

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS CON CALCIO, PLATA Y PLATINO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ LUIS

Tijuana, Baja California

Octubre 2012

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 082

Tijuana, B. C., a 10 de septiembre de 2012

C. Julio Cesar González Luis
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS CON CALCIO, PLATA
Y PLATINO

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- RESUMEN
- II.- INTRODUCCION
- III.- HIPOTESIS
- IV.- JUSTIFICACION
- V.- OBJETIVOS
- VI.- METAS
- VII.- IMPACTOS
- VIII.- FUNDAMENTO TEORICO
- IX.- PARTE EXPERIMENTAL
- X.- RESULTADOS Y DISCUSION
- XI.- CONCLUSIONES
- XII.- FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION.
- XIII.- BIBLIOGRAFIA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario

Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis

Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

DEDICATORIA

Les dedico la tesis a mis padres debido al apoyo que he recibido de parte de ellos no solamente durante mi estancia en el posgrado sino también por todos los años que han trabajado para sacarme adelante y lograr que me convirtiera en un profesional, ya que sin su apoyo incondicional no habría logrado concluir con este proyecto. También por hacer que me convirtiera en una mejor persona gracias a los consejos que me han dado durante toda mi vida, por estar en los momentos felices y sobre todo en los momentos tristes.

A mis hermanos que han estado conmigo en todo momento y que he recibido su apoyo incondicional durante mi estancia en el posgrado para que pudiera concluir con el proyecto.

A mis compañeros de posgrado con lo que conviví durante mi estancia en la maestría y pasamos momentos buenos y en algunas ocasiones momentos complicados.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** dentro de marco de becas de apoyo a estudiantes de posgrado ciclo 2010-2 a 2012-1, por lo cual se desea hacer patente el agradecimiento. Asimismo, quisiera agradecer el apoyo recibido por parte de la **Universidad Autónoma de Baja California** a través de la Coordinación de Investigación y Posgrado mediante el programa de apoyo de Movilidad Académica a estudiantes de Posgrado en el Programa de Desarrollo PIFI 2010-2011.

Durante el ciclo de estudio de posgrado, se realizó una estancia por 3 meses en el Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del **Instituto de Investigaciones en Materiales** de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la responsabilidad de la **Dra. María Elena Villafuerte Castrejón**, va un agradecimiento por su apoyo y disponibilidad de tiempo en todo momento.

Se desea hacer patente el agradecimiento a la **Dra. Adriana Tejeda**, el **Dr. Omar Novelo Peralta** y **C. Carlos Flores** del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización morfológica por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y Microscopía de Fuerza Atómica.

ÍNDICE

	Página
I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	2
2.1. Problemática de la investigación	3
III. HIPÓTESIS	4
IV. JUSTIFICACIÓN	5
V. OBJETIVOS	6
5.1. Objetivos específicos	6
VI. METAS	7
VII. IMPACTOS	8
7.1. Impacto científico	8
7.2. Impacto tecnológico	8
7.3. Impacto ambiental	8
7.4. Impacto social	8
7.5. Impacto económico	9
VIII. FUNDAMENTO TEÓRICO	10
8.1. Dióxido de titanio (TiO_2)	10
8.2. Titanatos de calcio (CaTiO_3)	15
8.3. Titanatos de plata ($\text{Ag} - \text{TiO}_2$)	18
8.4. Titanatos de platino ($\text{Pt} - \text{TiO}_2$)	22

8.5. Técnica sol – gel	29
IX. PARTE EXPERIMENTAL	31
9.1. Técnica sol – gel de TiO ₂	32
9.2. Técnica sol – gel de CaTiO ₃	32
9.3. Técnica sol – gel de Ag – TiO ₂	33
9.4. Técnica sol –gel de Pt – TiO ₂	34
9.5. Caracterización	35
9.5.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	35
9.5.1.1. Preparación de la muestra	36
9.5.2. Difracción de rayos – X (DRX)	37
9.5.2.1. Ley de Bragg	38
9.5.2.2. Ecuación de Scherrer	40
9.5.3. Microscopia de fuerza atómica (MFA)	41
9.5.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	44
9.5.4.1. Patrón de difracción de electrones	46
9.5.4.2. Preparación de las muestras	47
9.5.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	48
9.5.5.1. Energía dispersiva de espectroscopia de rayos-X (EDS)	51
9.5.5.2. Preparación de las muestras	51

X. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
10.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	53
10.2. Difracción de rayos – X (DRX)	59
10.2.1. Síntesis de TiO ₂ variando solvente	59
10.2.2. Síntesis de TiO ₂ dopado con calcio, plata y platino	62
10.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	64
10.3.1. Análisis morfológico	64
10.3.2. Análisis morfológico de TiO ₂ dopado	66
10.4. Microscopia de fuerza atómica (MFA)	69
10.5. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	74
XI. CONCLUSIONES	79
XII. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	82
XIII. BIBLIOGRAFÍA	83

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Grafica de la cinética de inactivación fotocatalítica de B. anthracis de TiO ₂ .	11
2. Molécula de fenitoína (izquierda) y dispositivo de TiO ₂ con fenitoína (derecha)	13
3. Estructura cristalina de la Perovskita (CaTiO ₃)	15
4. Una representación esquemática de la dispersión de Pt y nanopartículas de TiO ₂ en las hojas de GO y el mecanismo de la fotocatálisis.	24
5. Diagrama de la técnica sol – gel	28
6. Hidrólisis ácida y básica de sol – gel	29
7. Condensación ácida y básica	29
8. Diagrama de la técnica sol-gel para TiO ₂	31
9. Diagrama de la técnica sol-gel para CaTiO ₃	32
10. Diagrama de la técnica sol-gel para Ag – TiO ₂	33
11. Diagrama de la técnica sol-gel para Pt – TiO ₂	34
12. Ley de Bragg	38
13. Funcionamiento de MFA	41
14. Técnica de contacto, altura constante, sin contacto, dinámica	42
15. Diagrama de MET	44
16. Tipos de rejillas para MET	46
17. Muestreo por pipeteado para MET	47
18. Diagrama de MEB	48
19. Interacción de volumen de muestra de MEB	49
20. Recubrimiento de película conductora de oro por medio de Sputtering.	51

21.IR de referencia de nanopartículas de TiO ₂	52
22.IR de nanopartículas de TiO ₂ /EtOH	54
23.IR de nanopartículas de TiO ₂ /C. H.	54
24.IR de nanopartículas de TiO ₂ /A. B.	55
25.IR de nanopartículas de TiO ₂ /A. T.	55
26.IR de nanopartículas de Ag – TiO ₂	56
27.IR de nanopartículas de Pt – TiO ₂	57
28.DRX de nanopartículas de TiO ₂ /EtOH 500°C	57
29.DRX de nanopartículas de TiO ₂ /C. H. 500°C	58
30.DRX de nanopartículas de TiO ₂ /A. B. 500°C	59
31.DRX de nanopartículas de TiO ₂ /A. T. 500°C	59
32.DRX de nanopartículas de CaTiO ₃ 800°C	61
33.DRX de nanopartículas de Ag – TiO ₂ 800°C	61
34.DRX de nanopartículas de Pt – TiO ₂ 800°C	62
35.MEB de nanopartículas de TiO ₂ /EtOH 500°C	63
36.MEB de nanopartículas de TiO ₂ /C. H. 500°C	63
37.MEB de nanopartículas de TiO ₂ /A. B. 500°C	64
38.MEB de nanopartículas de TiO ₂ /A. T. 500°C	64
39.MEB de nanopartículas de CaTiO ₃ 800°C	65
40.MEB de nanopartículas de Ag – TiO ₂ 800°C	66
41.MEB de nanopartículas de Pt – TiO ₂ 800°C	66
42.MFA de nanopartículas de TiO ₂ /ciclohexanol 500°C	68
43.MFA de nanopartículas de TiO ₂ /A. bencílico 500°C	69
44.MFA de nanopartículas de TiO ₂ /A. Terbutílico 500°C	70
45.MFA de nanopartículas de CaTiO ₃ 800°C	71
46.MET de nanopartículas de TiO ₂ /C. H. 500°C	72
47.MET de nanopartículas de TiO ₂ /A. B. 500°C	73
48.MET de nanopartículas de CaTiO ₃ 800°C	74

49.MET de nanopartículas de Ag – TiO_2 800°C	75
50.MET de nanopartículas de Pt – TiO_2 800°C	76

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Ejemplo de aplicaciones de nanomateriales de TiO ₂ .	10
II. Comparación de actividad antibacterial de Ag -dopada con películas de nano-hojas de TiO ₂ en blanco hacia <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> con irradiación UV.	18
III. Resultados de pruebas antibacterianas en <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> en la oscuridad.	18
IV. Tabla de intervalos de infrarrojo	34
V. Señales de IR de especies de TiO ₂	53

ABREVIATURAS

TiO_2 : Dióxido de titanio

CaTiO_3 : Perovskita de calcio

Ag-TiO_2 : Titanatos de plata

Pt-TiO_2 : Titanatosde platino

Pt-TiO_2 : Titanatosde platino

$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$: Isopropoxido de titanio

$\text{Ti}[\text{OC}_4\text{H}_9]$: Butoxido de titanio

TiCl_4 : Tetracloruro de titanio

NO_x : Óxidos de nitrógeno

CO_x : Óxidos de carbono

BaTiO_3 : Perovskitade bario

PbTiO_3 : Perovskita de plomo

SrTiO_3 : Perovskita de estroncio

H_2O_2 : Peróxido de hidrógeno

$(\cdot\text{OH})$: Radical hidróxilo

$(\cdot\text{O}_2)$: Radical superóxido

I. RESUMEN

Las nanopartículas de TiO₂ han sido objeto de investigación a gran escala desde la última década por tener muchas propiedades que se están aprovechando en áreas como medicina, electrónica, medioambiente. Se sintetizaron nanopartículas de TiO₂ dopadas con calcio, plata y platino por medio de la técnica sol-gel. Los materiales sintetizados se caracterizaron por IR en donde se muestran bandas de 430 a 760 cm⁻¹ que representan a la anatasa y bandas de 560 a 764 cm⁻¹ que representan al rutilo y bandas de 650 a 1000 cm⁻¹ que representa a la especie O–Ti–O. En DRX se obtuvo fase anatasa utilizando como disolvente ciclohexanol y alcohol terbutílico y se obtuvo una mezcla de fases de anatasa y rutilo utilizando como disolvente alcohol bencílico. En las muestras dopadas: con calcio se obtuvo la fase de perovskita (CaTiO₃), con plata se obtuvo la fase de rutilo y la fase Ti–Ag y con platino se obtuvo la fase de rutilo y la fase Ti–Pt. En MEB los materiales sintetizados no se observó la morfología ya que son polvos y todas las muestras se ven similares, se realizó el EDS a cada una de las muestras obteniendo su composición elemental. En MFA se obtuvo el tamaño de partícula del TiO₂ con ciclohexanol, alcohol bencílico y alcohol terbutílico respectivamente con rangos de 1.15 a 12.5 nm, 3.07 a 10.9 nm y 2.27 a 14.5 nm. El CaTiO₃ tamaño de partícula con rango de 4.56 a 60.8 nm. En MET se logra obtener patrones de difracción de TiO₂ con ciclohexanol y alcohol bencílico como disolvente y se obtiene el anillo correspondiente a anatasa y rutilo respectivamente. En CaTiO₃ se obtiene un patrón de difracción con una fase semicristalina, el TiO₂–Ag se obtiene un patrón de difracción con una fase semicristalina, de igual manera en el TiO₂–Pt.

II. INTRODUCCIÓN

La síntesis de los nanomateriales de TiO₂ ha sido de gran interés en estos últimos años ya que este material al reducir su tamaño de partícula presenta nuevas propiedades físicas y químicas. Los investigadores se han dedicado en el desarrollo de nuevas tecnologías a base de nanomateriales de TiO₂ como fotocatalizador, componente de celdas solares, sensores de gases y humedad, lentes ópticos por mencionar las aplicaciones predominantes. El presente proyecto, incluye definir el proceso de síntesis por medio del método sol-gel de TiO₂ nanométrico dopado con metales (Ag⁺, Ca⁺², Pt⁺⁴) que de una manera u otro, le confieren propiedades definidas al TiO₂; la introducción de plata (Ag⁺), mejora las propiedades fotocatalíticas como agente bactericida, el Ca⁺² dentro de estructura del TiO₂ le confiere biocompatibilidad y servir de soporte para transportar hidroxiapatita para la regeneración de los huesos y el Pt⁺⁴ trae una mejora en sus propiedades catalíticas y puede ser utilizado en la producción de hidrógeno. Los materiales sintetizados, se van a caracterizar químicamente por: espectroscopia infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), microscopia de fuerza atómica (FMA), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

2.1. PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN

Actualmente el planeta y la sociedad se encuentran en una serie de problemas empezando por el calentamiento global causado por el CO₂ que se va a la atmósfera a causa de utilizar en exceso los combustibles fósiles para obtener energía que demanda la población. El TiO₂ tiene propiedades fotocatalíticas y es utilizado como componente de celdas solares que transforma la energía del sol en electricidad, obteniendo electricidad de una fuente renovable. El presente proyecto tiene como fin sintetizar nanomateriales a base de TiO₂ dopado con Ca⁺², Ag⁺ y Pt⁺⁴, que permitan obtener celdas solares con una mayor eficiencia a las actuales.

III. HIPÓTESIS

Por medio de la técnica sol-gel se pueden obtener nanopartículas (1-100 nm) de TiO_2 y que posiblemente se encuentren dopadas con calcio, plata y platino.

IV. JUSTIFICACIÓN

En presente proyecto pretende contribuir en diseñar, formular y elaborar un material de TiO₂ dopado con Ag⁺, Ca⁺² y Pt⁺⁴ en escala nanométrica que permita extender su aplicación en el campo de biomateriales y de componente de fotocatalizador para incluir en otras formas de generar energía, puede mencionarse, fotoceldas, apoyo para generar hidrógeno, principalmente.

V. OBJETIVO

Sintetizar nanopartículas de TiO_2 , TiO_2 dopadas con: calcio, plata y platino aplicando la técnica de sol-gel.

5.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Diseñar un método de sol-gel más sencillo para poder sintetizar las nanopartículas dopadas con: calcio, plata y platino.
2. Caracterizar mediante análisis químico: espectroscopia infrarrojo, difracción de rayos X.
3. Obtener tamaño de partícula a través de microscopia de fuerza atómica.
4. Caracterizar morfológicamente por microscopia electrónica de barrido y microanálisis de EDS.
5. Obtener tamaño de partícula y patrón de difracción por microscopia electrónica de transmisión.

VI. METAS

1. Optimizar las condiciones experimentales para obtener nanopartículas de TiO_2 por medio de la técnica sol-gel.
2. Una vez implementado el proceso de sol-gel, introducir en sistema de TiO_2 de forma independiente iones de calcio, plata o platino.
3. Incluir dentro de futuras líneas de investigación, una propuesta de seguimiento de la línea para sus respectivas aplicaciones en el área de medioambiente, salud y materiales.
4. Publicar 2 artículos en revistas internacionales.
5. Obtener el título de Maestro en Ciencias.

VII. IMPACTOS

7.1.IMPACTO CIENTÍFICO

Contribuir con la síntesis de materiales de TiO₂ dopadas con Ca⁺², Ag⁺ y Pt⁺⁴ que se encuentren dentro de la escala nanométrica (1-100 nm).

7.2.IMPACTO TECNOLÓGICO

Que en un futuro se puedan crear tecnologías con las nanopartículas de TiO₂ dopadas con calcio, plata y platino como: biomaterial que ayude al transporte de nanomateriales (hidroxiapatita) para mejorar la salud, generar materiales con propiedades bactericidas para lugares que requieran asepsia y generar catalizadores de alta eficiencia para gases (CO_x, NO_x).

7.3.IMPACTO AMBIENTAL

El TiO₂ dopado con plata posee propiedades fotocatalíticas y ayuda a la eliminación de agentes bacterianos (E. coli y S. aureus). El TiO₂ dopado con platino tiene propiedades catalíticas y degrada contaminantes atmosféricos (CO_x y NO_x).

7.4.IMPACTO SOCIAL

Las nanopartículas de TiO₂ dopado con calcio es un biomaterial que se utiliza como medio de transporte de sustancias o medicamentos en el cuerpo para mejorar la salud, el TiO₂ dopado con plata nanométrico tiene propiedades bactericidas eliminando agentes bactericidas patógenos que ocasionan enfermedades y TiO₂ dopado con platino nanométrico es un catalizador de gases de efecto invernadero (CO_x y NO_x) lo cual ayuda a

la disminución de la contaminación del aire, mejorando la calidad de vida de la población.

7.5.IMPACTO ECONÓMICO

Las nanopartículas de TiO_2 se pueden utilizar como soporte de un medicamento para curar enfermedades (Alzheimer, Parkinson) colocando el dispositivo de TiO_2 dentro del cerebro para que el medicamento se libere prolongadamente, evitando que se realice una cirugía invasiva lo cual genera un menor riesgo y gasto económico.

VIII. FUNDAMENTO TEÓRICO

8.1. Dióxido de Titanio (TiO_2)

Desde su producción comercial en el siglo XX, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente utilizado como pigmento (Pfaff, G., Reynders, P., 1999), como protector solar (Salvador, A. et Al., 2000; Zallen, R.; Moret, M. P., 2006), pinturas (Braun J. H., 1992), pomadas y pasta de dientes (Yuan, S. A., et Al. 2005), etc. En 1972, Fujishima y Honda descubrieron el fenómeno de la división fotocatalítica de agua en unos electrodos de TiO_2 bajo la luz ultravioleta (UV). A partir de entonces, se han dedicado enormes esfuerzos en la investigación del TiO_2 , lo que ha conducido a muchas aplicaciones prometedoras en áreas que van desde la energía fotovoltaica, fotocátalisis, fotocromáticos, fotoelectrocromáticos y sensores (Gratzel, M., 2001; Hagfeldt, A., Gratzel, M., 1995; Linsebigler, A. L., et Al. 1995). Estas aplicaciones se pueden dividir en categorías de "energía" y "medio ambiente", muchos de los cuales dependerá no sólo de las propiedades del material de TiO_2 en sí mismo, sino también en las modificaciones del material huésped de TiO_2 (por ejemplo, con tintes inorgánicos y orgánicos) y las interacciones del TiO_2 con el medio ambiente.

En las últimas décadas se ha generado un crecimiento exponencial de las actividades de investigación en la nanociencia y la nanotecnología. Nuevas propiedades físicas y químicas surgen cuando el tamaño del material se reduce a nivel de escala nanométrica. Las propiedades de los nanomateriales también varían según la forma en que se evalúe dicho nanomaterial (Chen X. and Mao S.S. 2006 y 2007), en la Tabla I, se ofrece una relación de

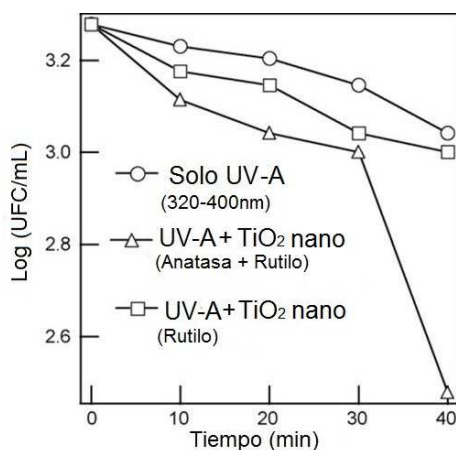
aplicaciones de TiO₂ en función de la propiedad determinada.

Tabla I. Aplicaciones de nanomateriales de TiO₂.

Propiedad	Aplicaciones
Óptica	Protección UV: lentes para sol, ventanas
Fotocatalítica	Descomposición de contaminantes orgánicos/inorgánicos de aire y agua, purificación de agua
	Auto-esterilización de materiales para los hospitales y la aplicación de la pared interior.
	Terapia de cáncer
	Tratamiento de agua y la producción de hidrógeno.
Superhidrofílica/superhidrofóbica	Actividad de electrodo para celdas solares sensibilizadas por colorante y aplicaciones fotosensibles.
	Materiales de auto-limpieza, anti-empañamiento para la construcción, ventanas y espejos.
Eléctrica	Sensores para gases y humedad.

Fuente: Chen X. and Mao S.S. 2006

En particular el TiO₂ tiene propiedades fotocatalíticas ya que posee acciones antibacterianas bajo irradiación UV-A (320-400nm), como se observa en la Figura 1. Estas funciones de TiO₂ se basan generalmente en la acción de especies de oxígeno activo, tales como hidróxilo ($\cdot\text{OH}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y radicales superóxido ($\cdot\text{O}^{-2}$) formados en la superficie del fotocatalizador. También el TiO₂ se ha utilizado para quitar contaminantes del agua, igualmente bajo irradiación UV-A (Kong H. et Al., 2010, Dong S. K. and Seug-Yeop K., 2009, Fu Guifen et Al, 2005, Jiang X. and Wang T., 2007).



Prasad G.S, et AL., 2009

Figura 1. Grafica de la cinética de inactivación fotocatalítica de B. anthracis sobre tratamiento de solo luz UV-A (320-400nm), luz UV-A + nano TiO_2 (Anatasa y Rutilo) y UV-A + nano TiO_2 (Rutilo).

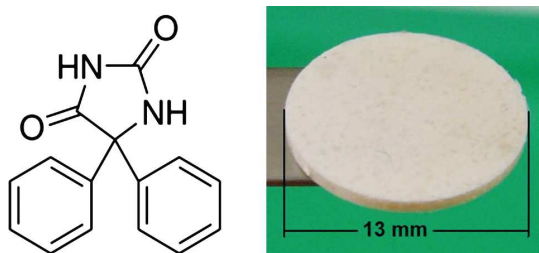
El TiO_2 nanocristalino es de gran interés para el desarrollo de colorante sensibilizado para celdas solares (CSCS), fotocatalizadores para la degradación de contaminantes del agua y atmosféricos, autolimpiables y ventanas eficientes en energía, sensores de gas, y materiales fotoluminiscentes. Las propiedades de TiO_2 son significativamente dependientes de la fase cristalina, es decir, anatasa, rutilo, o brookita. La fase y morfología son parámetros críticos para determinar la idoneidad del material para una aplicación particular. Debido a su alta fotoactividad, anatasa es la fase más favorable para la conversión de energía solar y la fotocatalisis. Sin embargo, algunas técnicas de procesamiento de polvo por lo general conducen a la anatasa acompañada por trazas de rutilo o brookita. Numerosos esfuerzos se han hecho hacia la síntesis de anatasa de alta área superficial a partir de precursores diferentes como: butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), tetracloruro de titanio (TiCl_4), tricloruro de titanio (TiCl_3), sulfato de titanio ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) y por diferentes vías de síntesis, tales como procesos de hidrotérmal, termohidrólisis y sol-gel. Entre los métodos químicos probados para la síntesis de materiales inorgánicos de alta pureza nanoestructurados, el sol-gel es una técnica ventajosa y reproducible que produce nanopartículas, altas áreas superficiales y transforma materiales

mesoporosos a materiales macroporosos. Además, dada la reactividad y la versatilidad de las sustancias químicas utilizadas con el alcóxido en la ruta sol-gel, es posible trabajar a bajas temperaturas y obtener materiales en fases metaestables que con otras técnicas pueden ser inalcanzables (Jiang X. and Wang T., 2007, Hsiao Po-Tsung. et Al, 2010, Parra R., et Al., 2008).

El TiO_2 en la fase rutilo es uno entre los pigmentos inorgánicos importantes utilizados en los plásticos y la industria de la pintura, filtros UV para la óptica, materiales de embalaje, celdas fotovoltaicas, revestimientos antireflectantes, pantallas electrocrómicas, revestimientos de azulejos, sensores de humedad, sensores de gas . Rutilo está mucho más cerca de arreglo aromático en su patrón de cristal y más estable que la fase anatasa. De igual forma, presenta un patrón más denso, hace que tenga mayor peso específico e índice de refracción que la fase anatasa. En los últimos años, el TiO_2 nanométrico ha atraído investigadores, debido a la propiedad óptica mejorada, la acción fotocatalítica, y otras características especiales de recubrimiento. Las nanopartículas de TiO_2 incorporados en los revestimientos compuestos mejoran considerablemente las propiedades mecánicas y mejoran la estabilidad térmica (Shanaghi A. et Al, 2008, Kalaman Kirubaharan A. M. et Al., 2009).

Un material cerámico nanoestructurado de TiO_2 sintetizado por el método sol-gel fue elegido debido a su capacidad para controlar la distribución de tamaño de poro durante la síntesis para el tratamiento de los trastornos neurológicos como la epilepsia, Parkinson y Alzheimer que son problemas apremiantes de hoy en día. Cualquiera de los métodos sistémicos (fenitoína, ácido valproíco) o la cirugía pueden ser utilizados para tratar estos trastornos. El uso de métodos sistémicos por lo general requiere la penetración del fármaco

a través de la barrera sangre-cerebro (BSC). Esto puede conducir a una resistencia considerable en la colocación de la droga en el lugar donde más se necesita. Para evitar este problema, recientemente se ha explorado la posibilidad de tratar trastornos epilépticos implantando un dispositivo cerámico biocompatible de un sol-gel en el lóbulo temporal del cerebro. El fármaco anticonvulsivo puede ser encapsulado desde el comienzo de la reacción de gelificación dentro de la red porosa del dispositivo de cerámica (Figura 3). Sin embargo, otros materiales tales como sílice, óxidos mixtos de cerámica o matrices poliméricas también pueden ser utilizados (Peterson A. et Al., 2007, Heredia-Cerveria H. E. et Al. 2009, López T. et Al., 2007 y 2008).



Fuente: Heredia-Cervera H. E. et al.

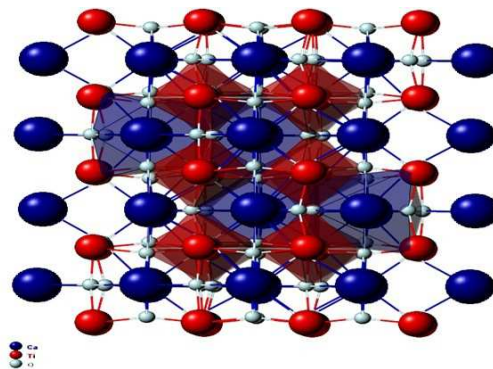
Figura 2. Molécula de fenitoína y dispositivo de TiO_2 con fenitoína

Para que un dispositivo implantable sea aceptable, debe cumplir con los siguientes requisitos (Peterson A. et al, 2007):

1. Debe ser biocompatible con el tejido cerebral circundante.
2. No debe dañar las neuronas que están en contacto cercano con él.
3. Debe ser capaz de liberar una dosis constante de droga en la zona afectada por períodos de tiempo relativamente largos, períodos preferiblemente de un 1 año.
4. La estructura química del fármaco debe ser conservada.
5. Debe ser fácilmente desmontable y se reemplaza con una nueva carga cuando es necesario.

8.2. Titanatos de Calcio (CaTiO_3)

La síntesis de materiales nanoestructurados con tamaño, forma y dimensiones controlados poseen propiedades sustancialmente mejoradas en comparación con los materiales a granel. Óxidos con estructura de perovskita como se observa en la Figura 3 comenzó a atraer una gran atención debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas tales como ferroelectricidad, ferromagnetismo, magnetorresistencia, semiconductores, luminiscencia, optoelectrónica y catálisis (Zhou et al., 2002; Masaki M. et al., 2002; Lin S et al., 2009). Todas estas aplicaciones se encuentran en la estructura única y la composición de CaTiO_3 , generalmente se tiene diferentes estados de fase bajo distintas condiciones y puede formar materiales sólidos con otros metales, produciendo nuevos sistemas sólidos funcionales (Du K. F., et Al., 2010). El CaTiO_3 con estructura de perovskita es un material prometedor para el equipo de comunicación operativo en frecuencias de microondas, debido a la alta constante dieléctrica, y gran coeficiente de temperatura positivo de la frecuencia de resonancia.



Fuente: <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml#.UFjkd7Jy4cY2009>

Figura 3. Estructura cristalina de la Perovskita (CaTiO_3)

Las aleaciones de titanio son materiales médicos populares, especialmente en implantes quirúrgicos, debido a la buena biocompatibilidad. Uno de los mayores desafíos para la

aplicación es que los iones metálicos liberados por el implante pueden dar lugar a reacciones adversas del cuerpo, y la cantidad de iones liberados depende en gran medida de la velocidad de corrosión del implante. Además, otros estudios indican que los cationes de calcio pueden promover la adhesión de osteoblastos a hidroxilapatita (HA) que se utiliza como un material biocompatible y mejora enormemente la eficacia del implante (Wang D., et al., 2008). Por lo tanto, muchos materiales compuestos de CaTiO_3/Ti y $\text{HA}/\text{CaTiO}_3/\text{Ti}$ fueron sintetizados y estudiado ampliamente. Xu Y., 2003 informó acerca de un método hidrotermal con la ayuda de un enfoque electroquímico para preparar una película de CaTiO_3 nanoparticulada sobre una placa de titanio con un sistema de tres electrodos. Yoko Ohba et al., 1999 prepararon un $\text{HAp}/\text{CaTiO}_3$ de múltiples capas en titanio mediante el método hidrotermal directo y tiene partículas muy finas de HA en un fluido corporal simulado. Por todas las razones antes mencionadas, se introdujo una película protectora CaTiO_3 nanolaminosa especial porosa y la morfología de flor directamente formada sobre la superficie de titanio para satisfacer los requisitos de biocompatibilidad. Las películas de CaTiO_3 con morfologías especiales son muy accesibles por solución salina de Hanks, como se demuestra por medición de impedancia electroquímica, y para facilitar la biomineralización después de la modificación simple con una capa hidrófoba delgada, mostraron extremadamente buena resistencia a la corrosión (Du K. F. et al., 2010).

Wang et al., 2008 también mencionan a que el titanato de Calcio es un material prometedor para el equipo de comunicación de funcionamiento a frecuencias de microondas, debido a su alta constante dieléctrica, y coeficiente de temperatura positivo grande de la frecuencia de resonancia. Además, se ha visto que el CaTiO_3 formada sobre los implantes de titanio puede aumentar la adhesión de osteoblastos en hidroxilapatita y así mejora enormemente su eficacia.

Los titanatos alcalinotérreos MTiO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba) con una estructura de perovskita cúbica se han investigado intensamente debido a sus propiedades únicas dieléctricas, piezoeléctricas, y ferroeléctricas, que son de gran interés en las aplicaciones tecnológicas tales como condensadores, convertidores, actuadores y acceso aleatorio no volátil de dispositivos de memoria. Por lo general, actúa como un sustituto de la composición de otros óxidos de perovskita para controlar la ferroelectricidad y para conversión electro-mecanoóptica en cerámicas multifuncionales de $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, los cuales han sido sintetizados por la reacción de estado sólido, síntesis hidrotermal, método sol-gel, método de microemulsión inversa, y la síntesis de sales fundidas (Li Y., et al., 2009).

Hernandez-Sanchez B. et al., 2007 también mencionan que materiales electrocerámicos de titanatos se han estudiado intensamente desde la década de 1940 porque son fácilmente sintetizados química y mecánicamente y exhiben una transición de fase ferroeléctrico a paraeléctrica en o por encima de la temperatura ambiente. El titanato de bario (BaTiO_3) es el más ampliamente estudiado debido a su constante dieléctrica, que varía con el tamaño de partícula y puede ser ajustado (es decir, material dieléctrico sintonizable) a través de dopaje con otro titanato alcalinotérreo tales como titanato de estroncio (SrTiO_3) o titanato de calcio (CaTiO_3). Los esfuerzos actuales de investigación se han centrado en el descubrimiento de las nuevas propiedades para los nanoelectrocerámicos debido a las propiedades dominantes en la superficie que se ve incrementada a medida que disminuye el tamaño de partícula y se genera un cambio en sus propiedades.

8.3. Titanatos de Plata (Ag-TiO₂)

Las nanopartículas de TiO₂ dopadas con plata son de gran interés actual debido a que mejoran la actividad fotocatalítica de TiO₂ y sus efectos sobre la actividad antibacteriana. El TiO₂ dopado o con depósito de metales nobles presentan altas barreras de Schottky entre los metales y por lo tanto actúan como trampas de electrones, lo que facilita la separación hueco-electrón y promueve el proceso de transferencia de electrones interfaciales. La plata puede atrapar los electrones excitados de dióxido de titanio y dejar orificios que favorecen las reacciones de degradación de las especies orgánicas, también da lugar a la extensión de su longitud de onda de respuesta hacia la región visible. Las nanopartículas de plata tienen la capacidad de absorber la luz visible, debido a la resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL). Estas propiedades han llevado a enorme gama de aplicaciones a las nanopartículas de Ag-TiO₂, por ejemplo, textiles antibacterianos (Tabla II y Tabla III), ingeniería de materiales, dispositivos médicos, superficies de cocina, filtros de aire acondicionado y recubiertos con aparatos sanitarios (Zielinska A. et AL., 2010).

Tabla II. Comparación de actividad antibacterial de Ag – dopada con películas de nano-hojas de TiO₂ en blanco hacia *E. coli* y *S. aureus* con irradiación UV.

Bacteria	Condición	Inicio	Después de 24h	Reducción de bacteria
	Blanco	8.3 X10 ⁵	1.7 X10 ⁷	
<i>E. coli</i>	Ag – TiO ₂	8.3 X10 ⁵	3.2 X10 ¹	99.9%
	Blanco	5.6 X10 ⁵	2.7 X10 ⁵	
<i>S. aureus</i>	Ag – TiO ₂	5.6 X10 ⁵	< 10	99.9 %

Fuente: Qijun Z., et AL., 2010

Tabla III. Resultados de pruebas antibacterianas en *E. coli* y *S. aureus* en la oscuridad.

Bacteria	Condición	Inicio	Después de 24h	Reducción de bacteria
	Blanco	8.3 X10 ⁵	3.4 X10 ⁷	
<i>E. coli</i>	Ag – TiO ₂	8.3 X10 ⁵	2.9 X10 ⁵	99.1%
	Blanco	5.6 X10 ⁵	1.5 X10 ⁷	
<i>S. aureus</i>	Ag – TiO ₂	5.6 X10 ⁵	8.8 X 10 ⁴	99.4 %

Fuente: Qijun Z., et Al., 2010

Lin W-C et al., 2010 mencionan que TiO₂ cristalino con estructura de anatasa o rutilo ha sido considerado por muchos como un fotocatalizador eficiente y ambientalmente amigables, ha sido ampliamente utilizado para la fotodegradación de varios contaminantes y también como material bactericida. Por otro lado, las nanopartículas de plata (Ag) hace tiempo se sabe que se liberan iones de plata en los líquidos mostrando una amplia actividad antimicrobiana. La inmovilización de nanopartículas de Ag sobre TiO₂ para partículas híbridas compuestas con estructura adaptada y funcionalidad de la superficie ha mostrado una mejor actividad fotocatalítica y bactericida sin la necesidad de irradiación UV.

En los últimos años, los microorganismos resistentes a múltiples fármacos se han convertido en uno de los problemas más significativos en la medicina. Las bacterias y levaduras resistentes son oportunistas y a menudo se propagan fácilmente en el medio hospitalario (Said-Salim et al., 2003). La bacteria *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina (SARM) es la principal causa de infecciones potencialmente mortales en muchos pacientes en todo el mundo. En particular, es una de las principales causas de las

infecciones nosocomiales. Esta bacteria puede adherirse a las superficies diferentes y pueden formar una biopelícula compleja, que es difícil de tratar con antibióticos comunes. Estas características que puedan colonizar ambientes diversos, tanto animados (el tejido) y lo inanimado (por ejemplo, dispositivos hospitalarios y las herramientas de la cirugía), y para sobrevivir fuera del organismo huésped por mucho tiempo. SARM han demostrado una alta resistencia a una variedad de antibióticos de uso común y desinfectantes, que a menudo causa graves problemas terapéuticos (Pardo et al, 2009). En vista de la creciente resistencia a los agentes antimicrobianos, es necesario para realizar la búsqueda de nuevas formas de identificar agentes bactericidas que de una alternativa de la lucha contra estos patógenos.

Por esta razón se han estudiado las propiedades antibactericidas de las nanopartículas de TiO_2 . Las propiedades antibacterianas de fotocatalizadores de dióxido de titanio se demostraron en el estudio sobre la Escherichia Coli, el representante de bacterias Gram-negativas, también ofrecer una solución a la amenaza de la propagación de bacterias Gram-positivas resistentes a los antibióticos como el SARM. Propiedades antimicrobianas del dióxido de titanio se originan a partir de su capacidad de fotocatálisis. De acuerdo con Brezová V. et al., 2010 cuando el TiO_2 se suspendió en agua y se irradió con luz ultravioleta (UV), los radicales libres altamente reactivos que se generaron ($\cdot\text{OH}$, el H_2O_2 , $\cdot\text{O}_2$), pueden oxidar y destruir las moléculas biológicas. Como se ha descrito por Castro A. L. et al., 2009 la fotoactivación de TiO_2 se produce, si la energía de irradiación es igual o superior a la banda prohibida. La fotoexcitación crea una carga superficial que puede reaccionar con las moléculas de su alrededor o recombinarse. La irradiación de óxido de titanio por un fotón con una energía tan alta como la brecha de energía conduce a la

fotoactivación, que catalíticamente puede dividir el agua en las especies reactivas oxidativas (ERO) libres (Kowal K. et Al., 2011).

Esta actividad antimicrobiana se asocia con el fuerte poder oxidante de TiO₂ cuando se expone a la luz ultravioleta con longitudes de onda inferiores a 385 nm puede generar un par hueco-electrón excitado debido a la excitación de la banda prohibida en su superficie (Fujishima et al., 2008). A través de la acción combinada de los radicales superóxido (O_2^-) producida por la reducción de oxígeno con un electrón excitado, radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) producidos por la oxidación del agua y pares hueco-electrón fotogenerados, la mayoría de los compuestos orgánicos se pueden descomponer y mineralizar en CO₂ y H₂O (Fujishima A., 2008, Ohko Y., 2002).

A medida que el efecto de fotocátalisis de TiO₂ requieren estudios en profundidad de las aplicaciones selectivas y su actividad bactericida se ha estudiado en varios microorganismos incluyendo E. coli, Pseudomonas aeruginosa, y Staphylococcus aureus (S. aureus), así como en los hongos. Además, el mecanismo de fotocátalisis antimicrobiana se ha revelado como la pérdida de la integridad de la membrana celular causada por huecos/electrones o por especies de oxígeno reactivas (ROS). Mientras que la fotocátalisis para el agua y la purificación del aire ha sido estudiada científicamente desde hace más de dos décadas (Yao Y. et Al., 2011).

Durante las últimas dos décadas, dióxido de titanio (TiO₂) ha recibido gran atención debido a su actividad fotocatalítica única en el tratamiento de contaminantes ambientales. Numerosos trabajos se han efectuado mostrando su rendimiento prometedor en la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, como el diclorodifeniltricloroetano (DDT), dicloronitrobenceno, tricloroetileno, ácido sulfhídrico (H₂S), óxido nítrico (NO), y cromo (VI) (Cr⁺⁶), etc (Hoffman et al., 1995). Para llevarlo a

la práctica, este requiere ser mejorado. Una manera eficaz de mejorar la fotoactividad TiO₂ es la introducción de iones metálicos en el TiO₂. El proceso sol-gel es el método más atractivo para introducir iones metálicos en polvos y películas de TiO₂ en varios tipos de soportes bajo condiciones suaves. En muchas publicaciones emplearon el método para introducir iones de metales, tales como Cu⁺², Fe⁺³, Pt⁺⁴, V⁺⁵, W⁺⁶ y Zn⁺², etc, en polvos y películas de TiO₂. La actividad fotocatalítica de TiO₂ se ha mejorado en distintos grados. Los iones metálicos, sin embargo, suelen afectar el comportamiento de fase de transformación de TiO₂ y la estructura por el método sol-gel. Por ejemplo, al proporcionar núcleos o aumentando la concentración de vacancias de aniones formados por reducción de iones (Cu⁺², Fe⁺³, Pt⁺⁴ y V⁺⁵) en granos anatasa, se forman al mismo tiempo la fase anatasa y rutilo y el crecimiento del grano disminuye (Mac Kenzie et al., 1975). Por tanto, es interesante y necesario para examinar el efecto de aditivos metálicos en la transformación de fase TiO₂ y el crecimiento del grano antes de su aplicación (Chao H.E., et Al., 2003).

8.4. Titanatos de Platino (Pt-TiO₂)

Bahnemann Detlef W. et al. mencionan que recientemente las partículas nanométricas de metal noble han atraído mucha atención debido a sus propiedades únicas y sus posibles aplicaciones en el campo de la fotoquímica, la electroquímica, óptica, electrónica, y catalisis. Por ejemplo, la presencia de depósitos de metales nobles en la superficie de TiO₂ puede ayudar de manera eficiente a separar los pares huecos de electrones mediante la atracción de los electrones banda de conducción. Este proceso se ha demostrado que mejora la eficiencia global de una serie de reacciones fotocatalíticas. Los factores que afectan fuertemente la actividad de los fotocatalizadores de TiO₂:

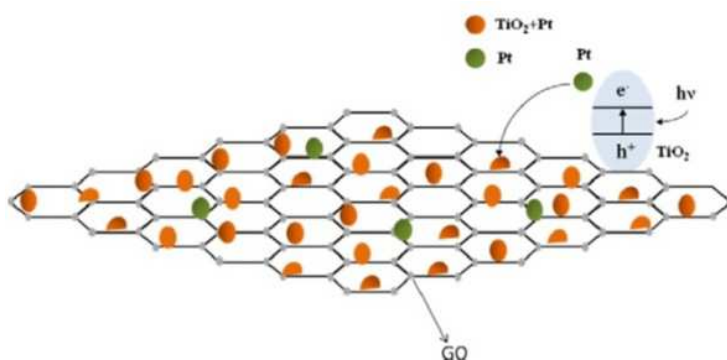
- El área superficial activa.
- La concentración de centros de reacción al respecto.
- La adsorción de las moléculas de sustrato.
- Su tipo de coordinación.
- Las propiedades redox de los centros de oxidantes (por ejemplo, los huecos atrapados) formado en la superficie.

Por lo tanto, un aumento de la eficiencia de los fotocatalizadores TiO₂ puede, en principio, ser realizados por diferentes métodos de modificación de la superficie: la adsorción de iones de metales nobles y/o nanopartículas, el anclaje de las moléculas activas redox, etc. Dependiendo de las condiciones de preparación, los procedimientos de fotodeposición generalmente producen pequeños depósitos de metal que van desde unos pocos a alrededor de 20 nm de diámetro (Tran et al., 2006). El tamaño y la dispersión de los depósitos de metal en las partículas de TiO₂, serán crítico para el control de su actividad fotocatalítica. Teniendo en cuenta el fuerte efecto del tamaño del depósito y la dispersión, es esencial el desarrollo de métodos preparación que proporcionen un control preciso sobre el tamaño del depósito. Además, una alta uniformidad en tamaño y forma tanto de Pt y TiO₂ también parece ser esencial para el logro de una mayor actividad fotocatalítica (Selvam K. et Al. 2012, Ismail Adel A., and Bahnemann Detlef W., 2011).

Se realizaron muchos esfuerzos con el fin de encontrar combustibles alternativos para la celda de combustible de metanol directo en la vista del hecho de que el metanol es tóxico e inflamable, y también porque tiene un alto efecto de cruce, lo cual impide el desempeño del cátodo. Además del metanol, otros compuestos orgánicos pequeños, tales como ácido fórmico, etanol, acetaldehído, etilenglicol, y otros alcoholes, se han considerado como

alternativas (Ureta-Zafiaml et al., 1996). Entre estos combustibles, el etanol es un candidato interesante para la conversión directa en energía eléctrica en los sistemas de alcohol directos de celdas de combustible, principalmente porque es mucho menos tóxico, barato y tiene menos efecto cruzado que metanol, también es un combustible verde y pueden ser rápida y fácilmente producido en grandes cantidades por fermentación de azúcar que contienen materias primas. Estos posibles combustibles alternativos, sin embargo, tienen el mismo problema de una baja actividad catalítica y la baja cinética en el ánodo como el metanol. Pt es un buen catalizador para electro-oxidación del alcohol, pero es muy fácil ser contaminado por CO, que se cree que es un intermediario de electro-oxidación alcohol (El-Shafei et al., 1995).

Los catalizadores bimetálicos y de óxidos metálicos tales como PtRu, PtSn, Pt- WO_x y Pt- TiO_2 han sido estudiados para mejorar la actividad del catalizador y la tolerancia con CO. Ying Gao et al., 2009 utilizaron carbono soportado en catalizadores Pt- TiO_2 preparados por método coloidal y el método de reducción química en diferentes condiciones fueron utilizados como catalizadores de ánodo y utilizado para la oxidación de etanol (Figura 4) (Selvam K. et Al., 2012, Bing W. et Al., 2009).



Fuente: Neppolian B., et Al., 2012

Figura 4. Representación esquemática de la dispersión de Pt y nanopartículas de TiO_2 en las hojas de GO y el mecanismo de la fotocatalisis.

Long et al., 2011 mencionan que para la tecnología de pilas de combustibles se utilizan catalizadores comerciales que son soportados en carbono, platino o aleaciones de platino. Como el carbono tiene una alta área superficial se utiliza como soporte del platino nanométrico permitiendo el transporte de masa simple de los reactivos y los productos de las reacciones de las pilas de combustibles y proporcionar una buena conductividad eléctrica. Pero la inestabilidad oxidativa del carbono (cinéticamente lenta, pero termodinámicamente favorable) ha hecho que se busquen diferentes soportes a base de carbono para desarrollar estabilidad química, es difícil dispersar nanopartículas de platino sobre carbono hidrofóbico.

TiO₂, un material cerámico no tóxico, químicamente inerte con una elevada constante dieléctrica, es visto como principal candidato para ser un material de soporte alternativo (Park y Seol 2007; Rajalakshmi et al 2008). Sin embargo, el rendimiento de electrocatalizadores soportados sobre TiO₂ aún no es del calibre necesario para las pilas de combustible PEM. Optimizar el rendimiento de los electro-catalizadores requiere mejoras en la dispersión de Pt sobre los materiales compuestos. Las nanofibras de TiO₂ han tenido un gran interés debido a que poseen una gran área superficial por unidad de volumen y una buena capacidad para el transporte de masa. Varios métodos han sido reportados para la síntesis de fibras nanoestructuradas, como métodos hidrotermales, auto-ensamblaje, y electro-hilado (Wei et al 2004; Feng et al 2002; Martin 1996; Whitesides y Grzybowski 2002). Entre estos métodos, electro-hilado parece ofrecer el método más sencillo para la formación de nanofibras con una longitud excepcional, diámetro uniforme, y la composición diversificada. Electrohilado tiene las ventajas de las necesidades de equipo y de simple operación y de producción altamente eficiente. También es el único método que

permite la fabricación de nanofibras continuas.

Los métodos más comunes para la preparación de catalizadores de metales nobles son impregnación, deposición-precipitación, foto-deposición, entre otros (Lin et al. 2008). Sin embargo, debido a que el porcentaje en peso de metal noble como revestimiento sobre el sustrato es generalmente muy bajo o la dispersión de la partícula de metal es difícil de controlar, estos métodos no son prácticos para su uso en un sistema de pila de combustible. Por lo tanto, todavía existe una necesidad de métodos sencillos y eficaces para crear nanofibras recubiertas.

El grupo Younan Xia depositaron nanopartículas de Pt de 2-5 en la superficie de nanofibras de anatasa mediante un proceso químico de reducción simple. Las membranas de fibras resultantes presentaron excelentes actividades catalíticas para la hidrogenación de rojo de metilo, y la eficiencia siguió mejorando y aumentando la cobertura de las nanopartículas de Pt. Un proceso químico de reducción prolongada generalmente requiere que el platino mas tiempo para que una “semilla de Pt” para crecer y un tiempo aún más largo que se necesita para el envejecimiento. La irradiación con microondas está demostrando ser un método rápido y aplicable para la preparación de nanopartículas con una estrecha distribución de tamaños. Por lo tanto, la combinación de electro-hilado y la irradiación de microondas puede ser una dirección nueva prometedora a tomar para la preparación de electro-catalizadores de pilas de combustible (Qi Long., et Al., 2011).

La ansiedad sobre el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y la contaminación causada por la combustión de combustibles fósiles hace que el hidrógeno sea una fuente de energía alternativa atractiva. Recientemente, el hidrógeno se obtiene

principalmente mediante el uso de recursos no renovables (por ejemplo, combustibles fósiles) o el proceso de consumo de alta energía, que no son amigables con el medio ambiente ni económico. Por lo tanto, existe un gran interés en el desarrollo de métodos sostenibles y económicos para la producción de hidrógeno. En comparación con otros fotocatalizadores semiconductores, TiO₂ ha sido ampliamente utilizado debido a su inercia química y biológica, no toxicidad, bajo coste, disponibilidad y estabilidad a largo plazo frente a la luz y corrosión química. Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica de TiO₂ para la división de agua es limitada a la alta tasa de recombinación de pares hueco-electrón fotogenerados. Para resolver este problema, muchos métodos se han propuesto para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO₂, incluido el dopaje de metal de transición o iones no metálicos, la deposición de metales nobles, la sensibilización superficie de los tintes y la preparación de los compuestos semiconductores. Recientemente, las nanoláminas cristalinas de TiO₂ anatasa con alto porcentaje de facetas reactivas (001) han atraído mucho de atención (Yang et al., 2008).

Las nanoláminas TiO₂ con facetas (001) expuestas fueron fabricados por primera vez por un simple tratamiento hidrotermal de la solución mixta de titanato de tetrabutilo y ácido fluorhídrico, seguido por la carga de diferentes cantidades de Pt sobre nanoláminas TiO₂ vía método fotorreducción. El efecto del contenido de carga de Pt sobre las tasas de producción de hidrógeno fotocatalítica de las muestras preparadas con soluciones etanol-acuoso fue investigado y discutido. Además, la producción eficaz del hidrógeno y la descomposición de los contaminantes (tales como glicerol, trietanolamina, y glucosa) en agua se han logrado en las nanoláminas preparadas de Pt-TiO₂ (Jianguo Yu et Al., 2011).

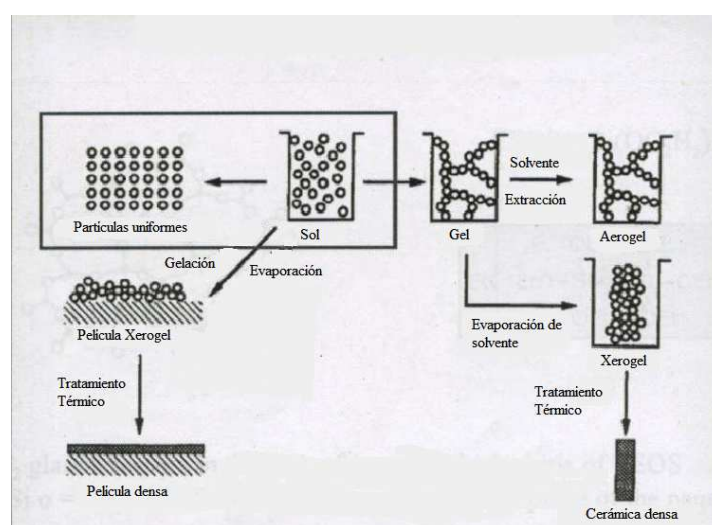
Compuestos magnéticos tales como microesferas magnéticas de polímero han

generado un gran interés en los campos de la biotecnología y la medicina en los últimos años. Estas microesferas magnéticas poliméricas se pueden separar eficazmente y se recoge en un campo magnético aplicado que se considera adecuado para su aplicación a las áreas de aislamiento de células, la inmovilización enzimática, la purificación de proteínas y enzimas, tratamiento de aguas, y fármaco dirigidos (Chen Y. H. et Al., 2009).

El pigmento de dióxido de titanio (TiO_2) es un polvo blanco fino que crea una excelente blancura y opacidad de las pinturas, plásticos y papel. Sin embargo, el fotocatalizador TiO_2 comercial por lo general presenta un tamaño de partícula pequeño y es difícil de recuperar después de su uso. Se tiende a acumularse o causar bloqueos en los instrumentos, lo que limita su uso práctico. El TiO_2 magnético recubierto con microesferas de poli (metacrilato de metilo) ($\text{TiO}_2/\text{mPMMA}$) que se puede aplicar en el reactor de suspensión fotocatalítica y superar la dificultad de recuperar por la separación magnética se han sintetizado (Chen et al., 2009). Sin embargo, todavía hay margen de mejora en la actividad fotocatalítica de los comerciales de las partículas de TiO_2 . Muchos estudios han intentado mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 por dopaje con metales nobles tales como platino (Pt), que actúa como un aceptor de electrones. La captura de electrones foto-generados por parte de las partículas de Pt dopados se postula para suprimir la recombinación de pares hueco-electrón y facilitar la transferencia de los huecos en la superficie de TiO_2 . Así, la eficiencia fotocatalítica puede ser mejorado en el contexto de una vida más larga de separación del par hueco-electrón (Li F. B., et Al. 2002).

8.5. Técnica sol-gel

El proceso sol-gel es una polimerización que implica precursores inorgánicos (una sal metálica o una molécula organometálica) que se someten a diversas reacciones que resultan en la formación de una red molecular tridimensional. El método sol-gel consiste en 4 pasos que son hidrólisis, condensación, evaporación y tratamiento térmico (Figura 5) (Schubert U., 2007, Pénard A-L., et Al., 2007, Caruso R. A. and Markus A., 2001).



Fuente: Zellinski B.J.J. and Uhimann D.R., 1994

Figura 5. Diagrama del proceso sol-gel

Hidrólisis: Puede ser ácida o básica (Figura 6) en donde el ácido ataca al grupo (R) formando un ion hidronio y la base ataca al metal formando un hidróxido metálico.

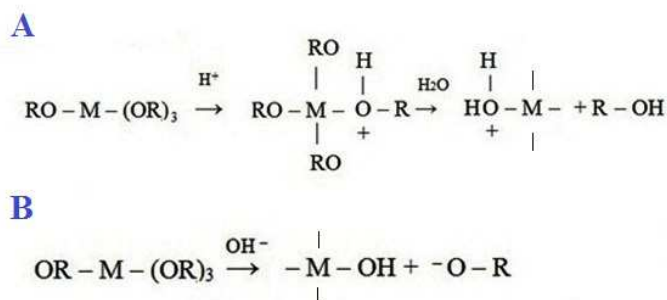


Figura 6. Hidrólisis ácida (A) y básica (B)

Condensación: La hidrólisis ácida y básica provoca que se empiece a formar las cadenas poliméricas (–O–M–O–) (Figura 7). Si fue por hidrólisis ácida quedarán cadenas poliméricas de bajas ramificaciones y si es hidrólisis básica quedarán cadenas poliméricas con altas ramificaciones.

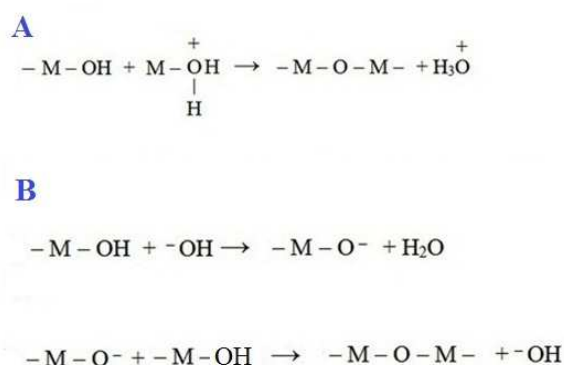


Figura 7. Condensación ácida (A) y básica (B)

Evaporación: El solvente se ha evaporado completamente. Se forma el xerogel en donde hay cadenas poliméricas más unidas por interacciones de fuerzas de Van der Waals.

Tratamiento térmico: Al xerogel obtenido se le da un calentamiento con temperatura controlada con un aumento de temperatura controlado y una velocidad de enfriamiento

controlado, para obtener un material cerámico (Zellinski B.J.J. and Uhimann D.R., 1984, Livage J., 1994, Brinker C.J. and Scherer G.W., 1985, Sanchez C. and Ribot F., 1994).

IX. PARTE EXPERIMENTAL

9.1. Técnica sol-gel para obtención de nanopartículas TiO_2

En un vaso de precipitado colocar 9 mL de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ en 12 mL de etanol absoluto con relación molar (1.5:2) con agitación constante. Si la solución se torna color blanco agregar 2 a 5 gotas de CH_3COOH glacial concentrado hasta que la solución sea transparente. Medir pH y posteriormente agregar 10 gotas de HNO_3 (1:4) en agua a la solución de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ hasta llegar a $\text{pH}=1$. Mantener agitación de 30 minutos a 1 hora y posteriormente, se obtiene una solución incolora, dejar reposar para evaporación del solvente y que se presente la gelificación. El experimento se repitió pero cambiándole los solventes que son: Ciclohexanol, Alcohol Bencílico y Alcohol Terbutílico.

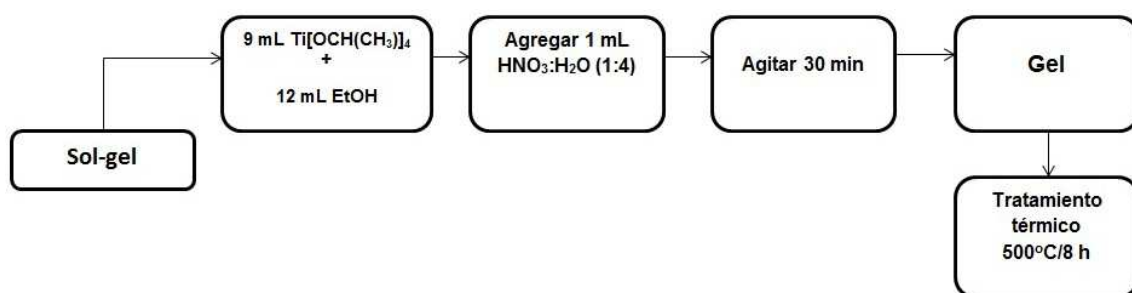


Figura 8. Diagrama de la técnica sol-gel para TiO_2

9.2. Técnica sol-gel para obtención de nanopartículas CaTiO_3

Colocar en un vaso de precipitados 9 ml de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ en 12 mL de etanol absoluto con relación molar (1.5:2) y tenerlo en agitación constante. Si solución se torna blanca agregar de 2 a 5 gotas de CH_3COOH glacial concentrado hasta que la solución se vuelva transparente. En otro vaso de precipitados colocar 10.52g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en 12 mL de etanol absoluto. Posteriormente agregar lentamente la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sobre el

recipiente que contiene la solución de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ y agitar de 30 minutos a 1 hora y posteriormente, se obtiene una solución incolora, dejar reposar para evaporación del solvente y que se presente la gelificación. Una vez evaporado el solvente, se obtiene un gel blanco. Finalmente, se procede a dar tratamiento térmico a 800°C por 8 horas.

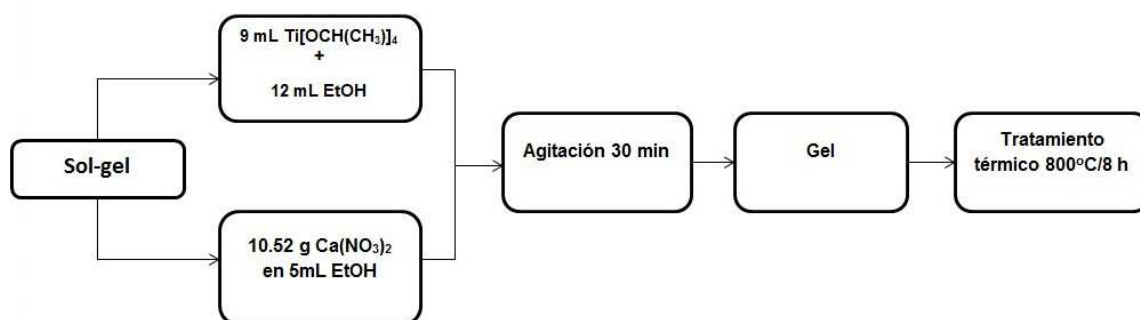


Figura 9. Diagrama de la técnica sol-gel para CaTiO_3

9.3. Técnica sol-gel para la obtención de nanopartículas de Ag - TiO_2

Colocar en un vaso de precipitados 4 mL de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ en 4 mL de etanol relación molar (1:1) absoluto con agitación constante. Si la solución se torna color blanco agregar de 2 a 5 gotas de CH_3COOH glacial concentrado. En otro vaso de precipitados colocar 0.060 g de AgNO_3 y disolverlos en 5 mL de etanol absoluto respectivamente. Después mezclar las 2 soluciones y dejarlo en agitación por 30 minutos a 1 hora, se obtiene una solución color café, dejar reposar para evaporación del solvente y que se presente la gelificación. Finalmente, se procede a dar tratamiento térmico a 800°C por 8 horas.

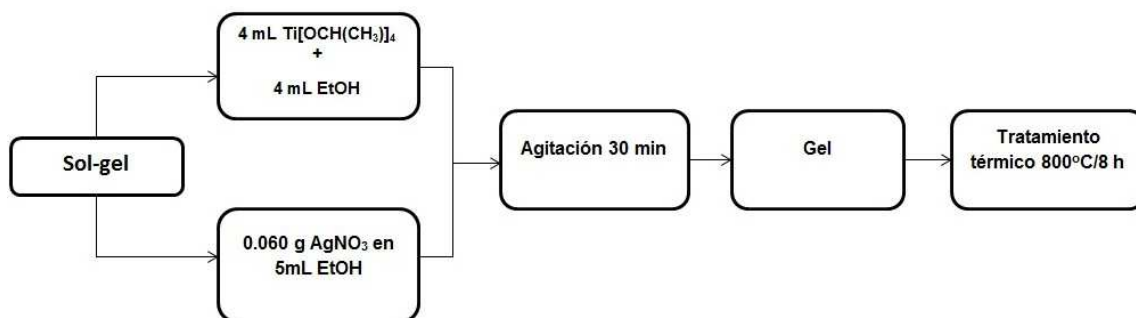


Figura 10. Diagrama de la técnica sol-gel para Ag-TiO_2

9.4. Técnica sol-gel para la obtención de nanopartículas de Pt - TiO_2

Colocar en un vaso de precipitados 4 mL de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ en 4mL de etanol relación molar (1:1) absoluto con agitación constante. Si la solución se torna color blanco agregar de 2 a 5 gotas de CH_3COOH glacial concentrado. En otro vaso de precipitados colocar 0.060 g de PtCl_4 y disolverlos en 5 mL de etanol absoluto respectivamente. Después mezclar las 2 soluciones y dejarlo en agitación por 30 minutos a 1 hora, se obtiene una solución color anaranjado, se deja reposar para evaporación del solvente y que se presente la gelificación. Finalmente, se procede a dar tratamiento térmico a 800°C por 8 horas.

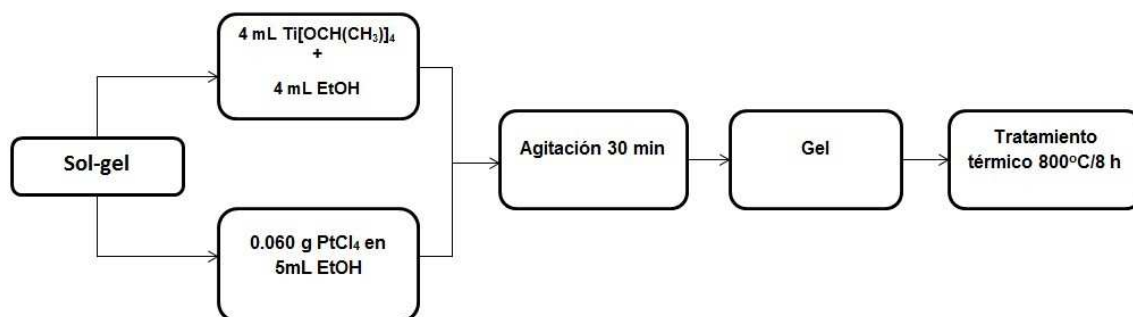


Figura 11. Diagrama de la técnica sol-gel para Pt-TiO_2

9.5. Caracterización

9.5.1. Espectroscopia Infrarrojo

Es un tipo de espectroscopia de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas (Ohba Y., 1999).

Tabla IV. Tabla de Intervalos de Infrarrojo.

Infrarrojo	Señal (cm ⁻¹)
Lejano	10 – 400 cm ⁻¹
Medio (IR)	400 – 4000 cm ⁻¹
Próximo	4000 – 14000 cm ⁻¹

Fuente: (www. espectrometría.com)

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y wag.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas ([www. espectrometría.com](http://www.espectrometría.com)).

9.5.1.1. Preparación de la muestra

Las muestras líquidas pueden ser prensadas entre dos celdas de una sal de alta pureza (como el cloruro de sodio). Estas placas deben ser transparentes a la luz infrarroja para no introducir ninguna línea en el espectro de la muestra. Las placas obviamente son solubles en agua, por lo que la muestra, los reactivos de lavado y el medio deben ser anhidros (es decir, sin agua).

Las muestras sólidas se preparan mezclando una cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada (por lo general bromuro de potasio). Esta mezcla se tritura y se prensa con el fin de formar una pastilla por la que pueda pasar la luz. La pastilla necesita ser prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida, pero esto no puede lograrse sin un equipo adecuado (por ejemplo, una prensa hidráulica). Al igual que el cloruro de sodio, el bromuro de potasio no absorbe la radiación infrarroja, por lo que las únicas líneas espectrales provendrán del analito (www.espectrometría.com).

9.5.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica de análisis, no destructiva, versátil que permite realizar la identificación y cuantificación de las fases presentes en un material. La difracción consiste en irradiar una muestra sólida con radiación x y detectar los rayos x difractados, sea éste un sólido o bien en forma de polvo. En función de la naturaleza de la muestra (monocristalina o policristalina), del tipo de radiación (monocromática o policromática) y del tipo de detector se originan las diferentes técnicas de difracción (Bavykin Dmitry V. and Walsh Frank C., 2010, Guo Z. and Lin T. 2009, Warren, B. E., 1990).

La difracción de polvos consiste en un haz de rayos X monocromático que incide sobre una muestra de polvo muy fino, que idealmente tiene los cristales (granos) dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones, detectándose los rayos X difractados mediante una película fotográfica (método de Debye y Guinier) o contador de radiación (método del difractómetro).

Actualmente se utiliza el método de Guinier, el cual está sustituyendo al de Debye-Scherrer, alcanzando excelentes resoluciones de líneas en cortos lapsos de tiempo. La difracción

es la radiación difractada que se detecta con un detector (contador de centelleo o contador Geiger) conectado a un ordenador. Esta técnica consiste en colocar la muestra en el centro de lo que se denomina círculo difractométrico, estando la fuente de rayos X fija en un punto de la circunferencia y el detector moviéndose alrededor de la circunferencia. La muestra gira a una velocidad angular constante θ /min y el detector a una velocidad 2θ /min. La razón radica, como en general en los métodos de polvo, en que el ángulo formado por el haz incidente y difractado es 2θ (siendo θ el ángulo de Bragg). El principio del método de enfoque es disponer la fuente de rayos, la muestra y el detector sobre la circunferencia de un círculo denominado, círculo de enfoque. Este círculo es de tamaño variable disminuyendo cuando el ángulo de Bragg aumenta. Con esto se obtiene un registro de la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ formado entre el rayo difractado y el no difractado (incidente). Usualmente el intervalo depende de 2θ para determinar el patrón de polvo (Bavykin Dmitry V. and Walsh Frank C., 2010, Guo Z. and Lin T. 2009, Warren, B. E., 1990).

9.5.2.1. Ley de Bragg

Como se muestra en la Figura 13, el haz incidente puede ser considerado como una onda plana. Haz 1 se refleja en plano de la superficie atómica A, mientras que haz 2 se refleja en el próximo plano atómico debajo B. En ambos casos (haz 1 y 2), los ángulos de reflexión son los mismos que los ángulos de incidencia θ . Debido a que el haz incidente es una onda plana, el haz 1 y 2 están en fase antes de que alcancen la muestra.

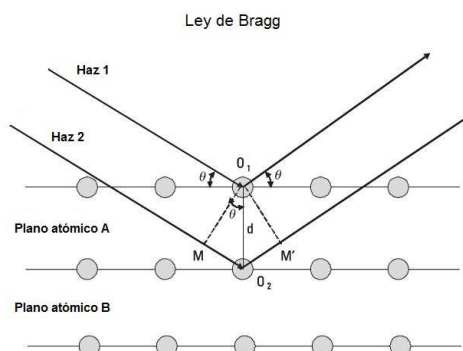


Figura 12. Representación de la ley de Bragg

Después de la reflexión, el haz 2 tiene que recorrer una distancia adicional representado por la suma de $MO_2 + M'O_2$. Desde la ilustración, claramente esta distancia $MO_2 + M'O_2 = 2d \sin \theta$. Para mantener la relación en fase entre los haces 1 y 2, y así lograr la difracción constructiva, la distancia adicional del haz 2 recorrida tiene que ser un número entero de veces la longitud de onda o $n\lambda$. Esto se conoce como la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde d es la periodicidad de la estructura o en este caso, el espaciamiento interatómico; λ es la longitud de onda del haz incidente; θ es el ángulo de incidencia, y n es el número entero (1, 2, 3, ...). Es evidente que con el fin de lograr difracción constructiva, el período de la estructura d tendrá que estar en el mismo orden con longitud de onda λ . Por ejemplo, la luz visible tiene una longitud de onda del orden de $5000\text{\AA}$, por lo tanto, el microscopio óptico se puede utilizar hasta el nivel de submicro. Por otro lado, los rayos X son ampliamente utilizados para caracterizar la estructura de celosía periódica porque su longitud de onda ($\sim 0,6\text{\AA}$ a $0,7\text{\AA}$) está en el mismo intervalo que los parámetros de red (en el orden de $2\text{\AA}$ a $3\text{\AA}$) en materiales sólidos.

Teniendo en cuenta un incidente haz de rayos X con cierta longitud de onda (λ), Por un avión de cristal que tiene un espaciamiento diferente interatómica (d), la difracción constructiva sólo ocurrirá en un cierto ángulo de θ . Por lo tanto, si podemos detectar la intensidad de rayos X en el ángulo θ y sabemos que la longitud de onda del haz incidente (λ), podemos volver a calcular la distancia entre la capa de interatómica (d), que ayudará a revelar la información química y la fase del material. Este método, derivado de la ley de Bragg, ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de los materiales, especialmente para difracción de rayos X. En esta técnica de difracción, una longitud de onda conocida de monocromática radiación de rayos X se utiliza para determinar el espaciamiento desconocido de materiales. La muestra puede ser cristales individuales, policristales o incluso en polvo. La intensidad del haz difractado se registra en ángulos diferentes de calcular el espaciamiento y, por tanto, identificar la información química y la fase del material que está siendo estudiada (Bavykin Dmitry V. and Walsh Frank C., 2010, Guo Z. and Lin T. 2009, Warren, B. E., 1990).

9.5.2.2. Ecuación de Scherrer

Como ya se ha demostrado, los estudios de TEM permiten visualizar directamente las columnas atómicas de una sola partícula y para determinar su estructura, sus defectos y así sucesivamente. Sin embargo, este método no es estadísticamente aplicable a una gran cantidad de partículas. Las mediciones de DRX de polvos son capaces de superar esta limitación y dar una información global acerca de la cristalinidad de la muestra total, por lo tanto hacen una técnica complementaria perfecta para METAR. La ecuación de Scherrer se

utiliza comúnmente para determinar el tamaño de cristal medio de la medición en polvo DRX (Niederberger M. and Pinna N., 2009, Peterson A. L., 1939).

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

Donde B (2θ) es el ancho completo en radianes a media intensidad máxima del pico del patrón de polvo y L es la dimensión borde cubo y K una constante que depende de la morfología de las partículas y que varía entre 0,9 y 1 (Niederberger M. and Pinna N., 2009, Peterson A. L., 1939). En el trabajo original Scherrer evaluó la constante a $K = 2 [(\ln 2) / \pi]^{1/2} = 0,94$ para una partícula cúbica (Guo Z. and Lin T., 2009, Scherrer P., 1918). Tal ecuación es válida solamente en virtud de las aproximaciones siguientes:

1. La forma del cristal es bien definidos (cúbica, esférica, etc).
2. El cristal está libre de tensiones, defectos, etc.
3. El sistema debe ser monodispersas.

En otras palabras, el pico ampliación sólo debe ser debido a la pequeño tamaño de los cristalitos. A pesar de que la ecuación de Scherrer debe ser aplicado para cristales isótropos solamente, se puede utilizar para materiales anisótropos, con resultados aceptables, si para cada reflexión – hkl el valor de L se interpreta como una dimensión media perpendicular al plano de cristal reflectante (Niederberger M. and Pinna N., 2009).

9.5.3. Microscopía de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nano Newton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal (Figura 14).

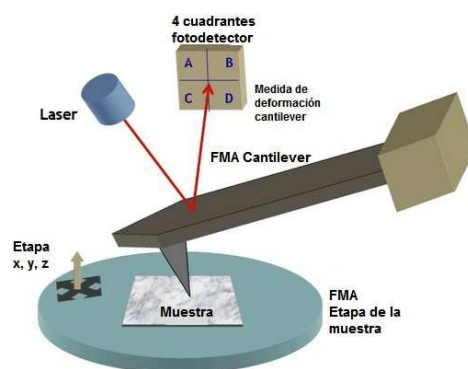


Figura 13. Imagen de funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica

La microscopia de fuerza atómica (MFA) sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda. La punta de forma lineal se localiza al final del brazo del cantilever de 0.2 mm de longitud, y está constituida por otra más pequeña que es la que interacciona con la superficie de la muestra y oscila su longitud de 10 a 20 micras, su radio de curvatura también oscila en nanómetros. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione por las fuerzas de Van der Waals. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico. Este tipo de medida puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores, las fuerzas más común que contribuyen a la flexión del cantiléver son la fuerza de Van der Waals (Flores C. 2011).

La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una ampliación de varios millones.

Hay varias técnicas de trabajo del equipo de MFA:

1. Técnica de contacto: este modo de barrido provee retroalimentación, la repulsión entre el cantiliver y la muestra permanecen constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura, siendo el modo más común de barrido.
2. Técnica de altura constante: En este modo de barrido la altura del cantiliver se mantiene constante durante el barrido. Se mide la atenuación del cantiliver. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.
3. Técnica sin contacto: Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantiliver (vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantiliver y la muestra.
4. Técnica dinámica: Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantiliver (vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco razonamiento de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad (Flores C. 2011).

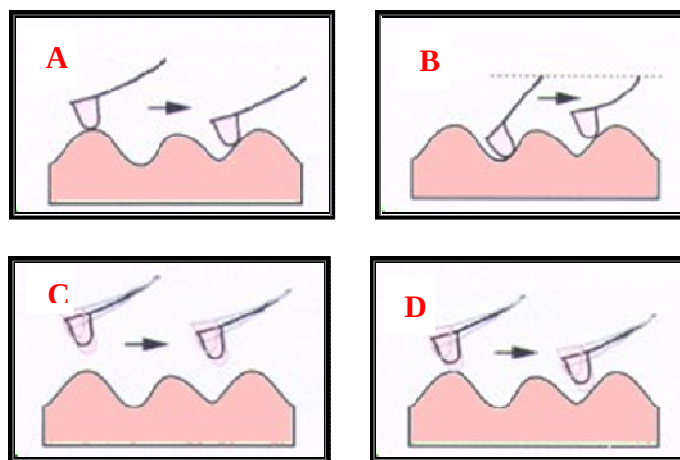
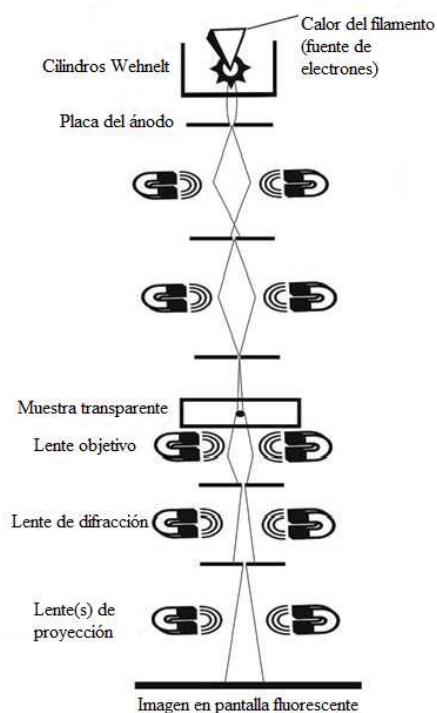


Figura 14. Imagen de técnica de contacto (A), altura constante (B), sin contacto (C), dinámica (D).

9.5.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Un microscopio electrónico de transmisión es análogo a un proyector de diapositivas, con iluminación a partir de un haz de electrones en lugar de luz (Figura 15). Cuando un haz de electrones se hace incidir sobre una muestra, una imagen de MET en blanco y negro se forma a partir del paso de algunos electrones a través de la muestra intacta, junto con la combinación de las interacciones entre otros electrones y átomos de muestra (por ejemplo, dispersión elástica/inelástica y difracción). Si el haz no difractado se selecciona para formar la imagen, que se conoce como campo claro o brillante de la imagen; en contraste, la selección de regiones fuertemente difractadas de la muestra, lo cual parece más brillante que el haz transmitido, se conoce como de campo oscuro de imagen. Cabe señalar que los electrones también pueden ser absorbidos por las moléculas que contienen átomos de gran tamaño, o por contaminación de la superficie (por ejemplo, polvo, grasa). La absorción de una alta densidad de electrones en una región específica causa una acumulación de calor, dando lugar a la destrucción de la muestra y mala calidad de imagen (Fahlman Bradley D., 2011).



Fuente: Fahlman Bradley D., 2011

Figura 15. Imagen de funcionamiento de MET.

El grado relativo de penetración a través de una muestra particular está gobernado por la energía de la fuente de electrones. Es decir, el aumento de energía de electrones (por ejemplo, 200 keV vs 100 keV) será más penetrante, lo que permite la caracterización de muestras más gruesas y /o menos transparente. En general, el aumento del grosor de una muestra, o disminuyendo la energía (es decir, aceleración de voltaje) del haz de electrones, inducirá más eventos de dispersión a través de una interacción más eficaz entre el haz de electrones y átomos de la muestra. Este efecto será mejorar el contraste de la imagen, ya que hay una mayor desviación entre las longitudes de trayectoria de los electrones de transmisión y dispersos que llegan a la pantalla de visualización. Sin embargo, esta mejora de la calidad de imagen es compensado por abundante colisiones inelásticas que producen una distribución de longitudes de onda ampliado del haz de electrones. Como los electrones

individuales tendrán diferentes energías, que se pusieron sobre la mesa en diferentes puntos como resultado una imagen borrosa (es decir, disminución de la resolución (Fahlman Bradley D., 2011, White, H., et Al. 2001)).

9.5.4.1. Patrón de difracción de electrones

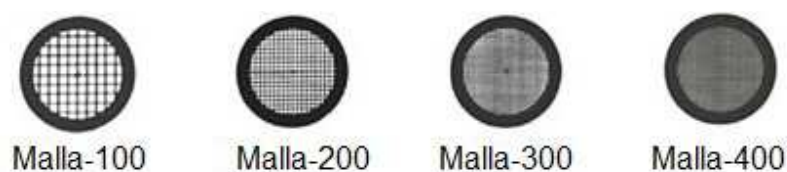
En este modo, el microscopio electrónico se utiliza como un difractómetro. Esto se hace simplemente cambiando la excitación del sistema de lentes intermedia de tal manera que en vez de concentrarse en el primer plano de imagen de la lente del objetivo, se centra en el plano focal posterior del objetivo que contiene el patrón de difracción de Fraunhofer. La lente del proyector a continuación, proyecta una imagen magnificada del patrón de difracción en la pantalla fluorescente. El interruptor de fácil sobre la imagen de la difracción y viceversa, y la variabilidad del tamaño de la sonda de electrones es muy útil para el trabajo analítico. Pequeños cristales individuales hasta el tamaño de 5 nm pueden ser seleccionados en el modo de imagen y su característica de difracción puede ser estudiada simplemente cambiando al modo de difracción.

La disposición y la intensidad de las manchas de difracción está relacionada con la simetría y la dimensión de la celda unitaria y depende de la orientación de la partícula con respecto al haz incidente. Con el fin de resolver los parámetros de red y la simetría de cristal de una partícula, los patrones de difracción tienen que ser grabado desde proyecciones cristalográficas diferentes. Esto se hace generalmente por la inclinación de la muestra con las instrucciones de observación diferentes con respecto al haz incidente de electrones o en el caso de una muestra homogénea, mediante la selección de las partículas de diferentes orientaciones. Desde la distancia entre los puntos difractados, los espaciados

avión puede calcularse mediante el uso de la ley de Bragg (Niederberger M. and Pinna N., 2009).

9.5.4.2. Preparación de las muestras

No a diferencia de otros materiales (o molecular) técnicas de caracterización, la mayoría de los aspectos importante y requiere mucho tiempo de análisis MET es la preparación de muestras. Las muestras para análisis de MET se colocan sobre rejillas micromalla especiales de un conductor metales tales como Cu, Au, o Ni. Las dimensiones típicas de rejillas MET son aprox. 3 mm de diámetro y 10-25 μm de espesor. El número de malla de una cuadrícula indica el número de aberturas de rejilla por pulgada lineal. Cuanto menor sea el número rejilla, cuanto mayor sea el tamaño del agujero y cuanto mayor sea la proporción de área abierta al área cubierta (Figura 16). Por ejemplo, una rejilla de malla-200 tiene 20 agujeros a lo largo de su diámetro; una rejilla de malla-400 tiene 40 agujeros. Esto se traduce en tamaños de agujero de aprox. 200 μm para los de malla-100, aprox. 97 μm de malla-200, 63 μm de malla-300, y 42 μm para rejillas de malla-400 (Fahlman Bradley D., 2011, White H. et Al., 2001).



Fuente: Fahlman Bradley D., 2011

Figura 16- Tipos de rejillas para MET

Rejillas MET de muestras sólidas se preparan típicamente por pipeteado unas pocas gotas de una solución que contiene el sólido suspendido en una rejilla, y permitir que se seque al aire. Alternativamente, la suspensión puede ser soplada sobre una cuadrícula mediante un suministro de aerosol dispositivo (Figura 17). Si el sólido es demasiado grueso, o comprende gránulos relativamente grandes, el material puede ser incorporado dentro de una matriz polimérica y se cortan en cruz delgada secciones. El mejor medio de inmersión permite el seccionamiento delgado, con el menor daño posible durante la preparación, y le da la menor interferencia en la microscopía (Fahlman Bradley D., 2011, Morniroli, J. P., 2006, Steeds, J. W, 1992, Sindo, D., 1998, www.uksaf.org/tech/leed.html, www.uksaf.org/tech/rheed.html).



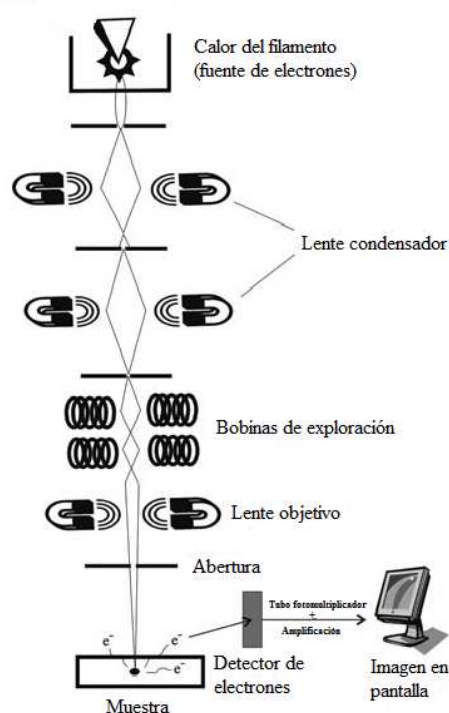
Fuente: Fahlman Bradley D., 2011

Figura 17. Muestreo por pipeteo sobre rejilla para MET

9.5.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

A diferencia de los microscopios electrónicos de transmisión, un microscopio electrónico de barrido explora haz de electrones a través de la superficie de la muestra y recoge electrones dispersados por formación de imágenes (Figura 18). Debido a que la

imagen se forma con señales de retrodispersión en lugar de adelante transmitidas señales, la energía del haz de electrones no es necesario que sea de alta (<40 keV) y la muestra también no requiere de transparencia electrónica, sino que tiene sólo una conductividad requisito para evitar la carga (Guo Z. and Lin T., 2009, Williams, D. B., and Carter C.B., 1996, Dahmen U., 2007, Kisielowski, C., et AL., 2008).

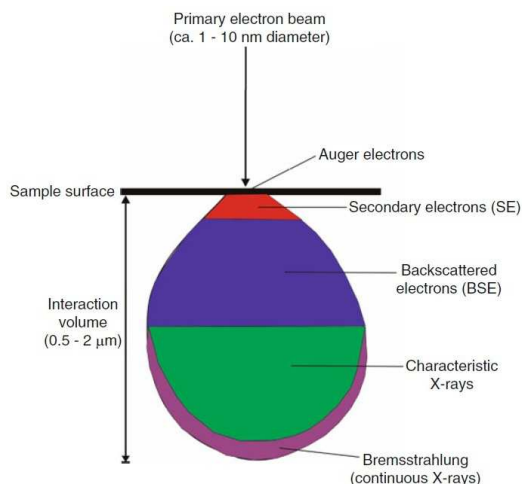


Fuente: Fahlman Bradley D., 2011

Figura 18. Funcionamiento de MEB

Para el análisis de imágenes y productos químicos mediante MEB, las partículas generadas a partir de la muestra debe alcanzar el detector situado por encima de la muestra de la superficie. Dado que las energías relativas de las partículas generadas están en el orden como se puede apreciar en la Figura 19, (Bradley F.D., 2011).

Electrones Auger < SE (ES) < BSE (EED) < rayos – X



Fuente: Fahlman Bradley D., 2011

Figura 19. Ilustración de la interacción volumen de la muestra

Como se señaló anteriormente, por lo menos cuatro tipos diferentes de señales se encuentran dispersos hacia atrás que potencialmente puede utilizar: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos-X. El método de imagen MEB más popular es la imagen de electrones secundarios (ES). ES puede producir imágenes de buena resolución de hasta 1 a 5 nm, con una gran profundidad de campo, esta característica ayuda a revelar mucha información sobre la topografía de la superficie. Por otro lado, los electrones retrodispersados se han dispersado por las muestras elásticamente y por lo tanto está fuertemente relacionada con el número atómico (Z) cerca de la superficie así como la orientación cristalográfica de la superficie. Por lo tanto, los electrones retrodispersados (ER) se utilizan a menudo para identificar la composición química junto con la característica de rayos-X (Guo Z. and Lin T., 2009, Williams, D. B., and Carter C.B., 1996, Dahmen U., 2007, Kisielowski, C., et Al., 2008).

9.5.5.1. Energía dispersiva de Espectroscopia de Rayos-X (EDS)

Hoy en día, los electrones retrodispersados se utiliza también para detectar orientación de la superficie para construir un mapa de textura para la muestra bajo estudio. Típicos rayos-X también han sido ampliamente utilizados en MEB para identificar la composición química de materiales. Esto se conoce como energía dispersiva de espectroscopia de rayos-X o EDX. Como se discutió anteriormente, la longitud de onda de la característica de rayos X está directamente relacionada con el delta de energía entre las capas exteriores e interiores de los átomos y por lo tanto es un rasgo característico de los elementos (Guo Z. and Lin T., 2009, Williams, D. B., and Carter C.B., 1996, Dahmen U., 2007, Kisielowski, C., et Al., 2008).

9.5.5.2. Preparación de la muestra

La preparación de muestras para análisis MEB, la muestra simplemente deposita en la parte superior de un adhesivo fijado a un trozo de aluminio/soporte. Una película conductora fina (aprox. <10 nm) de Au o C a menudo se deposita sobre la superficie de la muestra (Figura 20). Esto es especialmente necesario si un adhesivo no conductor se utiliza para montar la muestra, o si la propia muestra es no conductor (Guo Z. and Lin T., 2009, Williams, D. B., and Carter C.B., 1996, Dahmen U., 2007, Kisielowski, C., et Al., 2008).

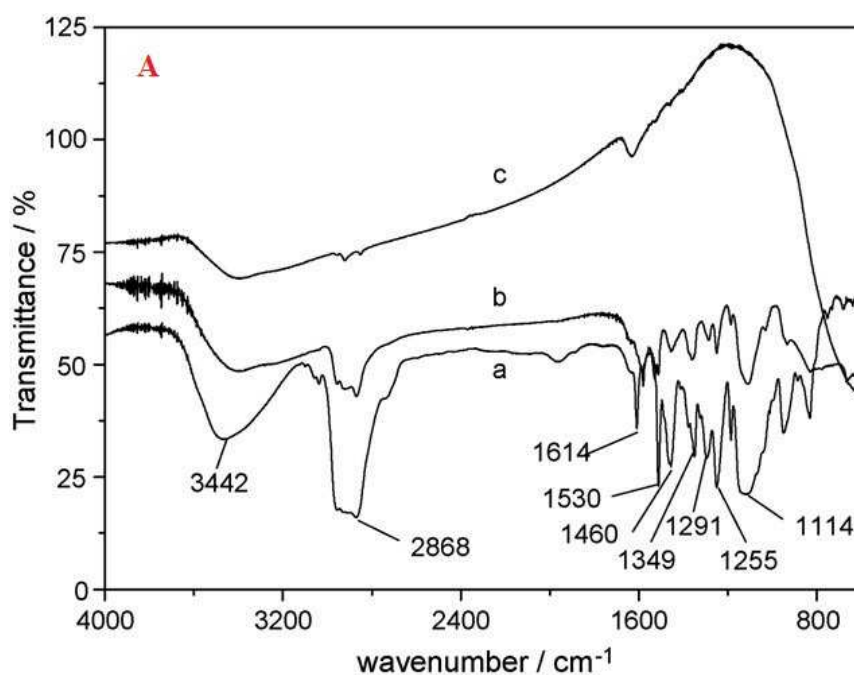


Figura 20. Recubrimiento de película conductora de oro por medio de sputtering.

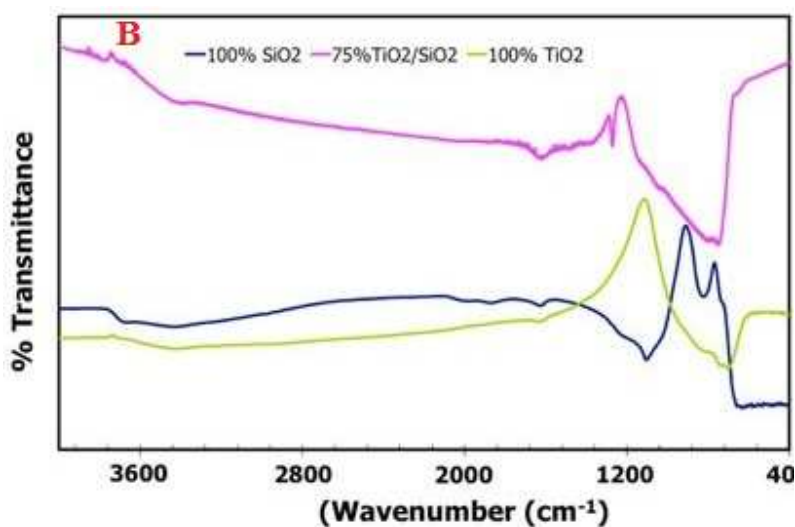
X. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.1. Espectroscopia Infrarroja

La serie de materiales obtenidos, se caracterizaron inicialmente por medio de Espectroscopia Infrarroja a fin de identificar los principales grupos funcionales presentes, así como la asociación de enlaces, por lo cual y a fin de poder hacer un análisis comparativo de los materiales sintetizados, se selecciona una serie de espectros debidamente referenciados que se toman como referencia, en la Figura 21 se pueden apreciar y puntualmente, se utilizan de espectros base de TiO₂ el etiquetado A-c y el B-verde, y en la Tabla V que se presenta un resumen de las longitudes de onda características del compuesto.



Fuente: Li Hansheng et AL., 2009



Fuente: Sirimahachai U. et Al., 2010.

Figura 21. IR de referencia de nanopartículas de TiO₂ (A) espectro c TiO₂, (B) espectro verde TiO₂

Tabla V – Señales de IR de especies de TiO₂

<i>Banda</i>	<i>cm⁻¹</i>	<i>Fuente</i>
Ti – O – Ti	450, 550, 700	Hdez. Enríquez et Al., 2008
	650 a 1000	Li H., et Al., 2009
Ti – O	466, 511, 600, 730	Ochoa Y et Al., 2009, 2010
	960	Sirimahachai U. et Al., 2010
Ti – OH	800	Ochoa Y. et Al., 2010
	3000 – 4000	Sirimahachai U. et Al., 2010, Li H., et Al., 2009
Anatasa	460, 510, 730	Rodríguez-Paez J.P., et Al., 2004
	1625 – 1628	Vargas Urbano M.A., et Al., 2011
Rutilo	560, 674	Ochoa Y et Al., 2009
Ti	840	Vargas Urbano M.A., et Al., 2011
Ti-O-C	1040, 1075, 1130	Ochoa Y. et Al., 2010
	1085, 1049, 1125	Rodríguez-Paez J.P., et Al., 2004

En las Figuras 22 y 23 se presentan los espectros IR de nanopartículas de TiO₂ obtenidas con diferente disolvente etanol y ciclohexanol respectivamente. Se observa que

en la Figura 22 se observa una señal a 875.33 cm⁻¹ que se atribuye a las señales de Ti y Ti-OH y la banda de 1794.24 cm⁻¹ que es característica a anatasa, que se encuentra ligeramente desplazada. La banda a 1409.05 cm⁻¹ se atribuye a las bandas de grupos orgánicos residuales de C-H. En la Figura 23 se presenta el espectro IR del material que se obtuvo utilizando como disolvente ciclohexanol, se aprecian de manera clara bandas y/o picos a longitud de onda de 474.69 cm⁻¹ que se atribuye a enlaces de Ti-O, Ti-O-Ti y anatasa, señales a 2329.67 y 3576.92 cm⁻¹ se debe a la presencia de grupos Ti-OH.

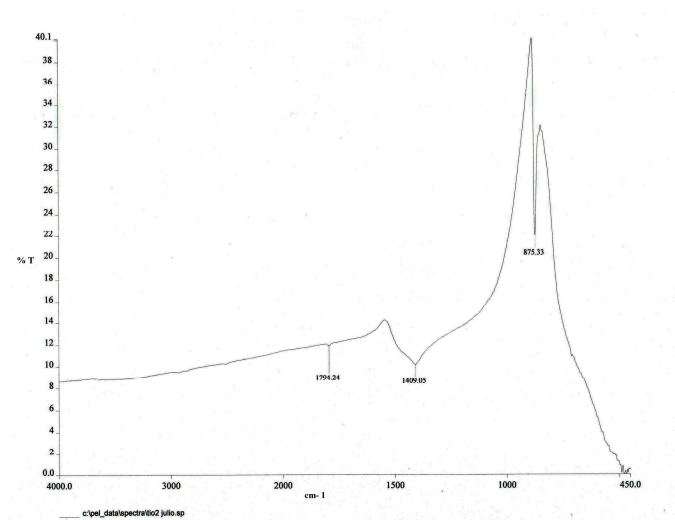


Figura 22. IR de TiO₂/etanol

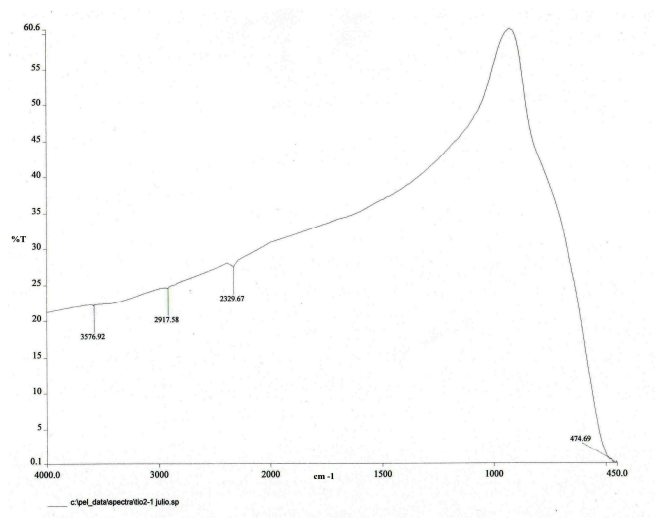


Figura 23. IR de TiO₂/ciclohexanol

En las Figuras 24 y 25 se observa que existe una gran similitud en comparación con los IR de referencia (Figura 21). En la Figura 24 el espectro del TiO₂ que se obtuvo utilizando alcohol bencílico como disolvente, se aprecian bandas a 485.66 cm⁻¹ que indica la presencia de enlaces de Ti-O, Ti-O-Ti y anatasa, otra señal 535 cm⁻¹ y 666.72 cm⁻¹ que pertenece a la forma cristalina de rutilo. Se observa la señal ligeramente desplazada a 2912.18 cm⁻¹ lo cual indica la presencia de grupos Ti-OH, 2357 y 2318 cm⁻¹ que indica que hay otros compuestos de titanio. En la Figura 25 se presenta el IR de TiO₂ utilizando alcohol terbutílico como disolvente la señal a 482 cm⁻¹ se asocia a enlaces Ti-O, Ti-O-Ti y anatasa, a 2917 cm⁻¹ se debe a la señal Ti-OH ligeramente desfasada.

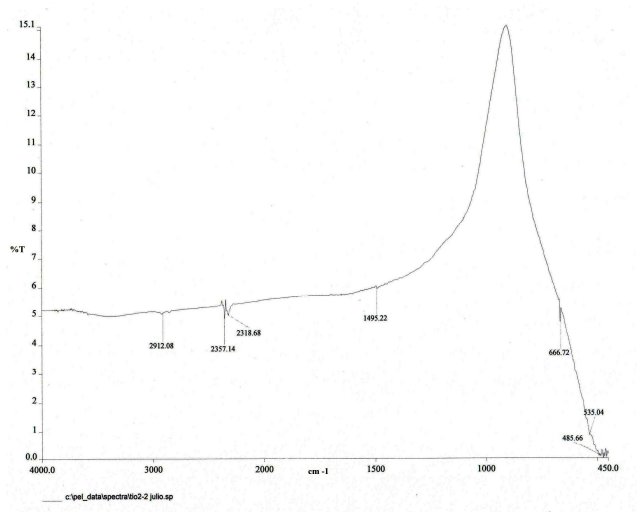


Figura 24. IR de TiO_2 /alcohol bencílico

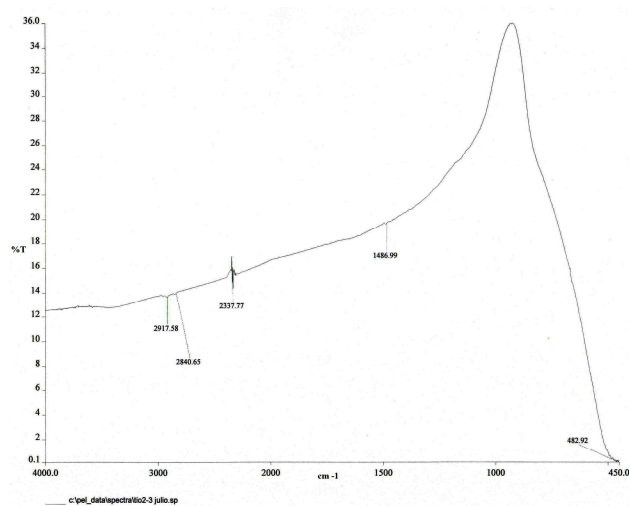


Figura 25. IR de TiO_2 /alcohol terbutílico

En la Figura 26 y 27 se encuentran los espectros de IR de las muestras de TiO_2 dopadas con plata y platino respectivamente. Se observa que los 2 IR son muy similares a los IR de referencia lo cual nos indica que si son muestras de TiO_2 solo que las demás señales son muy similares a las que se observan en las muestras de TiO_2 sintetizadas, pero

no se observa las señales de los agentes dopantes (Ag^+ y Pt^{+4}). Es probable que el equipo de IR no haya detectado las interacciones de plata y platino ya que existen en muy pequeñas cantidades. En la Figura 26 se presenta el IR de TiO_2 dopado con plata y presenta una señal a 482 cm^{-1} que se atribuyen a enlaces Ti-O y Ti-O-Ti y señales entre 2846 y 3582 cm^{-1} a enlaces Ti-OH. En la Figura 27 se observa el IR de TiO_2 dopado con platino y se identificaron señales atribuidas a rutilo, (504 y 663 cm^{-1}) y señales entre 2840 y 2912 cm^{-1} que indican la presencia de enlaces de Ti-OH.

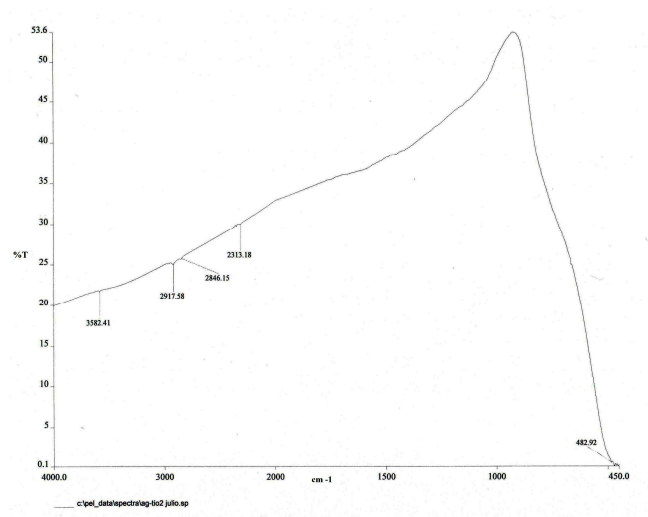


Figura 26. IR de Ag – TiO_2

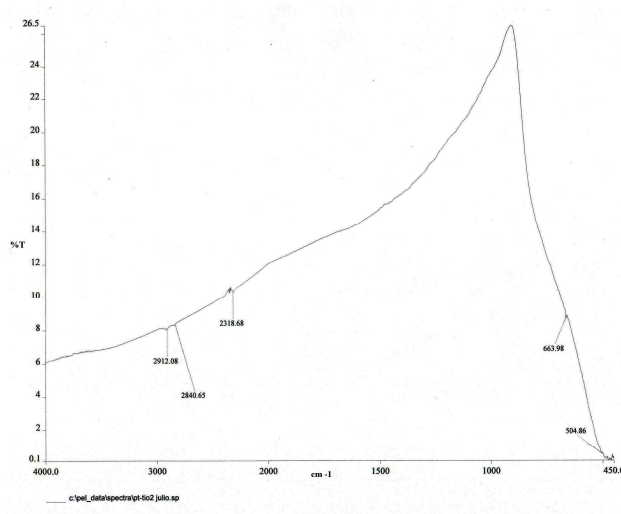


Figura 27. IR de Pt – TiO_2

10.2. Difracción de rayos X (XRD)

10.2.1. Síntesis de TiO_2 en distintos disolventes

En la Figura 28 y 29 se observa la fase de anatasa correspondiente a la tarjeta 00-021-1272. La diferencia es que se utilizó etanol absoluto y ciclohexanol respectivamente para su síntesis. La presencia de fase amorfa se considera fase restante.

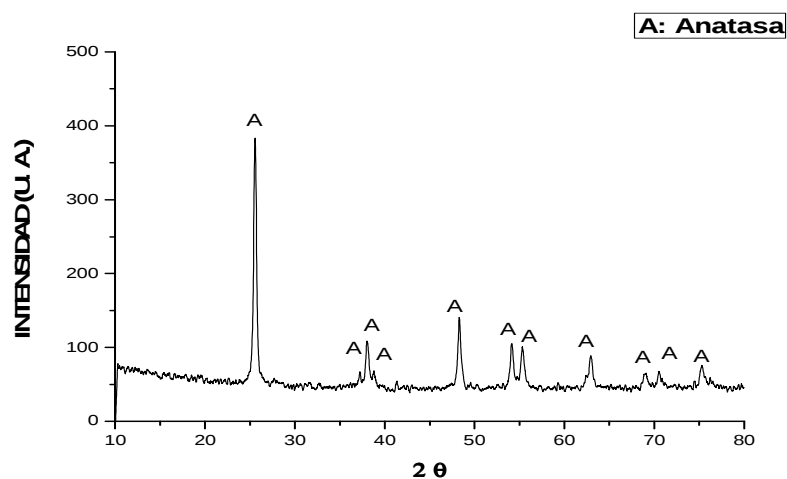


Figura 28. DRX de TiO_2 /etanol tratado a 500°C

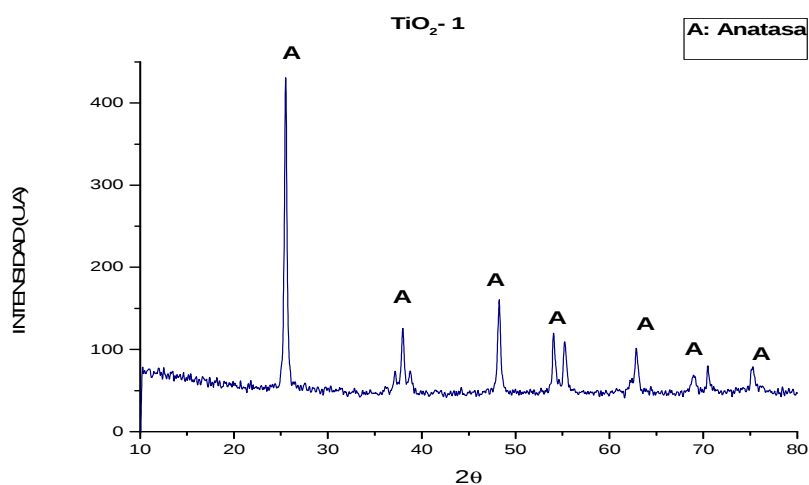


Figura 29. DRX de TiO₂/ciclohexanol tratado a 500°C

En la Figura 30 y 31 fueron sintetizadas nanopartículas de TiO₂ con alcohol bencílico y alcohol terbutílico respectivamente. En la Figura 30 se observa que hay una mezcla de fases de TiO₂ anatasa y rutilo correspondiente a la tarjeta 00-021-1276, es probable que el disolvente a base de alcohol bencílico igualara las energías de activación de ambas fases y se formen. En la Figura 31 correspondiente al material sintetizado utilizando como disolvente alcohol terbutílico se observa la presencia de anatasa, lo cual se considera ideal cuando se desea únicamente dicha fase. Es pertinente hacer notar que los tratamientos térmicos en la síntesis de TiO₂ fueron de manera paralela bajo las mismas condiciones, no se puede presentar error de tratamiento. De igual forma ambos las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas con alcohol bencílico y alcohol terbutílico presentan fase amorfa, lo cual se atribuye por el fondo respectivo difractograma.

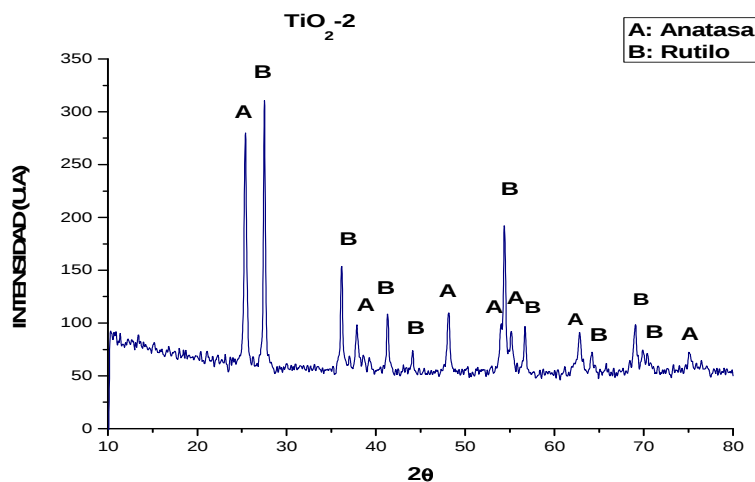


Figura 30. XRD de TiO_2 /alcohol bencílico tratado a 500°C

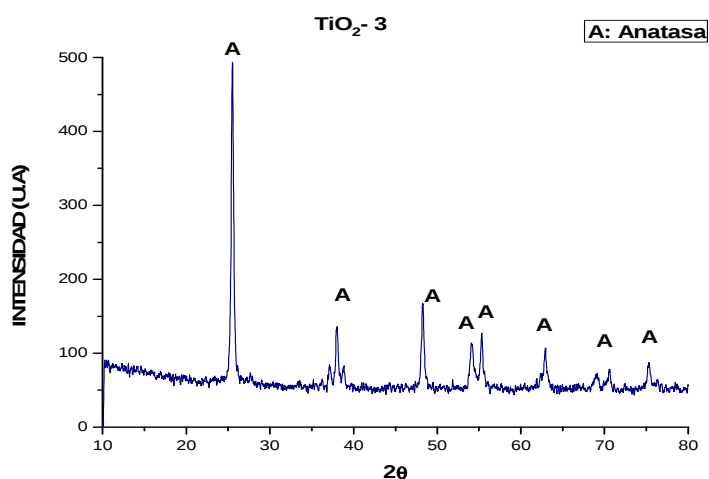


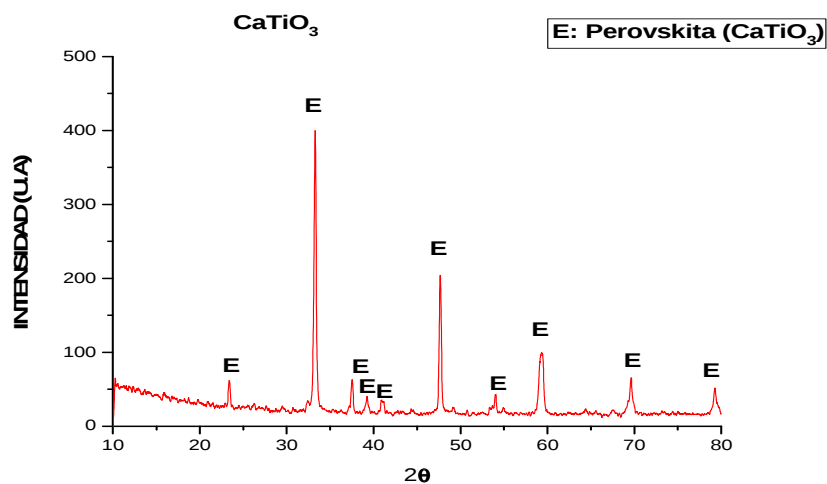
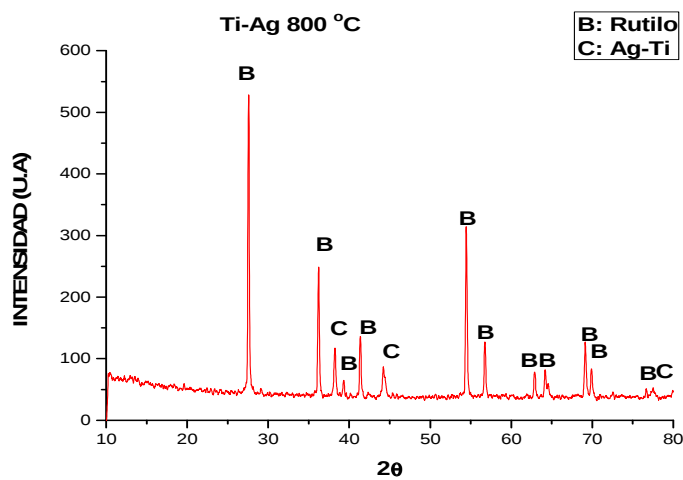
Figura 31. XRD de TiO_2 / alcohol terbutílico tratado a 500°C

Una vez sintetizado el TiO_2 utilizando una variedad de alcoholes como solventes; etanol absoluto, ciclohexanol, bencílico y terbutílico, se puede estimar que bajo las mismas condiciones experimentales, es posible sintetizar TiO_2 en donde predomine la fase cristalina de anatasa, en los casos de haber utilizado alcoholes de cadena abierta sin importar su extensión. En el caso de uso de alcohol con anillo bencénico, se promueve la presencia de

dos fases del TiO_2 : anatasa y rutilo. Interesante ya que la extensión de uso y aplicación del compuesto va en función de la fase predominante por lo cual se logra obtener un proceso con ambas fases presentes.

10.2.2. Síntesis de TiO_2 dopado con calcio, plata y platino

La identificación mineralógica permite el corroborar la presencia de las fases cristalina deseadas: CaTiO_3 (Perovskita) correspondiente a la tarjeta 01-078-1013 de manera contundente en el material obtenido con calcio como dopante. El compuesto de TiO_2 dopado con plata, se observan señales que indican la presencia de dos fases, la correspondiente a TiO_2 en forma de rutilo y el compuesto de Ti-Ag (tarjeta 03-065-8470), lo que permite estimar que la presencia de la plata se encuentra en fase cristalina definida, no se puede estimar que se encuentra incluida entre la estructura del TiO_2 . Un efecto semejante se observa en el compuesto de TiO_2 dopado con platino se observan la presencia de TiO_2 en forma de rutilo y Ti-Pt (tarjeta 03-065-8378). Las Figuras 32, 33 y 34 se observan los difractogramas de rayos X correspondientes a CaTiO_3 , $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Pt}$.

Figura 32. XRD de TiO_2/Ca tratado a 800°C Figura 33. XRD de TiO_2/Ag tratado a 800°C

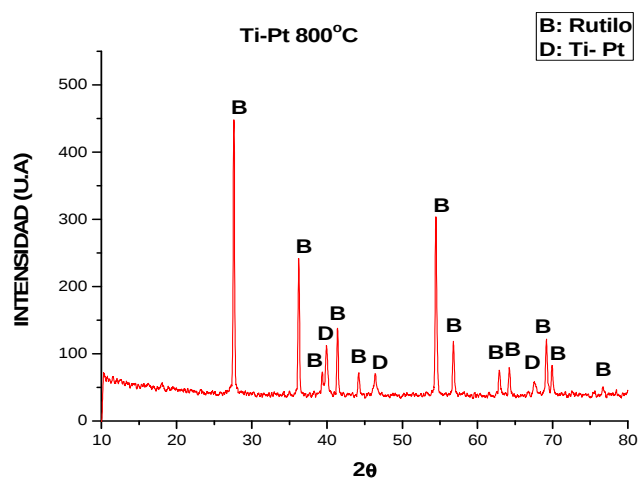


Figura 34. XRD de TiO₂/Pt tratado a 800°C

10.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

10.3.1. Análisis morfológico de TiO₂

El análisis de la microestructura se obtiene sobre el material pulverizado dado que el material se trata directamente en polvo que se ha sintetizado por método de sol-gel. Se realiza un análisis químico elemental por medio de EDS. En todos los casos, se obtiene un aspecto similar en cuanto a su morfología y químicamente, los contenidos de iones de van dentro del intervalo de la composición estequiométrica: titanio = 59.94 % y oxígeno = 40.06 % (<http://webmineral.com/data/Anatase.shtml>), lo que permite el ratificar que el procesamiento aplicado, permite el obtener el material de interés.

En la Figura 35 se presenta un par de micrografías que permiten visualizar la morfología del material obtenido utilizando etanol absoluto como disolvente, se aprecia un material homogéneo con una composición elemental conformada por titanio y oxígeno en

porcentajes aproximados de 58.63 y 41.37 % respectivamente conforme a resultados de aplicar EDS.

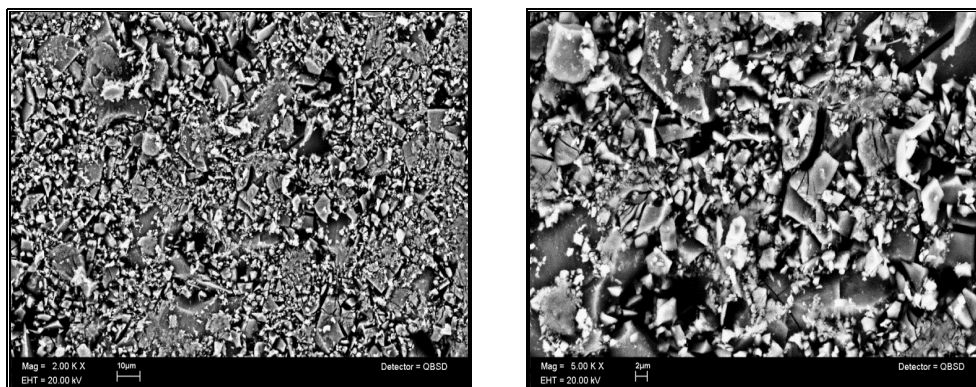


Figura 35. Imágenes de MEB de TiO_2 /etanol tratado a 500°C

En la Figura 36 se ofrece un par de micrografías del TiO_2 sintetizado utilizando ciclohexanol como disolvente, presentan un aspecto similar al sintetizado en etanol absoluto, igual la composición química elemental 61.24% de titanio y 38.76 % de oxígeno.

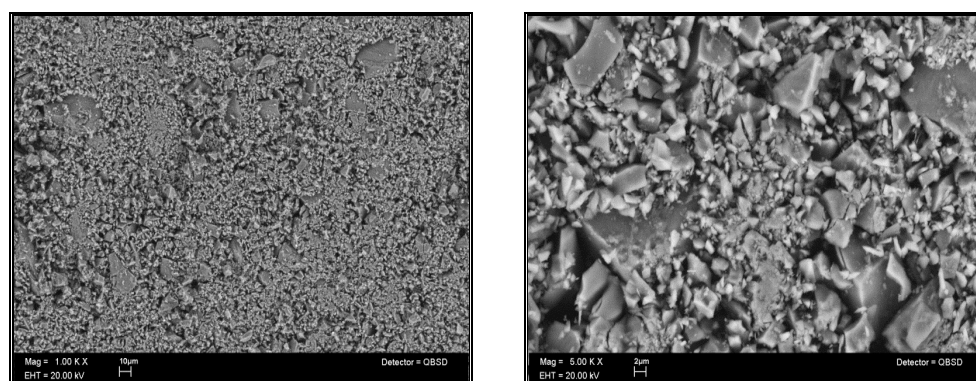


Figura 36. Imágenes de MEB de TiO_2 /ciclohexanol tratado a 500°C

Finalmente, en lo que respecta a síntesis de TiO_2 con uso de solventes orgánicos de diferente estructura química, los alcoholes Bencílico y Terbutílico, presentaron aspecto similar a los anteriores, y presencia de TiO_2 bajo composición elemental de Titanio de 60.05

y 59.01 % y Oxígeno de 39.95 y 40.49 % respectivamente. Las Figuras 37 y 38 ofrecen un par de imágenes de cada material sintetizado.

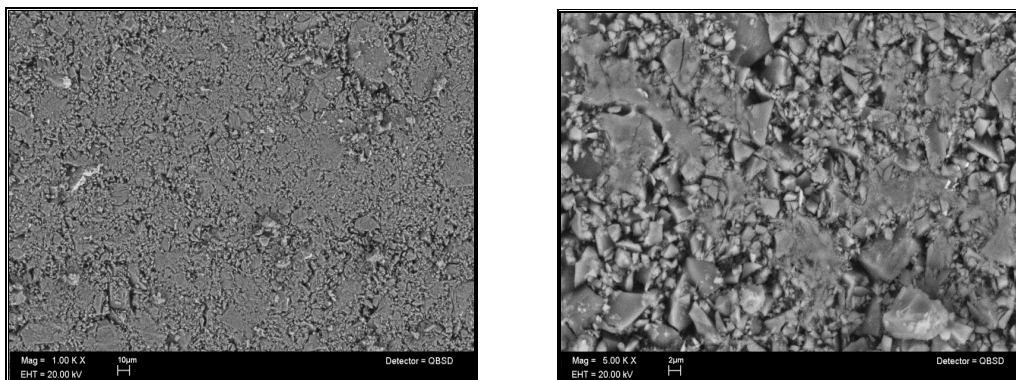


Figura 37. Imágenes de MEB de TiO_2 /Alcohol Bencílico tratado a 500°C

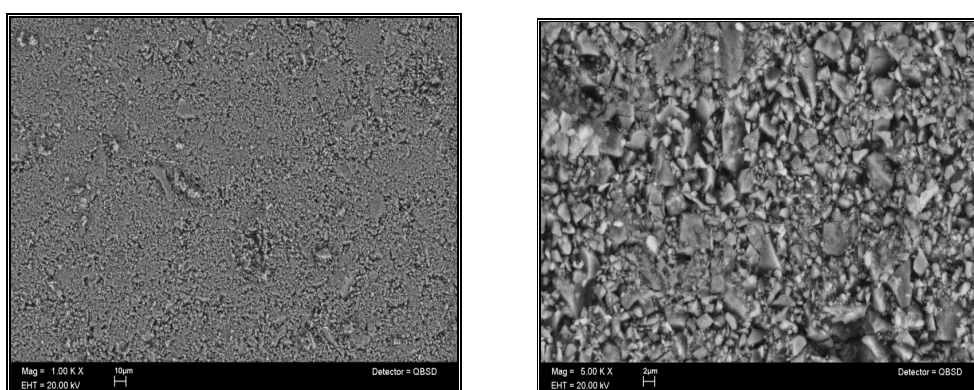


Figura 38. Imágenes de MEB de TiO_2 /Alcohol Terbutílico tratado a 500°C

10.3.2. Análisis morfológico de TiO_2 dopado

Una vez implementado el procesamiento para síntesis de TiO_2 en lo que respecta a condiciones de trabajo experimental, se procedió a elaborar tres materiales a base de TiO_2 los cuales fueron dopados y tratados térmicamente bajo las mismas condiciones. En todos los materiales se obtuvieron los resultados que permiten el corroborar la composición

inicial, su morfología dado que fue en polvo, se visualiza exclusivamente las partículas y aglomerados, se aprecia una homogeneidad y aspecto en general similar.

Puntualmente, en la Figura 39 no se observa el aspecto que presenta las partículas de TiO_2 dopado con calcio que, conforme a identificación mineralógica, corresponde a fase de CaTiO_3 (Perovskita), lo cual se ratifica por la composición química elemental realizada por medio de EDS; titanio = 25.52 %, oxígeno = 41.68 % y calcio = 32.81 %, estequiométricamente, los valores registradas son; titanio = 35.22 %, oxígeno = 35.30 y calcio = 29.48 % (<http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml>).

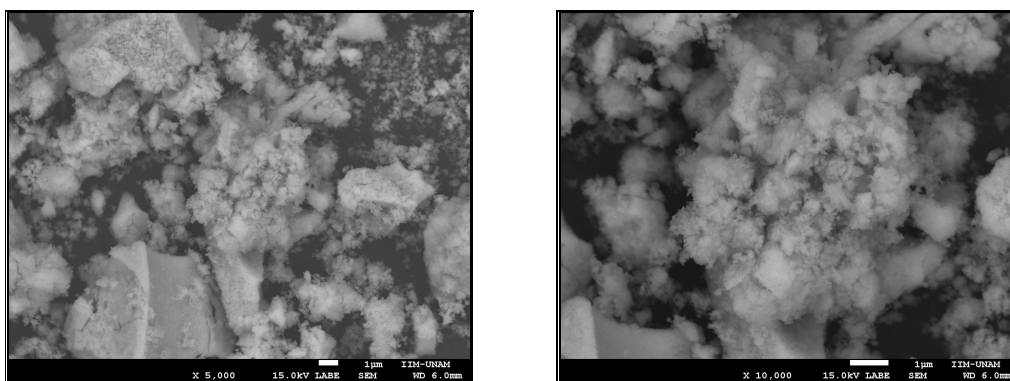


Figura 39. Imágenes MEB de CaTiO_3

El material dopado con plata, presenta una composición titanio = 51.91 %, oxígeno = 42.42 % y plata = 5.67 %, se aprecia que se ajusta a la composición estequiometría del TiO_2 con la inclusión de la Plata como agente dopante, dentro de base de datos, no es posible identificar composición estequiométrica de compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. En la Figura 40 se presentan dos micrografías del material obtenido.

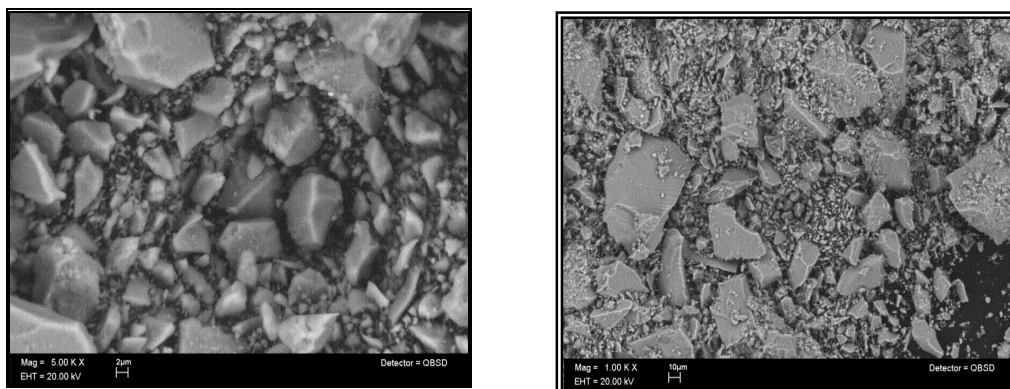


Figura 40. Imágenes de MEB de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$

Efecto similar se presenta con el material dopado con platino, aspecto similar de partículas y composición; titanio = 48.37 %, oxígeno = 47.04 % y platino = 4.59 %, dentro de base de datos, no es posible identificar composición estequiometría. La Figura 41 ofrece un par de micrografías.

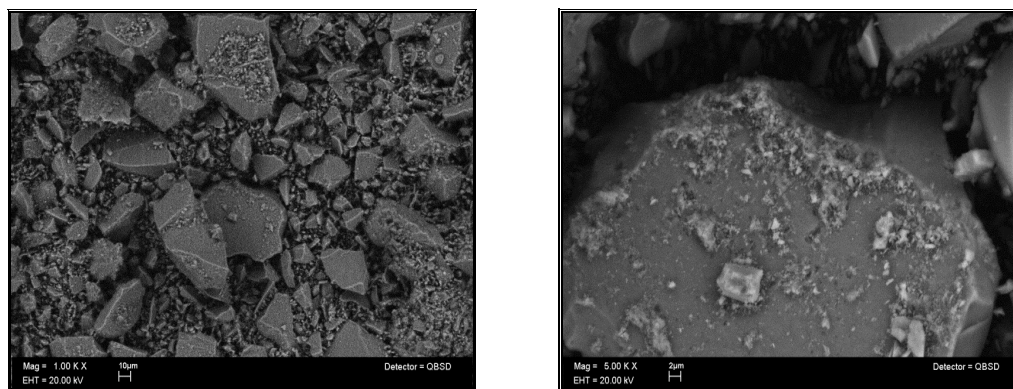


Figura 41. Imágenes de MEB de $\text{Pt} - \text{TiO}_2$

10.4. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

Con el apoyo de microscopia de fuerza atómica, se analizaron los materiales sintetizados, en general se ha logrado obtener un valor promedio de tamaño de partículas, bien presentándose de manera aislada, con frontera de grano definida o en aglomerado, que se aprecia por la cementación que se observa entre la serie de nanopartículas que lo conforman, lo cual se atribuye a que se ha generado un proceso de inicio de disolución de fase o puede deberse de igual forma a que falta tiempo para que se formen las nanopartículas, lo cual se limita ya que por difracción de rayos X, se aprecia la fase cristalina conformada. En la Figura 42 se presentan una serie de micrografías, estudio superficial y tridimensional de material obtenido a base de TiO₂ usando como disolvente ciclohexanol, se observan de manera clara la presencia de aglomerados, la topografía en el estudio tridimensional y la variedad de tamaño de nanopartículas que se puede decir se encuentran cementadas y ordenadas de manera paralela, sin embargo es posible apreciar un tamaño entre 12.5 y 1.15 nm.

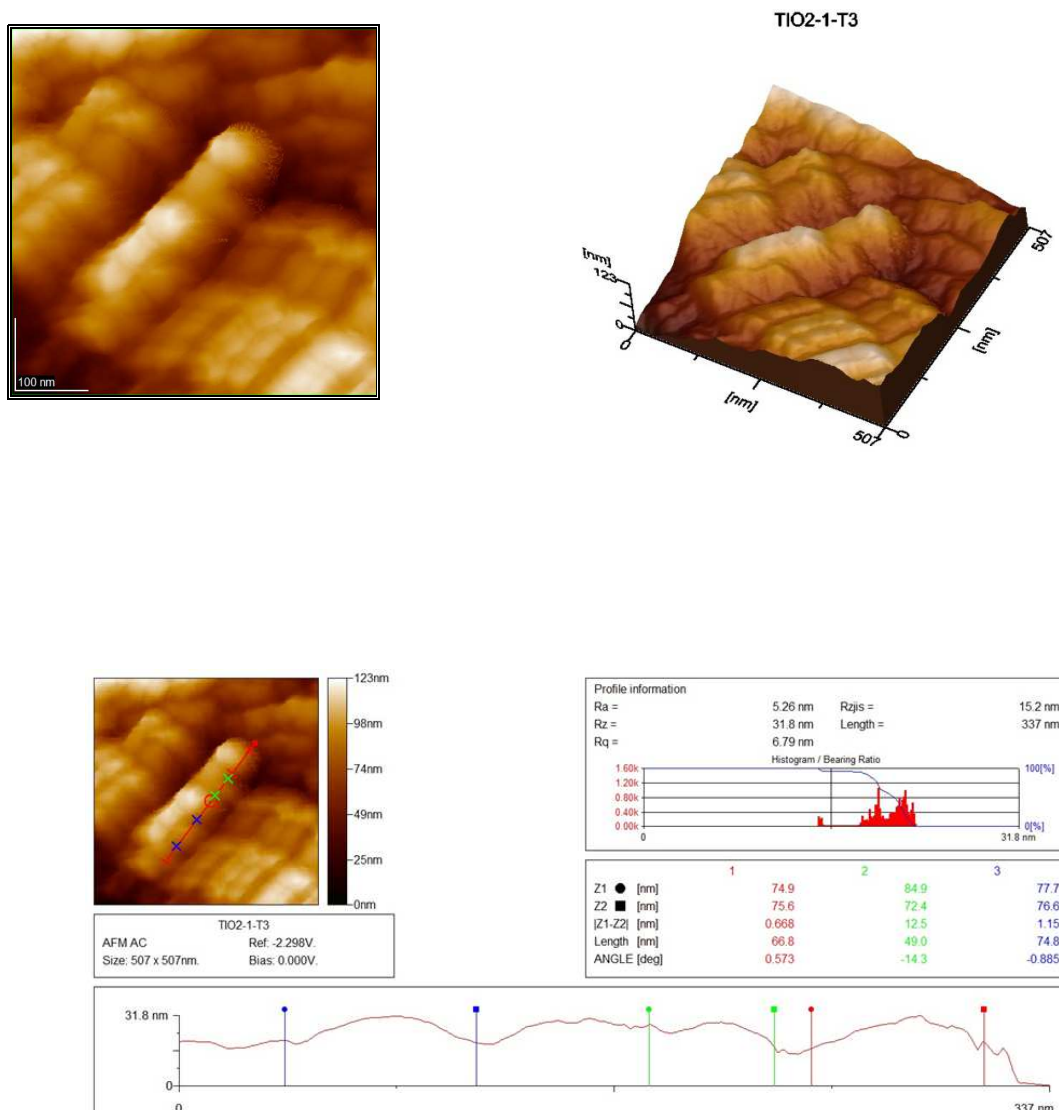


Figura 42. Imágenes de MFA de material TiO_2 /ciclohexanol tratado a 500°C

El material a base de TiO_2 sintetizado utilizando alcohol bencílico como disolvente, presenta una apariencia similar de cementación pero la diferencia radica en la forma de presentarse el aglomerado que tiende a ser en desorden y la cementación limita ligeramente la visión de frontera de grano de las nanopartículas, criterios en el análisis tridimensional y

de tamaño de nanopartículas que va de 3.07 a 10.9 nm, se pueden apreciar de igual forma aglomerados de 37.4 nm en la Figura 43.

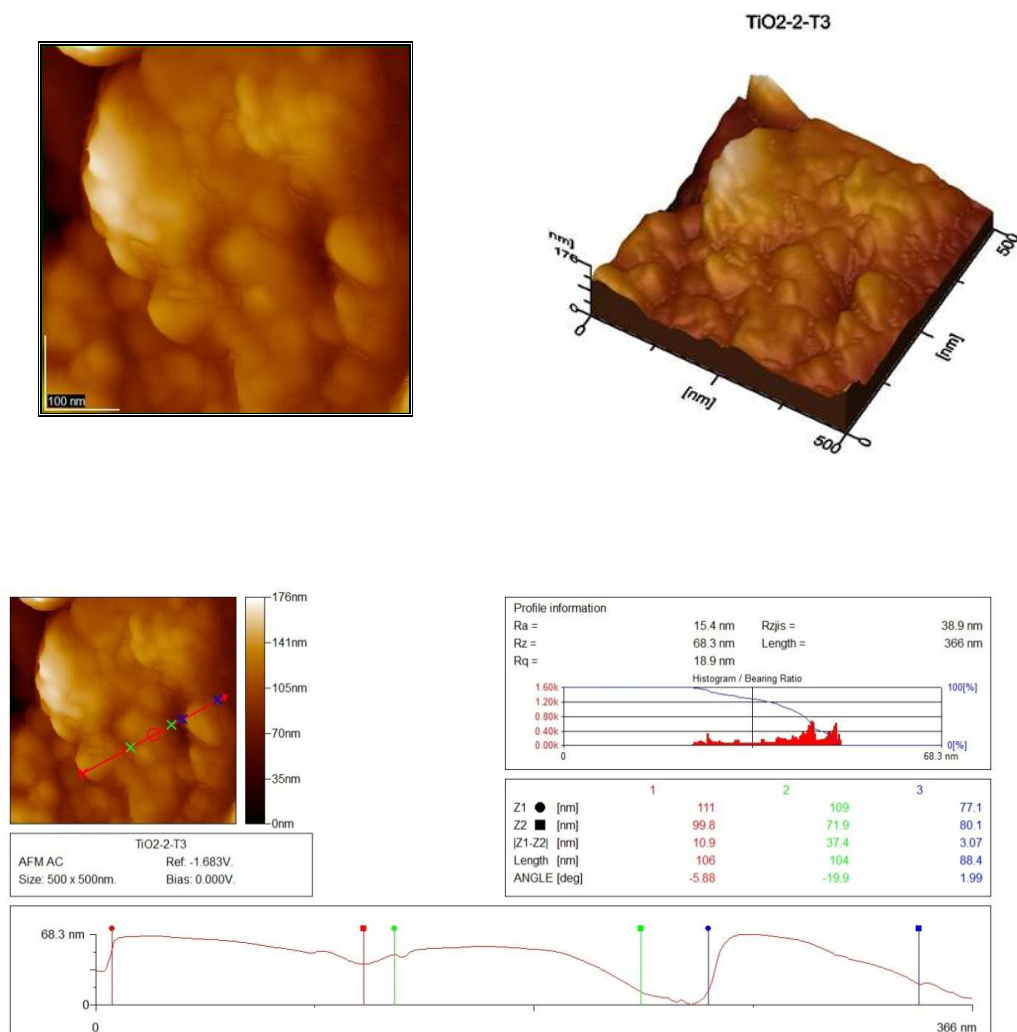


Figura 43. Imágenes de MFA de material TiO_2 /alcohol bencílico tratado a 500°C

El análisis aplicado al material sintetizado usando alcohol terbutílico, en definitiva es el presenta mejor estructura a nivel nanométrica, se aprecian de manera clara las

nanopartículas de tamaño que va de 2.27 a 14.5 nm, es posible observar una definida frontera de grano que permite el poder obtener las dimensiones medias de las nanopartículas. En la Figura 44 se ofrecen la serie de imágenes del material analizado.

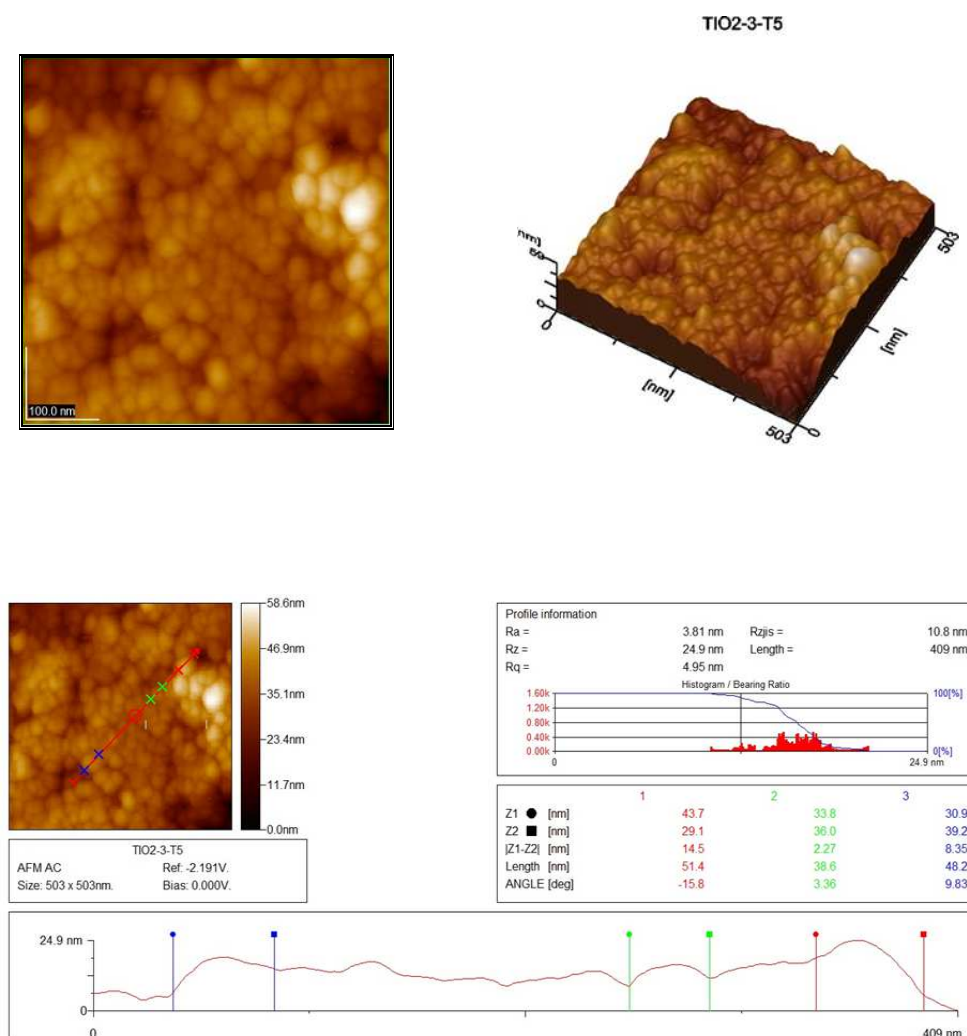


Figura 44. Imágenes de MFA de material TiO_2 /alcohol terbutílico tratado a 500°C

En lo relacionado al TiO_2 sintetizado utilizando calcio como dopante, en principio ha sido posible obtener una material a grado nanométrico, se bien la tendencia es a presentar

aglomerados, se puede apreciar que estos tienden a ser menos cementados, es posible apreciar de forma clara la frontera interarticular. Se puede apreciar tamaños que inician en 4.56 nm a 60.8 nm, como se observa en la Figura 45.

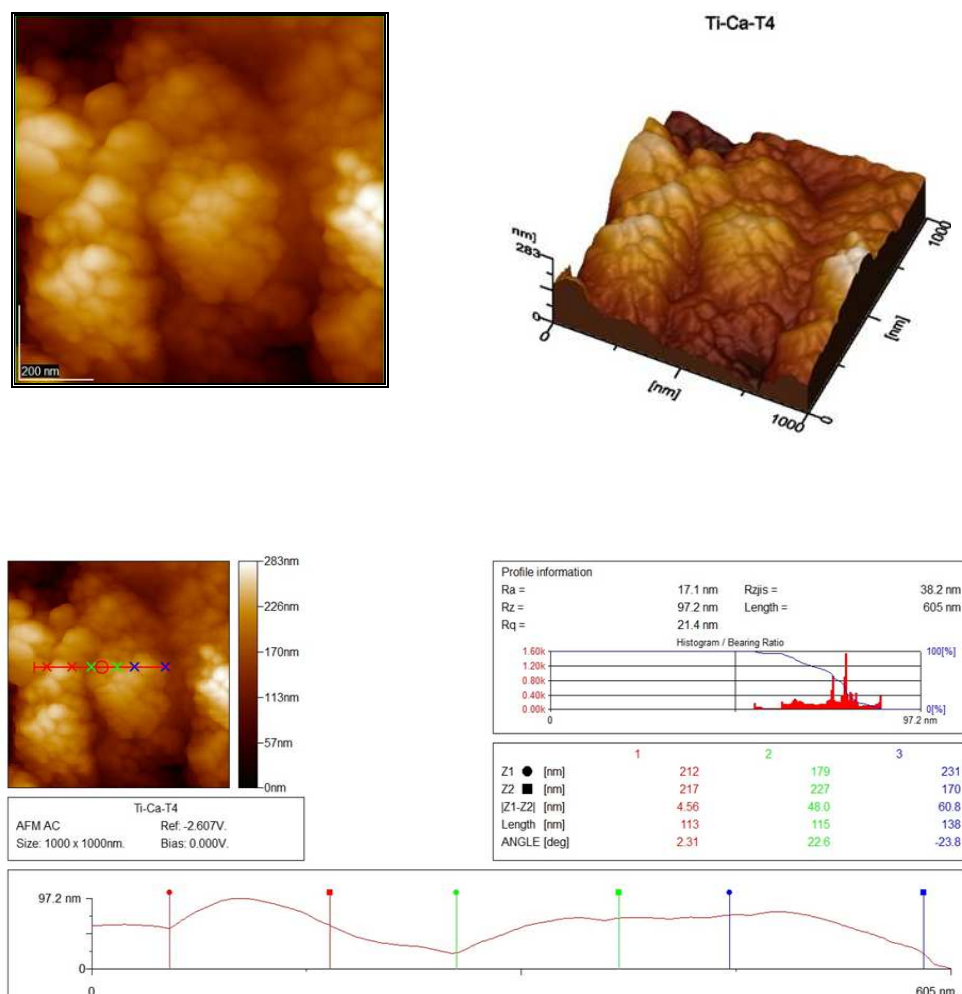


Figura 45. Imágenes de MFA de material CaTiO_3

10.5. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

En la Figura 46 se presenta una par de imágenes obtenidas de material de TiO_2 obtenido utilizando ciclohexanol, una de ellas de campo obscuro, se observan aglomerados conformados por nanoparticulas de tamaño entre 15 y 20 nm. Asimismo se presente el patrón de difracción de anillos obtenido que corresponde a la fase de Anatasa (Mendoza-Anaya D., et Al., 2004). En el patrón de difracción de electrones se observa que si hay estructura cristalina presente, solo que también se observa la presencia de fase amorfa lo cual indica que le faltó más tiempo o más alta temperatura en el tratamiento térmico.

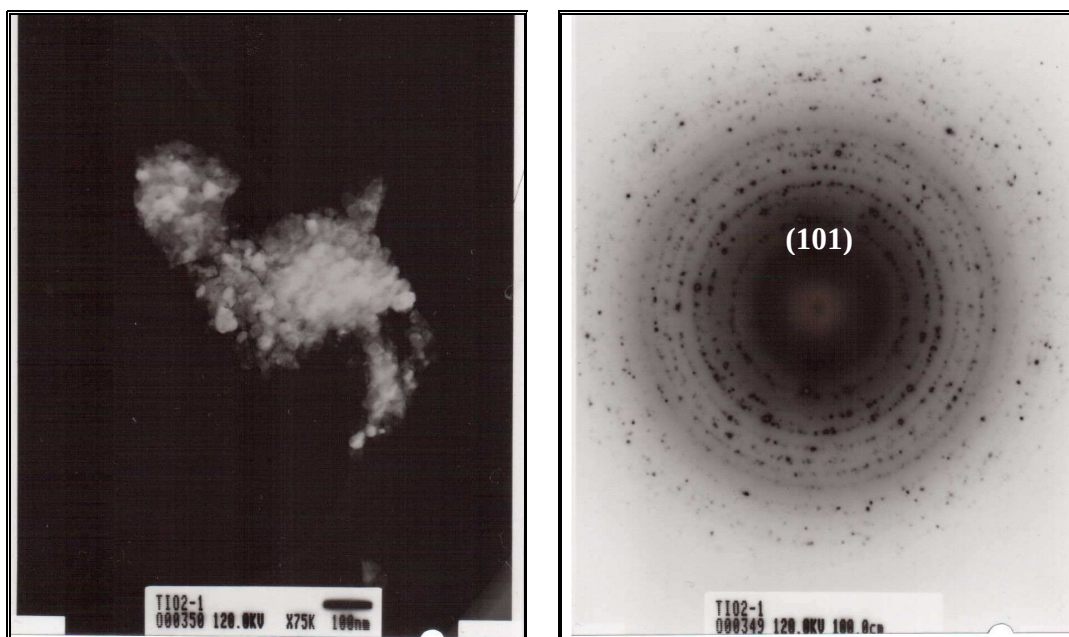


Figura 46. Imágenes MET de material TiO_2 / ciclohexanol tratado a 500 °C: Campo obscuro y Patrón difracción anillo de Anatasa.

Prosiguiendo con el análisis, la muestra de TiO_2 obtenida en alcohol bencílico, es posible definir un intervalo de tamaño de nanoparticulas entre 10 y 15 nm, de igual forma el obtener el patrón anillo de difracción de la fase rutilo (Mendoza-Anaya D., et Al., 2004).

En la Figura 47 se ofrecen el par de imágenes, que permiten el visualizar el análisis realizado.

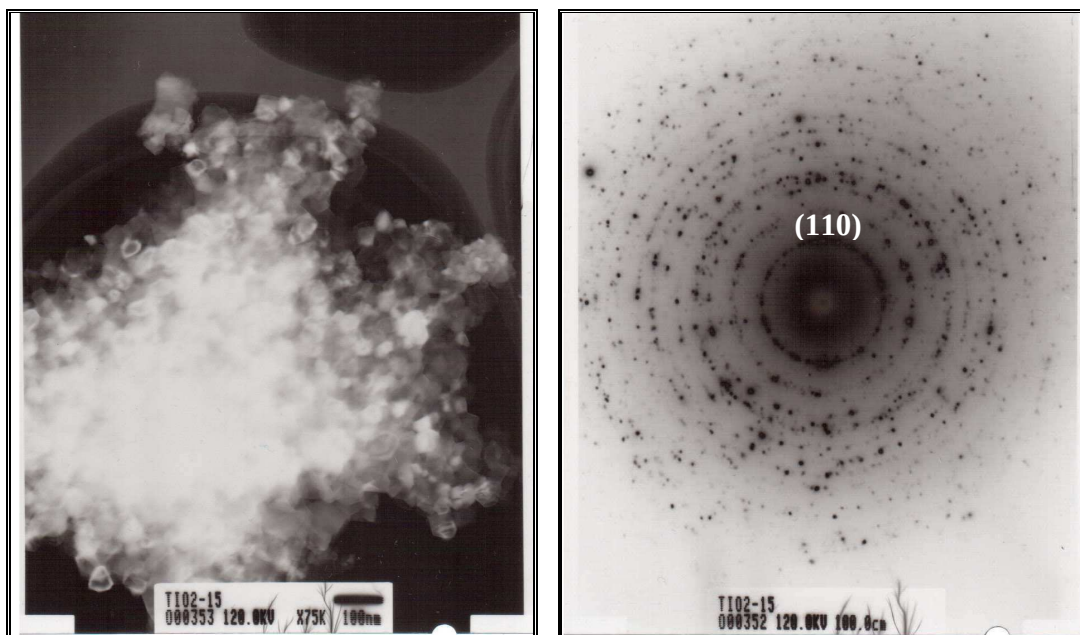


Figura 47. Imágenes MET de material TiO_2 / alcohol bencílico tratado a 500 °C: campo oscuro y patrón de difracción anillo de rutilo.

El material de TiO_2 dopado con calcio, permitió obtener e identificar Perovskita (CaTiO_3), por medio del análisis de MEB, ha sido posible obtener una imagen de campo oscuro en donde se aprecia de manera clara la presencia de partícula compactas que originan aglomerados, se puede pensar que se llevo a cabo un proceso de interacción interparticular por el efecto térmico, lo cual se fue posible observar por microscopia de fuerza atómica y aquí se ratifica, de igual forma se puede apreciar el patrón de difracción anillo de dicho compuesto. En la Figura 48 se presentan ambas imágenes.

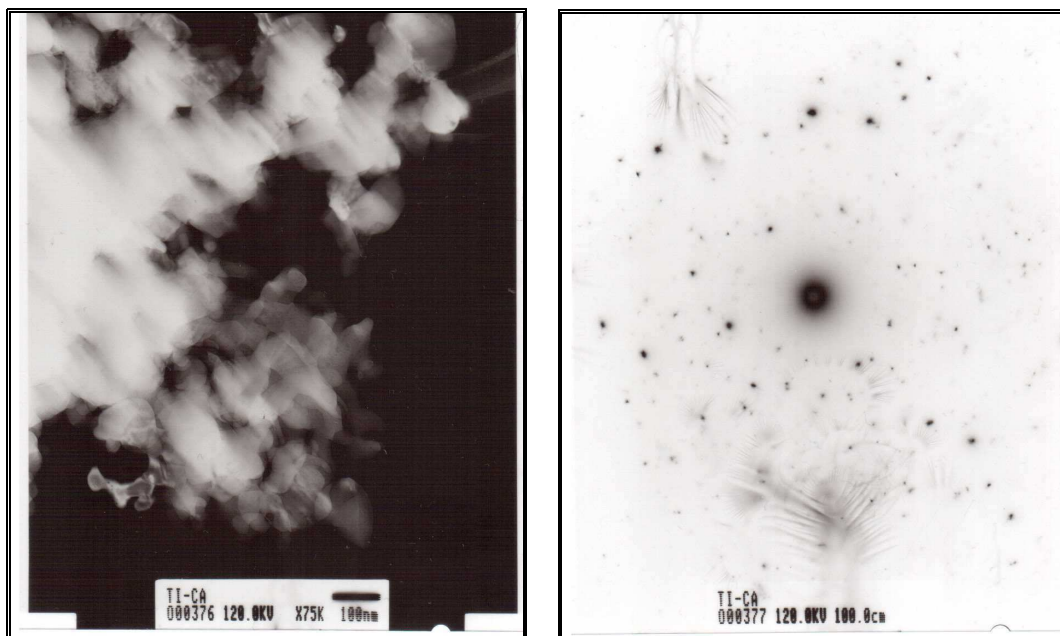


Figura 48. Imágenes MET de material CaTiO_3 : campo obscuro y patrón de difracción anillo de Perovskita.

En lo que respecta al material de TiO_2 dopado con plata, por medio de imagen de campo obscuro es posible apreciar el grado de compactación que presentan las nanopartículas, lo cual se atribuye al proceso térmico aplicado. En cuanto al patrón de difracción anillo, es posible identificar la fase de rutilo, como se puede apreciar en la Figura 49.

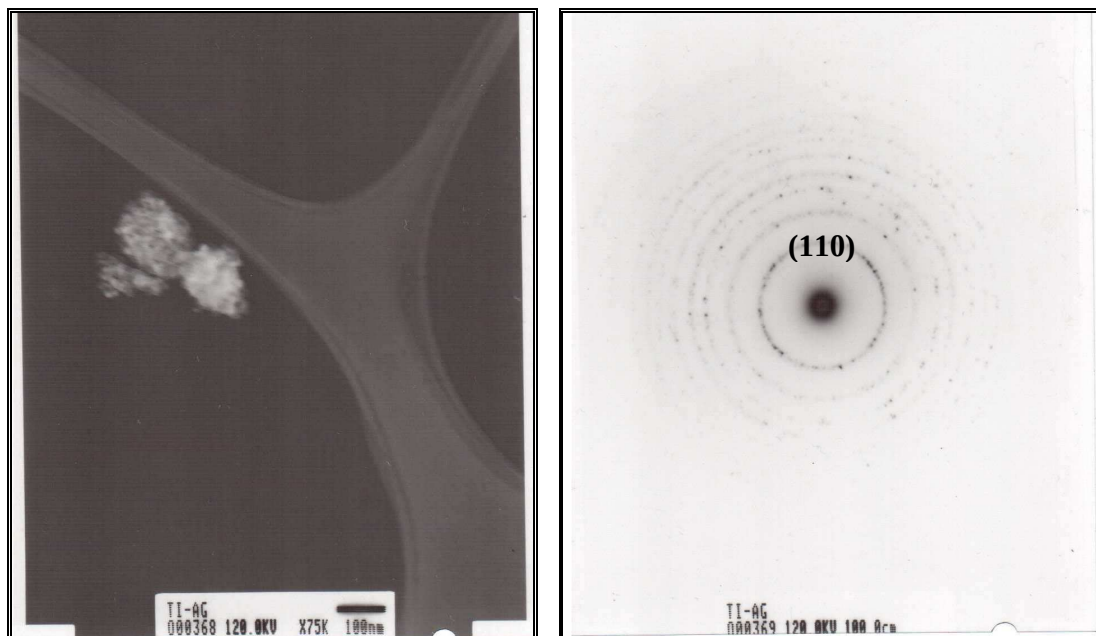


Figura 49. Imágenes MET de material Ag-TiO_2 : campo obscuro y patrón de difracción anillo de rutilo.

Finalmente, el material de TiO_2 dopado con platino, presenta un efecto similar en cuanto a apariencia por medio de imagen de cuerpo obscuro, se observa el grado de compactación que presentan las nanopartículas, lo cual se atribuye al proceso térmico aplicado. En cuanto al patrón de difracción anillo, es posible únicamente identificar la fase de rutilo, como se puede apreciar en la Figura 50.

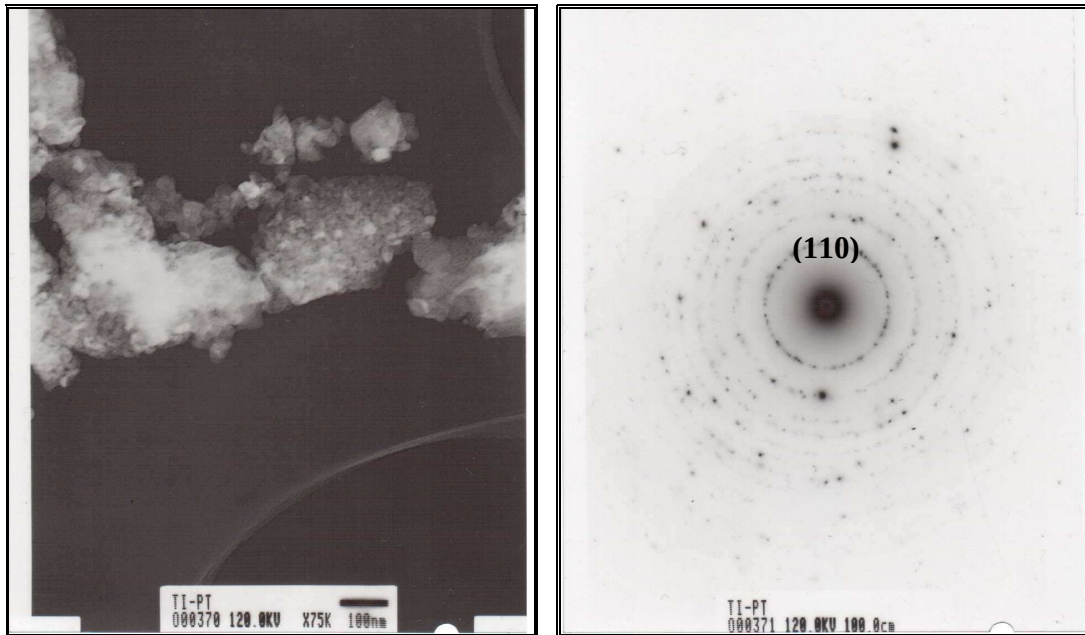


Figura 50. Imágenes MET de material Pt- TiO_2 : campo oscuro y patrón de difracción anillo de Rutilo.

XI. CONCLUSIONES

En principio, se puede concluir el que ha sido posible llegar a sintetizar nanopartículas de TiO_2 aplicando la técnica de sol-gel, se han determinado las condiciones experimentales en cuanto a pH, concentración, temperatura, tiempo de reacción y gelificación.

Se han utilizado una variedad de alcoholes como disolventes de cadena abierta: etanol absoluto, alcohol terbutílico, cadena con anillo: ciclohexanol y aromático: alcohol bencílico, en todos los casos se obtuvo una reacción de síntesis óptima, bajo las mismas condiciones experimentales, la variedad en cuanto a actividad de disolvente fue el que mineralógicamente, se presenta el TiO_2 en fase de anatasa al utilizar solventes de cadena abierta y cadena cerrada, y la mezcla de fases de anatasa y rutilo al usar el alcohol aromático como disolvente, lo cual es una alternativa de síntesis cuando se desean ambas fases presentes a 500 °C. De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que el mejor disolvente para sintetizar nanopartículas de TiO_2 es el alcohol terbutílico debido a que forma una sola fase cristalina, se forman partículas uniformes sin formar grandes aglomerados y las fronteras de grano están bien definidas.

En lo concerniente al proceso de dopaje con calcio, plata y platino, ha sido posible el sintetizar los respectivos materiales; la variante fue el que el dopaje con Calcio fue a alta concentración dado que se deseaba generar Perovskita (CaTiO_3) que genere una solución heterogénea al mezclar la fase con TiO_2 y la fase con calcio, ya evaporado el solvente, se obtuvo un sólido blanco que se lleva a tratamiento térmico una vez libre de humedad. El dopaje con plata y platino fue en un 2 %, aquí en ambos casos se obtiene al mezclar ambas fases una solución homogénea y translúcida, la variante fue el color; con Plata color café y

el platino color anaranjado, ya una vez evaporado el solvente, el sólido tiende a tener un color similar que una vez tratado térmicamente la presencia de plata da un color de material resultante $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ gris oscuro y $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ de color beige. Por difracción de Rayos X en todos los casos se obtienen las fases deseadas de Perovskita únicamente y una mezcla de fases de Ti-Ag y Ti-Pt con Rutilo.

A fin de fortalecer el proceso de caracterización por medio de espectroscopia de infrarrojo se han obtenido la serie de espectros que permiten ubicar bandas y picos atribuidos a compuestos conformados a base de TiO_2 , se pueden definir los principales enlaces; Ti-O , Ti-O-Ti , Ti-OH , de tal forma que ya se puede considerar que se cuenta un patrón interno de los materiales sintetizados para futuras fases experimentales, ya se cuenta con una referencia, que a su vez esta fortalecida con referencias externas.

En lo que se refiere a morfología, los materiales obtenidos presentan tamaños medios de partículas de 1 nm, lo cual permite ubicarlos dentro del contexto nanométrico, determinado con apoyo de microscopia de fuerza atómica. Se puede hacer notar el que el material de TiO_2 sintetizado utilizando el alcohol bencílico como solvente, presento una mejor distribución de partículas en cuanto a definición de frontera de grano, no se parecían aglomerados cementados, y es fundamental para poder estimar el tamaño medio de las nanopartículas, así como el considerar el que se cuenta con un material más reactivo lo cual requiere de estudios adicionales para fortalecer dicha estimación, pero para fines del presente trabajo, de definir síntesis es aceptable.

En cuanto a composición química elemental, con apoyo de microscopia electrónica de barrido y análisis por dispersión de rayos X, ha sido posible el ratificar la composición

porcentual, se ratifica la calculada y elaborada con la obtenida en el producto final.

Finalmente, por medio de microscopia electrónica de transmisión fue posible el ratificar el tamaño nanométrico de las partículas sintetizadas, se ratifica la información obtenida por microscopia de fuerza atómica en cuanto a tamaño de partículas y a la presencia de fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X por medio de la obtención de los respectivos patrones de difracción anillo de: anatasa, rutilo y Perovskita (CaTiO₃).

XII. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

Las nanopartículas de TiO_2 se pueden realizar celdas solares con una mayor eficiencia a las reportadas en la literatura. En el caso del CaTiO_3 puede ser utilizado como una herramienta para el transporte de nanopartículas de hidroxiapatita por todo el cuerpo humano ya que se ha reportado que funciona como biomaterial. El TiO_2 -Ag auxilie como agente antibactericida en hospitales o lugares que necesiten estar estériles. Los nanomateriales de TiO_2 -Pt tengan una mejor eficiencia catalítica y se le encuentren mas aplicaciones.

XIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Akhavan O. Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under light irradiation. Science Direct. Pag. 117-124. (2009).
2. Amin Shahab Ansari, Pazouki Mohammad, Hosseinnia Azarmidokht. Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E coli*. Powder Technology 196. Pag. 241–245. (2009).
3. Bavykin Dmitry V. and Walsh Frank C. Titanate and Titania Nanotubes Synthesis Properties and Applications. RSC Nanoscience & Technology No.12. Pag. 1-150. (2010).
4. Bhushan. Nano-technology 2nd Edition. Springer. Pag. 1-1916. (2007).
5. Braun, J. H.; Baidins, A.; Marganski, R. E. Prog. Org. Coat. 20, 105. (1992).
6. Brezová V., Billik P., Vrecková Z., Plesch G., Mol J. Catal., A Chem. 327. 101–109. (2010).
7. Brinker CJ and Scherer GW. Sol-gel-glass: I gelation and gel structure J. Non-crystalline solids, 70, 301-322. (1985).
8. Caruso Rachel A. and Antonietti Markus. Sol-Gel Nanocoating: An Approach to the Preparation of Structured Materials. American Chemical Society. Pag. 3272-3282. (2001).
9. Castro A. L., M.R. Nunes, M.D. Carvalho, L.P. Ferreira, J.C. Jumas, F.M. Costa, M.H. Florêncio, J. Solid State Chem. 182 1838–1845. (2009).

10. Chao H.E., Yun Y.U., Xingfang H.U and Larbot A. Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder. Science Direct. Pag. 1457–1464. (2003).
11. Chen Enzan, Su Haijia and Tan Tianwei. Antimicrobial properties of silver nanoparticles synthesized by bioaffinity adsorption coupled with TiO₂ photocatalysis. Social of Chemical Industry. Pag. 421–427. (2011).
12. Chen Xiaobo and Mao Samuel S. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. American Scientific Publisher. Pag. 906-925. (2006).
13. Chen Xiaobo and Mao Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. American Chemistry Society. Pag. 2891-2959. (2007).
14. Chen Xiaobo. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. Science Direct. Pag. 839–851. (2009).
15. Chen Yi-Hung, Franzreb Matthias, Lin Rong-Hsien, Chen Li-Lin, Chang Ching-Yuan, Yu Yue-Hwa, and Chiang Pen-Chi. Platinum-Doped TiO₂ Magnetic Poly(methyl methacrylate) Microspheres as a Novel Photocatalyst. American Chemical Society. Pag. 7616–7623. (2009).
16. Chen, Y. H.; Liu, Y. Y.; Lin, R. H.; Yen, F. S. Photocatalytic Degradation of p-Phenylenediamine with TiO₂-Coated Magnetic PMMA Microspheres in an Aqueous Solution. J. Hazard. Mater. (163), 973. (2009).
17. Chhina, H.; Campbell, S.; Kesler, O. J. Power Sources (164), 431. (2007).
18. Dahmen, U., “A Status Report on the TEAM Project,” Microscopy and Microanalysis, Vol. 13 (Suppl. 2), (2007).

19. Di Paola Agatino, Cufalo Giovanni, Addamo Maurizio, Bellardita Marianna, Campostrini Renzo, Ischia Marco, Ceccato Riccardo, Palmisano Leonardo. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. Science Direct. Pag. 366-376. (2008).
20. Dong Su Kim and Seug-Yeop Kwak. Photocatalytic Inactivation of E. coli with a Mesoporous TiO₂ Coated Film Using the Film Adhesion Method. Environmental Science and Technology Vol. 43. Pag. 148-151. (2009).
21. Dong Wenjun, Li Bingjie, Li Yang, Wang Xuebin, An Lina, Li Chaorong, Chen Benyong, Wang Ge and Shi Zhan. General approach to well-defined perovskite MTiO₃ (M = Ba, Sr, Ca, and Mg) nanostructures. American Chemistry Society. Pag. 3918–3925. (2011).
22. Du Kai-Feng, Dong Xiao-Yan, and Sun Yan. Fabrication of Bimodal Porous CaTiO₃ Microspheres Using Composite Agarose CaCO₃ Beads as Template. American Chemical Society. Pag. 12560–12566. (2010).
23. El-Shafei, A.A., Maksoud, S.A., and Fouda, A.S., J. Electroanal. Chem., vol. 395, p. 181. (1995).
24. Eshaghi Akbar, Mozaffarinia Reza, Pakshir Mahmoud, Eshaghi Ameneh. Photocatalytic properties of TiO₂ sol-gel modified nanocomposite films. Science Direct. Pag. 327-331. (2011).
25. Fahlman Bradley D. Materials Chemistry Second Edition. Springer. Pag. 1-719. (2011).
26. Feng L, Li S, Li H, Zhai J, Song Y, Jiang L, Zhu D. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. Angew Chem Int Ed 41(7):1221–1223. (2002).

27. Feng-Chen Shao, Ping-Li Jian, Qian Kun , Ping-Xu Wei , Lu Yang, Xin-Huang Wei and Hong-Yu Shu. Large scale photochemical synthesis of MTiO₂ nanocomposites (M = Ag, Pd, Au, Pt) and Their Optical Properties, CO Oxidation Performance, and Antibacterial Effect. Springerlink. Pag. 244–255. (2010).
28. Flores Carlos. Microscopia de fuerza atómica. No publicado (2011).
29. Fu Guifen, Vary Patricia S., and Lin Chhiu-Tsu. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings. Journal of Physics and Chemistry 109. Pag. 8889-8898. (2005).
30. Fujishima A., T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1 (2000) 1–21.
31. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., Surf. Sci. Rep. 63. 515–582. (2008).
32. Ganesan, R.; Ham, D. J.; Lee, J. S. Electrochem. Commun. (9), 2576. (2007).
33. Gratzel, M. Nature. 414, 338. (2001).
34. Guo Zhen and Lin Tan. Fundamentals and Applications of Nanomaterials. Artech House. Pag. 1-241. (2009).
35. Hagfeldt, A.; Gratzel, M. Chem. Rev.95, 49. (1995).
36. Heller A., Acc. Chem. Res. 28 (1995) 503–508.
37. Heredia-Cervera H. E., González-Azcorra S. A., Rodríguez Gattorno G., López T., Ortiz-Islas E., and Oskam G. Controlled Release of Phenytoin from Nanostructured TiO₂ Reservoirs. American Scientific Publisher. Pag. 63-68. (2009).
38. Hernández Enríquez J. M., García Serrano L. A. y Zeifert Soares B. H. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Pag. 1-5. (2008).

39. Hernández Enríquez, J. M.; García Serrano, L. A.; Zeifert Soares, B. H.; García Alamilla, R.; Zermeno Resendiz, B. B.; Sánchez, T. Del Angel; Cueto Hernández, A. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. Superficies y vacío, vol. 21, núm. 4. pp. 1-5. (2008).
40. Hernandez-Sanchez Bernadette A., Boyle Timothy J., Baros Christina M., Brewer Luke N., Headley Thomas J., Tallant Dave R., Rodriguez Mark A., and Tuttle Bruce A. Alkaline earth titanate (A^ETiO₃) Perovskite nanoparticles synthesized from structurally characterized single-source alcoxide. American Chemical Society. Pag. 1459-1471. (2007).
41. Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W., Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., 95, 69–96. (1995).
42. Honda K, Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature; 238:37–8. (1972).
43. Hsiao Po-Tsung, Lu Ming-De, Tung Yung-Liang, and Teng Hsisheng. Influence of Hydrothermal Pressure during Crystallization on the Structure and Electron-Conveying Ability of TiO₂ Colloids for Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. (114). Pag. 15625-15632. (2010).
44. <http://www.espectrometria.com>
45. <http://www.uksaf.org/tech/leed.html>
46. <http://www.uksaf.org/tech/rheed.html>
47. Huang Yi-Jen, Tsai Min-Chiao, Chiu Hsin-Tien Sheu, Hwo-Shuenn, and Lee Chi-Young. Artificial Synthesis of Platelet-Like Kassite and Its Transformation to CaTiO₃. American Chemical Society. Pag. 1221-1225. (2009).

48. Ismai Adel A. and Bahnemann Detlef W. Mesostructured Pt/TiO₂ Nanocomposites as Highly Active Photocatalysts for the Photooxidation of Dichloroacetic Acid. American Chemical Society. Pag. 5784–5791. (2011).
49. Jiang Xin and Wang Ting. Influence of Preparation Method on Morphology and Photocatalysis Activity of Nanostructured TiO₂. Environmental Science and Technology (41). Pag. 4441-4446. (2007).
50. Joo Sungwook, Muto Izumi, and Hara Nobuyoshi. Hydrogen Gas Sensor Using Pt- and Pd-Added Anodic TiO₂ Nanotube Films. Journal of the Electrochemical Society Vol. 157. Pag. J221-J226. (2010).
51. Kamalan Kirubaharan A. M., Selvaraj M., Maruthan K., Jeyakumar D. Synthesis and characterization of nanosized titanium dioxide and silicon dioxide for corrosion resistance applications. J. Coat. Technol. Res. Pag. 1-8. (2009).
52. Kisielowski, C., et al., “Detection of Single Atoms and Buried Defects in Three Dimensions by Aberration-Corrected Electron Microscopy with 0.5Å Information Limit,” Microscopy and Microanalysis, Vol. 14, pp. 454–462. (2008).
53. Kong Hyeyoung, Song Jooyoung and Jang Jyongsik. Photocatalytic Antibacterial capabilities of TiO₂-Biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface-initiated photopolymerization. American Chemistry Society. Pag. 5672–5676. (2010).
54. Kowal Katarzyna, Wysocka-Król Katarzyna, Kopaczynska Marta, Dworniczek Ewa, Franiczek Roman, Wawrzynska Magdalena, Vargová Melinda, Zahoran Miroslav, Rakovskyc, Erik, Kuš Peter, Plesch Gustav, Plecenik Andrej, Laffir Fathima, Tofail Syed A.M. and Podbielska Halina. In situ photoexcitation of silver-

- doped titania nanopowders for activity against bacteria and yeasts. Science Direct. Pag. 50-57. (2011).
55. Li Hansheng, Zhang Yaping, Wang Shiyong, Wu Qin, Liu Changhao. Study of nanomagnets supported TiO₂ photocatalysts prepared by a sol-gel process in reverse microemulsion combining with solvent-thermal technique. Science Direct. Pag. 1045–1053. (2009).
56. Li Y., Gao X. P., Li G. R., Pan G. L., Yan T. Y., and Zhu H. Y. Titanate Nanofiber Reactivity Fabrication of MTiO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) Perovskite oxides. American Chemical Society. Pag. 4386–4394. (2009).
57. Li, F. B.; Li, X. Z. The Enhancement of Photodegradation Efficiency Using Pt-TiO₂ Catalyst. Chemosphere (48), 1103. (2002).
58. Lin CH, Chao JH, Liu CH, Chang JC, Wang FC. Effect of calcination temperature on the structure of a Pt/TiO₂ (B) nanofiber and its photocatalytic activity in generating H₂. Langmuir 24:9907–9915. (2008).
59. Lin Wei-Cheng, Chen Chun-Nan, Tseng Tzu-Tsung, Wei Ming-Hsiung, Hsieh J.H., Tseng Wenjea J.. Micellar layer by layer synthesis of TiO₂-Ag hybrid particles for antibacterial and photocatalytic activities. Science Direct. Pag. 2849–2857. (2010).
60. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Jr. Chem. ReV. 95,735. (1995).
61. Livage J.. Sol-gel chemistry of solids, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, edited by R. Bruce King, John Wiley edition, New York, pp. 3836-3851. (1994).
62. Long Qi, Cai Mei, Li Jinru, Rong Huilin and Jiang Long. Improving the electrical catalytic activity of Pt/TiO₂ nanocomposites by a combination of electrospinning and microwave irradiation. Springerlink. Pag. 1655–1662. (2011).

63. López T., Ortiz E., Quintana P. and González R.D. A nanostructured titania bioceramic implantable device capable of drug delivery to the temporal lobe of the brain. *Science Direct*. Pag. 3-10. (2007).
64. Lopez T., Ortiz-Islas E., Manjarrez J., Rodriguez Reinoso F. , Sepulveda A. and Gonzalez R.D. Biocompatible titania microtubes formed by nanoparticles and its applications in the drug delivery of valproic acid. *Science Direct*. Pag. 70-74. (2006).
65. Mac Kenzie, K. J. D., The calcinations of titania, part V: kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation in the presence of additives. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, (74), 77–84. (1975).
66. Manik S. K., Pradhan S. K. Microstructure characterization of ball milled prepared nanocrystalline perovskite CaTiO₃ by Rietveld method. *Science Direct*. Pag. 284-292. (2004).
67. Martin CR. Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chem Mater* 8:1739–1746. (1996).
68. Martinez-Gutierrez Fidel, Olive Peggy L., Banuelos Adriana, Orrantia Erasmo, Nino Nereyda, Morales Sanchez Elpidio, Ruiz Facundo, Bach Horacio, Av-Gay Yossef. Synthesis characterization and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* Vol. 6. Pag. 681-688. (2010).
69. Mendoza-Anaya D., Salas P., Ángeles-Chávez C., Pérez-Hernández R. y Castaño V. M. Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista Mexicana de Física* (50). Pag. 12-16. (2004).

70. Morniroli, J. P. "Introduction to Electron Diffraction" in NATO Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 211, 61. (2006).
71. Neppolian Bernaurdshaw, Bruno Andrea, Bianchi Claudia L. and Ashokkumar Muthupandian. Graphene oxide based Pt-TiO₂ photocatalyst: Ultrasound assisted synthesis, characterization and catalytic efficiency. Science Direct. Pag. 9–15. (2012).
72. Niederberger Markus and Pinna Nicola. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application. Springer. Pag. 1-211. (2009).
73. Ochoa Y., Ortegón Y., Vargas M., Rodríguez Páez J. E. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. S1 (3): 931-937. (2009).
74. Ochoa, Yasser; Ortegón, Yamileth; Rodríguez Páez, Jorge Enrique. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 52, pp. 29-40. (2010).
75. Ohba, Yoko.; Watanabe, T.; Sakai, E.; Daimon, M. J. Ceram. Soc. Jpn, 107, 907. (1999)
76. Ohko Y., Iuchi K., C. Niwa, T. Tatsuma, T. Nakashima, T. Iguchi, Y. Kubota, A. Fijishima, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 4175–4181.
77. Pardo L., Machado V., Mollerach M., Mota M. I., Tuchscher L. P. N., Gadea P., Gardella N., Sordelli D. O., Vola M., Schelotto F., Varela G., Int. J. Microbiol. (2009).

78. Park KW, Seol KS. Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochem Commun* 9:2256–2260. (2007).
79. Parra R., Góes M. S, Castro M. S., Longo E., Bueno P. R, and Varela J. A. Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with acetic acid. *American Chemical Society*. Pag. 143–150. (2008).
80. Patterson, A.L.: The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* 56, 978–982 (1939).
81. Peña M. A. and Fierro J. L. G. Chemical structures and performance of perovskites oxides. *American Chemical Society*. Pag. 1981-2017. (2001).
82. Pénard Anne-Laure, Gacoin Thierry, and Boilot Jean-Pierre. Functionalized Sol–Gel Coatings for Optical Applications. *American Chemical Society*. Pag. 895–902. (2007).
83. Peterson Aaron, Lopez Tessy, Ortiz Islas Emma and Gonzalez Richard D. Pore structures in an implantable sol–gel titania ceramic device used in controlled drug release applications: A modeling study. *Science Direct*. Pag. 5767–5771. (2007).
84. Pfaff, G.; Reynders, P. *Chem. ReV.* 99, 1963. (1999).
85. Prasad G. K., Agarwal G. S., Singh Beer, Rai G. P., Vijayaraghavan R. Photocatalytic inactivation of bacillus anthracis by titania nanomaterials. *Science Direct*. Pag. 506–510. (2009).
86. Qijun Zhang, Chenghua Sun, Yong Zhao, Shuyun Zhou, Xiujie Hu, and Ping Chen. Low Ag-Doped Titanium Dioxide Nanosheet films with outstanding antimicrobial property. *Enviromental Science and Technology* Vol. 44. Pag. 8270–8275. (2010).

87. Rajalakshmi N, Lakshmi N, Dhathathreyan KS. Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 33:7521–7526. (2008).
88. Rodríguez-Páez J. E., Mafla A., Andrade G., Durán A. Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de silice – titania: Uso de acetilacetona. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 [1]. Pag. 53-55. (2004).
89. Said-Salim B., Mathema B., Kreiswirth B. N., Infect. Control Hosp. Epidemiol 24 451–455. (2003).
90. Salvador, A.; Pascual-Marti, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A.; March, J. G. J. *Pharm. Biomed. Anal.* 22, 301. (2000).
91. Sanchez C. and Ribot F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, 18, 1007-1047. (1994).
92. Scherrer, P. *Gottinger Nachrichten* (1918).
93. Schmidt TJ, Gasteiger HA, Stab GD, Urban PM, Kolb DM, Behm RJ (1998) Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *J Electrochem Soc* 145:2354–2358.
94. Schubert Ulrich. *Organically Modified Transition Metal Alkoxides: Chemical Problems and Structural Issues on the Way to Materials Syntheses*. American Chemical Society. Pag. 730–737. (2007).
95. Selvam Kaliyamoorthy, Sreedhar Bojja, and Swaminathan Meenakshisundaram. Nano Pt–TiO₂ for an efficient one-pot photocatalytic synthesis of quinaldines from anilines and ethanol. *Springerlink*. Pag. 761–773. (2012).

96. Shanaghi A., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T. and Aliofkhazraei M. Study of TiO₂ nanoparticle coating by the sol-gel method for corrosion protection. Springerlink. Pag. 233-247. (2008).
97. Shanmugam Sangaraju and Gedanken Aharon. Synthesis and Electrochemical Oxygen Reduction of Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous TiO₂. American Chemical Society. 18707–18712. (2009).
98. Shelimov B. N., Tolkachev N. N., Baeva G. N., Stakheev A. Yu., and Kazanskii V. B. Photocatalytic Removal of Nitrogen Oxides from Air on TiO₂ Modified with Bases and Platinum. Springerlink. Pag. 518–524. (2011).
99. Sindo, D.; Hiraga, K. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science, Springer: New York, (1998).
100. Sirimahachai Uraiwan, Ndiege Nicholas, Chandrasekharan Ramesh, Wongnawa Sumpun, Shannon Mark A. Nanosize TiO₂ particles decorated on SiO₂ spheres (TiO₂/SiO₂): synthesis and photocatalytic activities. J. Sol-Gel Science Technol. (56). Pag. 53–60. (2010).
101. Sopyan I., S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, Chem. Lett. 23 723–726. (1994).
102. Steeds, J. W.; Morniroli, J. P. Rev. Mineralogy Geochem. (1992), 27, 37.
103. Su W., Wei S. S., Hu S. Q., Tang J. X. Preparation of TiO₂-Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. Journal of Hazardous Materials Vol. 172. Pag. 716-720. (2009).
104. Tongpool Rungrapa, Chaleawlert-umpon Saowaluk and Yoriya Sorachon. Synthesis of titanium dioxide nanotubes from titanium nanoparticles and their photocatalytic activities. J. Nat. Sci. Vol 6 (2). Pag. 287-299. (2007).

105. Tran, H.; Scott, J.; Chiang, K.; Amal, R. J. Photochem. Photobiol. A (2006), 183, 41–52.
106. Tran, H.; Scott, J.; Chiang, K.; Amal, R. J. Photochem. Photobiol. (183), 41–52. (2006).
107. Travitsky, N.; Ripenbein, T.; Golodnitsky, D.; Rosenberg, Y.; Burshtein, L.; Peled, E. J. Power Sources, 161, 782. (2006).
108. Travitsky, N.; Ripenbein, T.; Golodnitsky, D.; Rosenberg, Y.; Burshtein, L.; Peled, E. J. Power Sources (161), 782. (2006).
109. Ureta-Zafiaml, M.S., Yanez, C., Pfiez, M., and Reyes, G., J. Electroanal. Chem., (1996), vol. 405, p. 159.
110. Vaidya Sonalika, Patra Amitava and Ganguli Ashok K. Core-shell nanostructures and nanocomposites of Ag@TiO₂ effect of capping agent and shell thickness on the optical properties. Journal of Nanoparticles Research vol. 12. Pag. 1033-1044. (2010).
111. Vargas Urbano, Mónica Andrea; Ochoa Muñoz, Yasser Halil; Ortegón Fernández, Yamileth; Mosquera, Patricia; Rodríguez Páez, Jorge Enrique; Camargo Amado, Rubén Jesús. Nanopartículas de TiO₂ fase anatasa sintetizadas por métodos químicos. Ingeniería y desarrollo volumen 29, #2. Pag. 186-202. (2011).
112. Wang Daoai, Guo Zhiguang, Chen Youming, Hao Jingcheng, and Liu Weimin. In Situ Hydrothermal Synthesis of Nanolamellate CaTiO₃ with Controllable Structures and Wettability. American Chemical Society. Pag. 7707-7709. (2007).
113. Wang Daoai, Liu Ying, Hu Haiyuan, Zeng Zhixiang, Zhou Feng, and Liu Weimin. Electrochemical Characterization of the Solution Accessibility of CaTiO₃

- Microstructures and Improved Biomineralization. American Chemical Society. Pag. 16123–16129. (2008).
114. Warren, B. E., X-Ray Diffraction, Mineola, NY: Courier Dover Publications, 1990.
 115. Wei MD, Konishi Y, Zhou HS, Sugihara H, Arakawa H. A simple method to synthesize nanowires titanium dioxide from layered titanate particles. Chem Phys Lett 400:231–234. (2004).
 116. Wei MD, Konishi Y, Zhou HS, Sugihara H, Arakawa H. A simple method to synthesize nanowires titanium dioxide from layered titanate particles. Chem Phys Lett 400:231–234. (2004).
 117. Wen Dan, Guo Shaojun, Zhai Junfeng, Deng Liu, Ren Wen, and Dong Shaojun .Pt Nanoparticles Supported on TiO₂ Colloidal Spheres with Nanoporous Surface Preparation and Use as an Enhancing Material for Biosensing Applications. J. Phys. Chem. Vol. 113. Pag. 13023–13028. (2009).
 118. White, H.; Pu, Y.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; King, A. H.; Giannuzzi, L. A.; Urbanik-Shannon, C.; Kempshall, B. W.; Eisenberg, A.; Schwarz, S. A.; Strzhemechny, Y. M. Polymer, 42, 1613. (2001).
 119. Whitesides GM, Grzybowski B. Self-assembly at all scales. Science 295:2418–2421. (2002).
 120. Williams, D. B., and Carter C. B., Transmission Electron Microscop: A Textbook for Materials Science, New York: Springer, (1996).
 121. Wodka Dawid, Bielanska Elzbieta, Socha Robert P., Elzbieciak-Wodka Magdalena, Gurgul Jacek, Nowak Paweł, Warszynski Piotr and Kumakiri Izumi.

- Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by silver nanoparticles. *Applied Materials & Interfaces* Vol. 2 #7. Pag. 1945–1953. (2010).
122. Wu Bing, Cui Ruihai, Gao Ying, and Jiang Zhaohua. Ethanol Electrocatalytic Oxidation on Highly Dispersed Pt–TiO₂/C Catalysts. *Springerlink*. Pag. 785–790. (2009).
 123. Xiong Chunrong, Deng Xiangyun and Li Jianbao. Preparation and photodegradation activity of high aspect ratio rutile TiO₂ single crystal nanoroads. *Science Direct*. Pag. 234–240. (2010).
 124. Xu, Y.; Feng, S.; Pang, W.; Kajiyoshi, K.; Yanagisawa, K. Hydrothermal Reactions and Techniques. *Proceedings of the Seventh International Symposium on Hydrothermal Reactions*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Changchun, China, 2003; p 263.
 125. Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. *Nature* 2008, 453, 638. (b) Wu, B. H.; Guo, C. Y.; Zheng, N. F.; Xie, Z. X.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc* (130), 17563. (2008).
 126. Yaoa Yanyan, Ochiaia Tsuyoshi, Ishiguroa Hitoshi, Nakanoa Ryuichi, Kubota Yoshinobu. Antibacterial performance of a novel photocatalytic-coated cordierite foam for use in air cleaners. *Science Direct*. Pag. 592– 599. (2011).
 127. Yi Ji-Hyun, Bernard Caroline, Variola Fabio, Zalzal Sylvia F., Wuest James D., Rosei Federico, Nanci Antonio. Characterization of a bioactive nanotextured surface created by controlled chemical oxidation of titanium. *Science Direct*. Pag. 4613–4621. (2006).

128. Yu Jiaguo, Qi Li fang, and Jaroniec Mietek. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets. American Chemical Society. Pag. 13118–13125. (2010).
129. Yu Yuxiang, Xu Dongsheng. Single crystalline TiO₂ nanoroads: Highly active and easily recycled photocatalysts. Science Direct. Pag. 166–171. (2007).
130. Yuan, S. A.; Chen, W. H.; Hu, S. S. Mater. Sci. Eng. C. 25, 479. (2005).
131. Zallen, R.; Moret, M. P. Solid State Commun. 137, 154. (2006).
132. Zellinski B. J. J. and Uhimann D. R. Gel technology in ceramics. J. Phys. Chem. Solids, 45, 1069-1090. (1984).
133. Zhang Xianmin, Zhang Jiahua, Jin Ye, Zhao Haifeng and Wang Xiao-Jun. Large-Scale Fabrication of Pr³⁺ Doped or Undoped Nanosized ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba) with Different Shapes via a Facile Solvothermal Technique. American Chemical Society. Pag. 779–781. (2008).
134. Zielinska Anna, Kowalska Ewa, Sobczak Janusz W., Łacka Izabela, Gazda Maria, Ohtani Bunsho, Hupka Jan, Zaleska Adriana. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method Surface properties, bio-and photoactivity. Science Direct. Pag. 309-318. (2010).
135. Zhou, M. F.; Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. Defect chemistry and semiconducting properties of calcium titanate. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 13, pp. 697. (2002).
136. Masaki, N.; Uchida, S.; Sato, T. Moderate hydrothermal synthesis of layered caesium titanate. J. Mater. Chem. 2, pp. 305. (2002).

137. Lin, S.; Lonescu, C.; Pike, K. J.; Smith, M. E.; Jones, J. R. Nanostructure evolution and calcium distribution in sol-gel derived bioactive glass. *J. Mater. Chem.* 9, pp. 1276. (2009).
138. Evans, I. R.; Howard, J. A. K.; Sreckovic, T.; Ristic, M. M. Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO₃. *Mater. Res. Bull.* 38, pp. 1203. (2003)
139. Ali, R.; Yashima, M. Space group and crystal structure of the perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K. *J. Solid State Chem.* Pp. 178,286. (2005).