4277	3.02	109.7
<i>200-24</i>	10.0589	2.93	83.6

Es decir, tanto el área superficial específica como el band gap son inversamente proporcionales al tamaño del material, mientras que el área superficial y el tamaño también del material son inversamente proporcionales al incremento en tiempo y temperatura. En la Tabla 3.6, se presentan todos los valores de tamaño de cristal, band gap y área superficial específica calculados de todas las muestras de TiO₂, y de acuerdo con las relaciones entre dichas propiedades se demuestra que a medida que incrementa el tiempo y la temperatura, el

tamaño de cristal crece y el área superficial se ve disminuida. Para el caso del band gap, éste disminuye a medida que incrementa el tamaño de cristal.

3.3.3. Dependencia de la absorbancia con el band gap y el tamaño de la partícula

Tal como se ha explicado en varias ocasiones, se sabe que el band gap de un material depende enormemente de su tamaño, por lo tanto, la absorción de energía del material es inversamente proporcional al band gap.

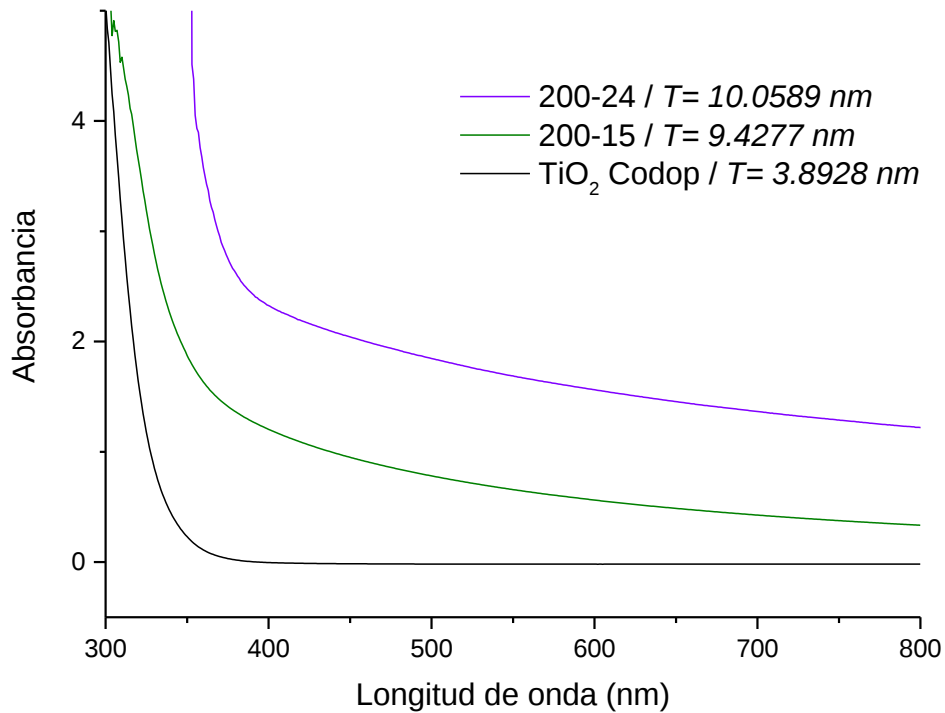


Figura 3.40. Espectrogramas UV-Vis de las muestras dopadas de TiO_2 con tiempos de tratamiento de 15 y 24 h, expuestas a 200°C con sus respectivos tamaños de cristal, comparadas con la muestra codopada.

Una prueba de esto se presenta en la Figura 3.39, donde se observa la comparación de la muestra a 200°C con los dos tiempos mayores junto con la muestra codopada para observar cuanto influye el tamaño de cristal en la absorción del material. La muestra 200-24 obtiene un 64% de incremento en absorción en longitud de onda a 600 nm con respecto a la muestra 200-15, y se aprecia cómo la diferencia en tamaño de cristal es únicamente del 6%.

En este caso, no se realizó la comparación a 350 nm al igual que con las anteriores, ya que evidentemente la muestra a 24 horas presenta el mayor desplazamiento a longitudes de onda mayor (región visible), indicando que los elementos dopantes necesitan del tiempo suficiente para difundir en la red para modificar electrónicamente al material, para este caso, ayudar a disminuir el band gap permitiendo absorber energía en un rango mayor del espectro, así como reducir el fenómeno de recombinación electrón-hueco mediante una mayor generación de electrones, además de prevenir un crecimiento abrupto de cristal, ya que se sigue manteniendo en dimensiones nanométricas.

Sumario

En resumen, se obtuvieron nanopartículas en fase anatasa codopadas con hierro y silicio por medio de la técnica sol-gel. Además, como complementación, con la técnica de tratamiento hidrotérmal a baja temperatura se logró aumentar la cristalinidad de la fase evitando un cambio en ésta; donde con medios convencionales de alta temperatura, se ha comprobado que cambia dicha estructura además de provocar un incremento en el tamaño de partícula, repercutiendo en las propiedades físicas y funcionales del material.

Por medio del dopaje, se logró comprobar que es posible modificar la brecha prohibida de la anatasa a rangos de absorción de la luz visible y así aprovechar mayor cantidad de energía, principalmente, utilizando agentes dopantes de bajo costo y disponibilidad. De esta manera, dicho material es viable para la aplicación en el campo de la fotocatalisis y en campos de energías alternativas principalmente, ya que se trata de un material con dimensiones nanométricas, elevada área superficial, nanocristalino y con respuesta (generación de electrones) al espectro visible por medio del dopaje.

CONCLUSIONES

1. Análisis del método de síntesis y efecto del dopaje

De los resultados experimentales adquiridos se analizaron las propiedades del TiO_2 , mostrando que mediante el proceso sol-gel fue posible sintetizar el material en dimensiones nanométricas, ya que cuando el material se obtiene después del proceso de síntesis presenta un color blanco opaco, y con el tratamiento con los ácidos pasa a ser un material translucido influenciado por el tamaño de partícula. Por otra parte, se realizó el dopaje del TiO_2 con Fe y Si mediante la adición de los precursores a la mezcla líquida con los ácidos. Por medio de la difracción de rayos X, se observó cómo después del proceso de síntesis a 80°C se obtuvo la fase anatasa del TiO_2 para las muestras sin dopar y dopada al mostrar los picos principales de la fase (25.1° , 38.2° y 48°), donde ambas presentaron translucidez al tener un tamaño de partícula muy pequeño. Con la técnica Raman, también se estudió a ambas muestras presentando las bandas características de la fase anatasa y mostrando un desplazamiento en la banda principal de la anatasa (144 cm^{-1}) a causa del dopaje. Como ambas técnicas son complementarias, no se presenciaron picos o bandas ajenas a la fase anatasa, comprobando que el dopaje se realizó de manera efectiva. Con las técnicas de microscopía electrónica, se observó la morfología de la titania dopada y se demostró que posee dimensiones nanométricas semejantes a la forma esférica, al compararlo también con los tamaños de cristal obtenidos con la fórmula de Scherrer. En cuanto a la respuesta de absorción de energía, no se mostró gran diferencia en los espectros obtenidos por la técnica de absorción UV-Vis, no obstante, no significa que el dopaje no se haya efectuado, sino que el material al presentar un band gap mayor al de la anatasa con mayor volumen, únicamente presenta absorción en el rango UV. Finalmente, con la medición de área superficial específica, se determinó que el material presenta elevados valores por estar constituido de nanopartículas, a pesar de presentar aglomeración.

2. Influencia del tratamiento hidrotermal

Al aplicarse la serie de tratamientos hidrotermales, se realizó un estudio más detallado sobre el efecto que tiene en las propiedades tanto físicas como ópticas. De igual manera, con la caracterización por difracción de rayos X, se presenciaron cambios en la fase, haciéndose

más intensos y definidos los picos a medida que se incrementó el tiempo y la temperatura, donde con los mayores valores de tratamiento se siguió preservando la fase anatasa dopada por no presentar picos adicionales tanto del TiO_2 como de los elementos dopantes. Con la técnica Raman, se observaron resultados muy similares, identificando únicamente bandas pertenecientes a la anatasa, pero con un cambio en intensidades ya que relacionado con el desplazamiento a números de onda mayor, indica que el material se encuentra dopado al distorsionar la red y crear defectos. En donde se presenciaron los mayores cambios proporcionados por el tratamiento hidrotermal, fue en las propiedades ópticas del material ya que como se esperaba, se observó que a medida que el tiempo y la temperatura aumentaron, también incrementó la absorción del material enormemente y el band gap se redujo, atribuyendo dichas cualidades tanto a la mejora en la cristalinidad de la fase como a los elementos dopantes, además del tamaño de partícula nanométrico y área superficial específica elevada. Complementariamente, se observó mediante microscopía electrónica de barrido que la distribución de los elementos se hizo más homogénea con el aumento del tiempo, al favorecer la formación de soluciones sólidas con los elementos dopantes dentro de la red y formar enlaces que distorsionan la red y permiten modificar químicamente el material para el aumento en absorción. De igual forma, con microscopía electrónica de transmisión en alta resolución se apreciaron los cristales de la anatasa y se verificó dicha fase por la medición de distancias interplanares e identificación de planos de difracción.

3. Relación nanoestructura-propiedades

Al realizar una relación de las propiedades ópticas de la anatasa (absorbancia y band gap) con sus propiedades físicas (área superficial específica, tamaño, morfología) se comprobó que todas dependen unas de otras y se comportan de manera diferente en presencia de las variables de temperatura y tiempo. Por lo tanto, de acuerdo con los objetivos planteados, mediante el dopaje y los tratamientos hidrotermales, se logró incrementar la absorción del material, disminuyendo el valor de su band gap, mejorando su cristalinidad con temperaturas bajas y preservando un tamaño de partícula nanométrico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, Nov. 2001.
- [2] M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 164, no. 1–3, pp. 3–14, 2004.
- [3] C. L. Lai, H. L. Huang, J. H. Shen, K. K. Wang, and D. Gan, "The formation of anatase TiO₂ from TiO nanocrystals in sol-gel process," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 5041–5048, 2015.
- [4] D. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, "Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 814–817, 2003.
- [5] Y. Lin, Z. Jiang, C. Zhu, X. Hu, X. Zhang, H. Zhu, J. Fan, and S. H. Lin, "Electronic and optical performances of Si and Fe-codoped TiO₂ nanoparticles: A photocatalyst for the degradation of methylene blue," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 38–44, 2013.
- [6] Anonimo, "Alternative energy solutions for the 21st century." [Online]. Available: <http://www.altenergy.org/>. [Accessed: 20-Oct-2015].
- [7] M. Baraton, "Nano-TiO₂ for Solar Cells and Photocatalytic Water Splitting : Scientific and Technological Challenges for Commercialization," pp. 64–77, 2011.
- [8] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [9] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [10] P. P. Shapley, "Intrinsic Semiconductors." [Online]. Available: <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/C4/1.html>. [Accessed: 21-Oct-2015].
- [11] Prof. Michael J. Mombourquette, "Chapter 10: Molecular Structure - Band Theory of solids." [Online]. Available: <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/FirstYrChem/Molecular/bands/>. [Accessed: 21-Oct-2015].
- [12] R. Nave, "Abundances of the Elements in the Earth's Crust." [Online]. Available: <http://www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/elabund.html>. [Accessed: 22-Oct-2015].
- [13] F. D. DE FÍSICA, "TV y semiconductores LED y LCD." [Online]. Available: <http://portal.farsedu.ir/portal/show.aspx?page=6892>. [Accessed: 22-Oct-2015].

- [14] R. M. Swanson, "Applied physics. Photovoltaics power up.," *Science*, vol. 324, no. 5929, pp. 891–892, 2009.
- [15] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [16] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [17] L. OHBA, "Crystal Structures." [Online]. Available: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html. [Accessed: 22-Oct-2015].
- [18] W. Sirisaksoontorn, "Preparation of N-doped TiO₂ to use as catalyst in photodegradation reaction of PAHs and phenol," 2009.
- [19] E. F. Osborn, "Subsolidus Reactions in Oxide Systems in the Presence of Water at High Pressures," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 5, pp. 147–151, May 1953.
- [20] J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison, "First-principles calculations of the phase stability of TiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 22, p. 224112, 2002.
- [21] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, "Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 11, p. 119901, 2002.
- [22] A. Navrotsky, "Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism," *Geochem. Trans.*, vol. 4, no. 6, p. 34, 2003.
- [23] A. a. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂," *J. Mineral. Soc. Am.*, vol. 82, no. 7–8, pp. 717–728, 1997.
- [24] J. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, 1998.
- [25] A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, and A. Navrotsky, "TiO₂ stability landscape: Polymorphism, surface energy, and bound water energetics," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 26, pp. 6324–6332, 2006.
- [26] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, and H. J. Whitfield, "Energetics of nanocrystalline TiO₂," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 99 Suppl 2, pp. 6476–6481, 2002.
- [27] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 95, pp. 13226–13239, 1996.
- [28] X. Chen, Y. Lou, S. Dayal, X. Qiu, R. Krolicki, C. Burda, C. Zhao, and J. Becker, "Doped Semiconductor Nanomaterials," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 1408–1420.
- [29] A. L. Linsebigler, J. T. Yates Jr, and G. Lu, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.

- [30] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [31] A. Selloni, "Crystal growth: Anatase shows its reactive side," *Nat Mater*, vol. 7, no. 8, pp. 613–615, Aug. 2008.
- [32] 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*, vol. 453, no. 7195, pp. 638–641, May 2008.
- [33] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Qing, and M. Lu, "Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets," *Synthesis (Stuttg.)*, no. 8, pp. 4078–4083, 2009.
- [34] D. Zhang, G. Li, X. Yang, and J. C. Yu, "A micrometer-size TiO₂ single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 29, pp. 4381–3, 2009.
- [35] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 5–8 SPEC. ISS., pp. 990–993, 2007.
- [36] 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," *Angew. Chemie*, vol. 124, no. 9, pp. 2206–2209, Feb. 2012.
- [37] 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*, vol. 6, no. 12, pp. 10862–10873, 2012.
- [38] Z. Zhang, 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.*, vol. 41, no. 17, pp. 6259–6263, 2007.
- [39] R. Ma and T. Sasaki, "Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 45, pp. 5082–104, Dec. 2010.
- [40] M. Leng, Y. Chen, and J. Xue, "Synthesis of TiO₂ nanosheets via an exfoliation route assisted by a surfactant," *Nanoscale*, vol. 6, no. 15, pp. 8531–8534, 2014.
- [41] J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos, "Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania," *Science (80-.)*, vol. 281, no. August, pp. 802–804, 1998.
- [42] R. Rengarajan, P. Jiang, V. Colvin, and D. Mittleman, "Optical properties of a photonic crystal of hollow spherical shells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 22, pp. 3517–3519, 2000.
- [43] 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*, vol. 107, no. 33, pp. 8607–8611, 2003.

- [44] Anonimo, “Basic Concepts of Nanotechnology - 7.How does nanosize influence the electron band gap?” [Online]. Available: http://coatingsys.com/?main_page=page&id=32. [Accessed: 25-Oct-2015].
- [45] T. Froschl, U. Hormann, P. Kubiak, G. Kucerova, 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.*, vol. 41, no. 15, pp. 5313–5360, 2012.
- [46] R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, “Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, no. 2, pp. 530–536, 2006.
- [47] 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.*, vol. 21, no. 21, pp. 2206–2210, Jun. 2009.
- [48] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, “Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 53–61, 2003.
- [49] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, “Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 15, pp. 1307–1311, 1999.
- [50] A. C. Pierre and M. Pajonk, “Chemistry of Aerogels and Their Applications.pdf,” 2002.
- [51] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, 1st ed. Springer US, 1998.
- [52] M. Kallala, C. Sanchez, and B. Cabane, “SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–48, pp. 189–193.
- [53] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2nd ed. Springer-Verlag New York, 2013.
- [54] C. J. Brinker and W. S. George, *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, 1st ed. Boston: Academic Press, 1990.
- [55] G. Oskam and F. De Jesús Peet Poot, “Synthesis of ZnO and TiO₂ nanoparticles,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 157–160, 2006.
- [56] S. Hore, E. Palomares, H. Smit, N. J. Bakker, P. Comte, P. Liska, K. R. Thampi, J. M. Kroon, A. Hinsch, and J. R. Durrant, “Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ films: functional studies in dye sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 3, p. 412, 2005.
- [57] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, “Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10871–10878, 1998.

- [58] B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂)," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 1772–1778, 1995.
- [59] P. Pookmanee and S. Phanichphant, "Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method," vol. 10, no. 2, pp. 167–170, 2009.
- [60] Y. Ochoa, Y. Ortegón, and J. E. Rodríguez Páez, "Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method : study of the effect of the presence of AcacH in the system," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 52, pp. 29–40, 2010.
- [61] Y. Li, T. J. White, and S. H. Lim, "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 4–5, pp. 1372–1381, 2004.
- [62] E. R. Leite and C. Ribeiro, *SpringerBriefs in Materials*, 1st ed. New York: Springer-Verlag New York, 2012.
- [63] N. Wu, "Inhibition of Crystallite Growth in the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Metal Oxides," *Science (80-.)*, vol. 285, no. 5432, pp. 1375–1377, 1999.
- [64] O. Muñoz-Serrato and J. Serrato-Rodríguez, "Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8631–8635, 2014.
- [65] R. Bunsen, "Annalen der Chemie und Pharmacie," in *Volume 65*, B. S. Library, Ed. 1848, pp. 70–85.
- [66] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 37, pp. 7781–7787, 1999.
- [67] J. A. León-Ramos, D. Kibanova, P. Santiago-Jacinto, Y. Mar-Santiago, and M. Trejo-Valdez, "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of tungsten-doped hydrothermal TiO₂," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 57, no. 1, pp. 43–50, 2011.
- [68] R. Klaysri, S. Wichaidit, T. Tubchareon, S. Nokjan, S. Piticharoenphun, O. Mekasuwandumrong, and P. Praserttham, "Impact of calcination atmospheres on the physiochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ and Si-doped TiO₂," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 11409–11417, 2015.
- [69] H. Meng, B. Wang, S. Liu, R. Jiang, and H. Long, "Hydrothermal preparation , characterization and photocatalytic activity of TiO₂/Fe–TiO₂ composite catalysts," vol. 39, pp. 5785–5793, 2013.
- [70] I. Ganesh, P. P. Kumar, A. K. Gupta, P. S. C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, and G. Sundararajan, "Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 6, no. 1, pp. 21–36, 2012.
- [71] S. D. Jackson and J. S. J. Hargreaves, *Metal oxide catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

- [72] O. Manasreh, *Introduction to Nanomaterials and Devices*. New Jersey: Wiley-VCH, 2011.
- [73] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., vol. 8th editio. John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [74] J. Liu, “High-resolution and low-voltage FE-SEM imaging and microanalysis in materials characterization,” *Mater. Charact.*, vol. 44, no. 4, pp. 353–363, 2000.
- [75] H. Yao and K. Kimura, “Field Emission Scanning Electron Microscopy for Structural Characterization of 3D Gold Nanoparticle Superlattices,” *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.*, pp. 568–575, 2007.
- [76] 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.*, vol. 53, no. 6, pp. 601–610, Dec. 2004.
- [77] J. C. Russ and C. J. Walsh, *Elemental X ray analysis of materials: EXAM methods*. USA: EDAX Laboratories Division, 1972.
- [78] P. Klobes, K. Meyer, and R. G. Munro, “Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials,” 2006.
- [79] D. Skoog, F. J. Holler, and Stanley R. Crocu, *Principios de análisis instrumental*, vol. 6. 2008.
- [80] F. A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.pdf*. Prentice Hall PTR, 1997.
- [81] T. Owen, *Fundamentals of UV-Vis Spectroscopy*. Germany: Hewlett-Packard Company, 1996.
- [82] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, and K. G. . Warriar, “Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor,” *Polyhedron*, vol. 17, no. 18, pp. 3131–3135, 1998.
- [83] M. A. Khan, S. I. Woo, and O. B. Yang, “Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 20, pp. 5345–5351, 2008.
- [84] V. Stengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, “Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 217–226, 2009.
- [85] R. T. Ako, P. Ekanayake, D. J. Young, J. Hobley, V. Chellappan, A. L. Tan, S. Gorelik, G. S. Subramanian, and C. M. Lim, “Evaluation of surface energy state distribution and bulk defect concentration in DSSC photoanodes based on Sn, Fe, and Cu doped TiO₂,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 950–961, 2015.
- [86] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, “Raman spectrum of anatase, TiO₂,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, no. 6, pp. 321–324, 1978.

- [87] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, “Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 8, pp. 912–916, 2000.
- [88] A. N. Banerjee, N. Hamnabard, and S. W. Joo, “A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol–gel derived anatase TiO₂ nanoparticles,” *Ceram. Int.*, pp. 1–17, 2016.
- [89] N. Minh, D. Quoc, and L. T. Hong Hai, “The Visible Light Activity of the TiO₂ and TiO₂:V⁴⁺ Photocatalyst,” *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 14, pp. 1–8, 2012.
- [90] F. Xiaoming, “Synthesis and Optical Absorption Properies of Anatase TiO₂ Nanoparticles via a Hydrothermal Hydrolysis Method,” *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 44, no. 5, pp. 1067–1070, 2015.
- [91] N. Abbas, G. N. Shao, M. S. Haider, S. M. Imran, S. Soo, and H. Taik, “Journal of Industrial and Engineering Chemistry Sol – gel synthesis of TiO₂ -Fe₂O₃ systems : Effects of Fe₂O₃ content and their photocatalytic properties,” 2016.
- [92] Y. Lin, Z. Jiang, C. Zhu, X. Hu, H. Zhu, X. Zhang, J. Fan, and S. H. Lin, “The optical absorption and hydrogen production by water splitting of (Si,Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 13, pp. 5209–5214, 2013.
- [93] R. M. Mohamed and I. A. Mkhaliid, “The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of TiO₂-SiO₂ prepared by sol-gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 1, pp. 143–147, 2010.
- [94] M. Myilsamy, V. Murugesan, and M. Mahalakshmi, “Indium and cerium co-doped mesoporous TiO₂ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 492, pp. 212–222, 2015.
- [95] S. Hu, F. Li, Z. Fan, and C. C. Chang, “Enhanced photocatalytic activity and stability of nano-scaled TiO₂ co-doped with N and Fe,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 1, pp. 182–188, 2011.