



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**“SÍNTESIS SONOQUÍMICA DE CRISTALES BIFÁSICOS
TiO₂(B)/ANATASA Y SU EVALUACIÓN
FOTOCATALÍTICA”**

TESIS

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias e Ingeniería de Materiales

PRESENTA

Ing. Berenice Victoria Dimas

DIRECTORES

Dr. Leonardo González Reyes

Dr. Raúl Suárez Parra

Ciudad de México, Diciembre 2018

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A) por la oportunidad para culminar este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado para mis estudios de maestría y estancia de investigación.

A mis asesores el Dr. Leonardo González Reyes y el Dr. Raúl Suárez Parra por las enseñanzas, su colaboración, apoyo y por aceptarme en su equipo de trabajo.

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), al proyecto IN102216 por el uso de la infraestructura y al Ing. Rogelio Morán Elvira por su colaboración en el diseño y fabricación de piezas mecánicas para el desarrollo del proyecto de investigación.

Al Dr. Vicente Garibay Febles del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y a la Dra. Lucia Díaz Barriga Arceo del Instituto Politécnico Nacional (IPN), por su colaboración para el desarrollo de este trabajo.

Al equipo de trabajo, compañeros y colaboradores del departamento de Química de Materiales de la UAM-A y del Laboratorio de Nanoestructuras y Catálisis del IER-UNAM: Ing. Karina Isidro Hernández, Tatiana Rodríguez Flores, Karen Sofía González Zapién, Juan Carlos Fuentes Rodríguez y a la Dra. Maribel Ocampo Gaspar.

Dedicación especial para

*Mis Padres y Hermanos
Que los respeto y quiero demasiado*

*Y para
Familiares y Amigos
Por su apoyo brindado*

*Sólo existe un tiempo y una vida
para amar y para ser feliz, ahora es
tu vida y tu tiempo,
no desperdices un segundo.*

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1. Dióxido de Titanio (TiO_2), fases cristalinas	7
1.2. Fase Anatasa y $TiO_2(B)$	8
1.2.1. Propiedades.....	8
1.2.2. Transformación de fase.....	9
1.3. Síntesis de TiO_2	10
1.3.1. Síntesis Sonoquímica de TiO_2	10
1.4. Fotocatálisis con TiO_2	12

CAPÍTULO II PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

2.1. Justificación	15
2.2. Hipótesis	15
2.3. Objetivos	16
2.3.1. Objetivo General.....	16
2.3.2. Objetivos Específicos	16

CAPÍTULO III METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. Desarrollo experimental	17
3.1.1. Método de Síntesis Sonoquímico	17
3.1.2. Tratamiento Hidrotérmico.....	17
3.2. Técnicas de Caracterización	18
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	18
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	18
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR).....	19
3.2.4. Espectroscopía UV-Vis.....	19
3.2.5. Espectroscopía Infrarrojo	20
3.2.6. Fisisorción de Nitrógeno.....	20
3.2.7. Fotoluminiscencia.....	21
3.2.8. Voltamperometría cíclica.....	21
3.3. Evaluación Fotocatalítica de los materiales $TiO_2(B)$/anatasa y el TiO_2-SQ	22

CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización estructural, textural y de composición para la muestra de síntesis sonoquímica	25
4.1.1. Difracción de rayos X (DRX) de TiO_2 -SQ.....	25
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de TiO_2 -SQ.....	26
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) de TiO_2 -SQ.....	27
4.1.4. Fisisorción de Nitrógeno (N_2) de TiO_2 -SQ.....	28
4.1.5. Análisis de FTIR de TiO_2 -SQ.....	29
4.2. Caracterización optoelectrónica de la muestra de síntesis sonoquímica	30
4.2.1. Espectroscopía de UV-Vis de TiO_2 -SQ.....	30
4.2.2. Fotoluminiscencia de TiO_2 -SQ.....	31
4.2.3. Voltamperometría cíclica (VC) de TiO_2 -SQ.....	32
4.3. Caracterización estructural, textural y de composición de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico	33
4.3.1. Difracción de rayos X (DRX) de muestras de TiO_2 tratadas.....	33
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras de TiO_2 tratadas.....	36
4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) de muestras de TiO_2 tratadas.....	37
4.3.4. Fisisorción de Nitrógeno de muestras de TiO_2 tratadas.....	39
4.3.5. Análisis de FTIR de muestras de TiO_2 tratadas.....	40
4.4. Caracterización optoelectrónica de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico	41
4.4.1. Espectroscopía de UV-Vis de muestras de TiO_2 tratadas.....	41
4.4.3. Voltamperometría cíclica (VC) de muestras de TiO_2 tratadas.....	44

CAPÍTULO V EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SÍNTETIZADOS A BASE DE TiO_2

5.1. Pruebas de degradación y su estudio cinético	47
5.1.1. Resultados de reacción fotocatalítica.....	48
5.1.2. Estudio cinético de la reacción fotocatalítica.....	49
CONCLUSIONES	51
ANEXOS	53
REFERENCIAS	57

RESUMEN

Mediante el método de síntesis sonoquímica se sintetizó dióxido de titanio (TiO_2) a partir de isopropóxido de titanio ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$). Los polvos obtenidos por este método presentan la fase anatasa con un tamaño de partícula promedio de 4 nm y con un área superficial específica de $423 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

El producto obtenido de síntesis se sometió a un tratamiento hidrotérmico con hidróxido de sodio (NaOH) a diferentes concentraciones molares de 1, 4, 6, 8, y 10 M. Las condiciones del tratamiento fueron a 110°C por un periodo de 24 horas. El efecto del tratamiento hidrotérmico permitió observar modificaciones morfológicas y estructurales, atribuidas a la exfoliación de la muestra de síntesis y al efecto de la concentración del NaOH. Correspondientes a la formación de heteroestructuras a base de $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$, coexistiendo en un arreglo de sistemas cristalinos entre una fase tetragonal y monoclínica.

Los polvos obtenidos por sonoquímica y los tratados por el método hidrotérmico son caracterizados mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), espectroscopía IR, espectroscopía UV-Vis, fotoluminiscencia, fisisorción de nitrógeno y voltamperometría cíclica. La correlación de los datos estructurales y optoelectrónicos respecto a la formación de materiales de síntesis indican la viabilidad para obtener cristales bifásicos de $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$.

Los catalizadores sintetizados se evaluaron en procesos de fotocatalisis heterogénea para la degradación del colorante textil tipo azo Reactive Violet 5 (RV-5). Se obtuvo una elevada eficiencia de decoloración, lo cual, fue corroborado mediante el análisis de la cinética de las reacciones fotocatalíticas.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2), es un material considerado, potencialmente adecuado para el desarrollo de tecnología sustentable. Asimismo, con el desarrollo de la nanotecnología se ha encontrado que el TiO_2 presenta una gran cantidad de aplicaciones en campos de investigación como: biología, química, ciencia de los materiales, medicina y física [1–4].

En el área de catálisis, el uso de materiales de orden nanométrico ha permitido un gran avance, esto debido a que los materiales nanométricos presentan características tales como: altas áreas de superficie específica, un ordenamiento preferencial, diversas morfologías durante el proceso de crecimiento, entre muchas otras más [5–8]. El interés en el TiO_2 y su aplicación en el área de catálisis, surgió después de que Fujishima y Honda [9] reportaran en 1972 la fotólisis electroquímica del agua.

Tabla 1. Lista de los polimorfos del TiO_2 [10].

Estructura	Sistema cristalino	Grupo espacial	Densidad (g/cm^3)	Parámetros cristalográficos (nm)
Rutilo	Tetragonal	$P4_2/mnm$	4.13	$a= 0.459, c= 0.296$
Anatasa	Tetragonal	$I4_1/amd$	3.79	$a= 0.379, c= 0.951$
Brookita	Ortorrómica	$Pbca$	3.99	$a= 0.917, b=0.546, c= 0.514$
$\text{TiO}_2(\text{B})$	Monoclínica	$C2/m$	3.64	$a= 1.216, b=0.374, c= 0.651, \beta=107.29^\circ$
$\text{TiO}_2 \text{ II}$	Ortorrómica	$Pbcn$	4.33	$a= 0.452, b=0.550, c= 0.494$
$\text{TiO}_2 (\text{H})$	Tetragonal	$I4_1/m$	3.46	$a= 1.018, b=0.297$

Estructuralmente, el TiO_2 presenta 4 tipos de polimorfos que se encuentran de forma natural (a temperatura y presión ambiente). Pero a partir de la fase rutilo se han obtenido de forma sintética a 2 tipos más; Ramsdelita- TiO_2 (II) y Hollandita- TiO_2 (H) [10], las cuales han sido formadas en condiciones extremas de presión y temperatura (4-12 GPa y en el intervalo de 400-1500 °C), ver Tabla 1. Por lo tanto, cada una de las diferentes estructuras del TiO_2 muestra diferentes propiedades físico-químicas, por lo que se emplean en diversas áreas de estudio. Por ejemplo, la anatasa es comúnmente empleada en procesos de fotocatalisis, debido a su alta fotorreactividad y el rutilo es generalmente aplicado como pigmento debido a su alta dispersión de la luz [11]. Lo

que implica que, las diversas aplicaciones para el TiO_2 están estrictamente correlacionadas a la estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula, área superficial específica y a los tamaños de poro.

El TiO_2 es un semiconductor tipo n, empleado en procesos de fotocatalisis, siendo la fase anatasa la más utilizada. Sin embargo, la disminución del tamaño de partícula en los materiales permite obtener una alta área superficial específica, que a su vez implica un incremento en la densidad de defectos, produciendo con ello, en la mayoría de los casos estructuras porosas. La fase rutilo y anatasa son ejemplo de este tipo de materiales en los cuales se tiene una baja movilidad (μ) de portadores de carga. Por ejemplo: la μ de portadores de carga en una estructura porosa del TiO_2 es del orden de 10^{-4} - 10^{-7} cm/s, que es 6 órdenes de magnitud menor comparado con un monocristal de TiO_2 . Las principales razones de este decremento en la μ es la complejidad de las estructuras mesoporosas y el aumento del área superficial específica que limita el transporte de carga debido a los defectos estructurales que actúan como trampas de portadores de carga [12].

A pesar de que el TiO_2 ha sido muy estudiado para su aplicación como fotocatalizador, éste presenta problemas durante los procesos de óxido-reducción y en específico en los procesos de fotocatalisis heterogénea. Diversos métodos de síntesis de TiO_2 se han llevado a cabo para hacerlo más eficiente en el proceso de fotocatalisis, pero con la mayoría de los métodos la conversión ha resultado relativamente baja. Por lo que, actualmente se investiga incrementar la selectividad mediante el control de la morfología y crecimiento en planos cristalográficos de mayor reactividad [13].

En este contexto, la estructura cristalina $\text{TiO}_2(\text{B})$ ha surgido como una solución a la problemática planteada con anterioridad. Actualmente, se ha reportado que la formación de estructuras bifásicas TiO_2 anatasa/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ incrementan la selectividad y la eficiencia en la separación de cargas del proceso de fotocatalisis [14].

La estructura $\text{TiO}_2(\text{B})$ es isotópica a la del Na_xTiO_2 (Bronce), donde $x \sim 0.2$, de ahí lo de $\text{TiO}_2(\text{B})$. Esta estructura presenta una fase monoclinica metaestable y fue sintetizada por primera vez en el año de 1980 a partir de un titanato de potasio ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) por Marchand et al. [15]. La fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ fue descubierta en la naturaleza, en el año de 1991 por Banfield *et al.* Reportando que la estructura $\text{TiO}_2(\text{B})$ coexiste con la estructura TiO_2 -anatasa [10]. La fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ corresponde a una estructura monoclinica (grupo espacial C2/m) con parámetros de red: $a=1.216$, $b=0.374$, $c=0.651$ nm y $\beta=107.29^\circ$ con una densidad $\rho=3.64$ g/cm³. Comparada con otras fases cristalinas del TiO_2 , la fase

TiO₂(B) es la que exhibe una densidad menor. Diversos reportes referidos a la estabilidad de estructuras de orden nanométrico del TiO₂, indican que la fase anatasa presenta mayor estabilidad que la fase brookita y TiO₂(B) [16, 17].

La fase TiO₂(B) muestra que es un semiconductor con una brecha de energía de 3-3.2 eV, la cual es similar a la de la anatasa y rutilo, mostrando actividad fotocatalítica con luz ultravioleta [18]. Asimismo, esta reportado [19] que la mezcla de fases con interfases coherentes muestran una mayor eficiencia fotocatalítica, bajo luz UV, con respecto a las monofases. Esto se debe a la diferencia de la brecha energética entre ambas fases, ver Figura 1, donde se observa que la interfase promueve la migración de los huecos y electrones fotogenerados de la fase anatasa hacia el TiO₂(B), lo que sugiere que la migración de los electrones es menor comparada con los huecos (ver Figura1), promoviendo la separación de cargas y se reduciendo la recombinación de las mismas en la fase anatasa.

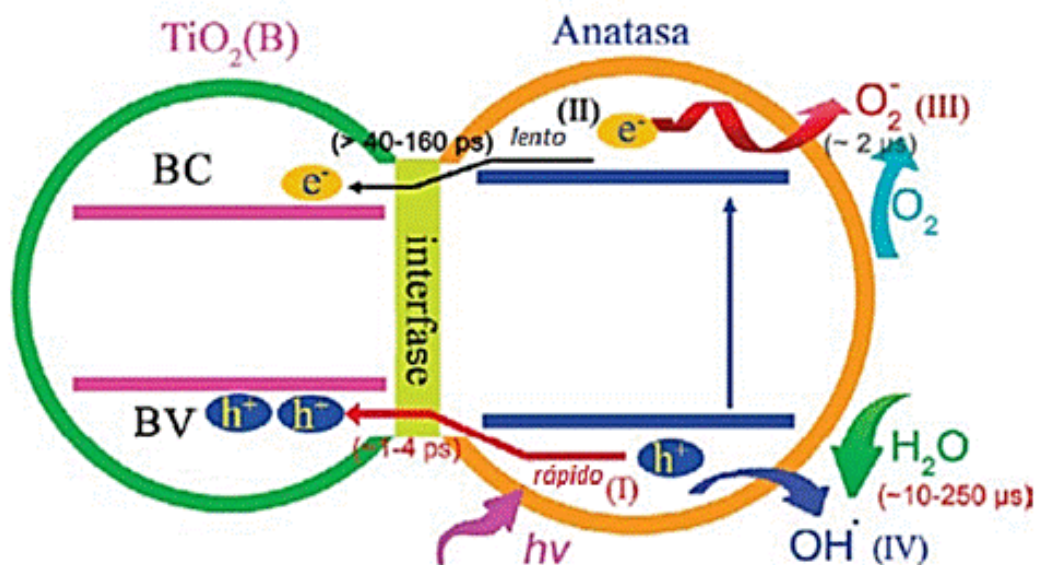


Figura 1. Esquema del mecanismo de separación del par electrón-hueco en un límite bifásico durante el proceso de fotocatalisis con iluminación UV [20].

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1. Dióxido de Titanio (TiO_2), fases cristalinas

Las diferentes estructuras cristalinas del TiO_2 han sido ampliamente estudiadas, principalmente los polimorfos que se encuentran en condiciones naturales (a presión y a temperatura ambiente), como son el rutilo, la anatasa, la brookita y el $\text{TiO}_2(\text{B})$. En la Figura 2 se muestran las diferentes fases del TiO_2 [21]. Las variaciones estructurales en cada uno de los polimorfos proporcionan diferencias en las propiedades, permitiendo con ello dar diferentes usos y aplicaciones a estos materiales, entre las cuales destaca el uso como pigmento debido a su color blanco y alto índice de refracción [11], en baterías, celdas solares, sensores, electrodos, catalizadores, entre otras [22-26].

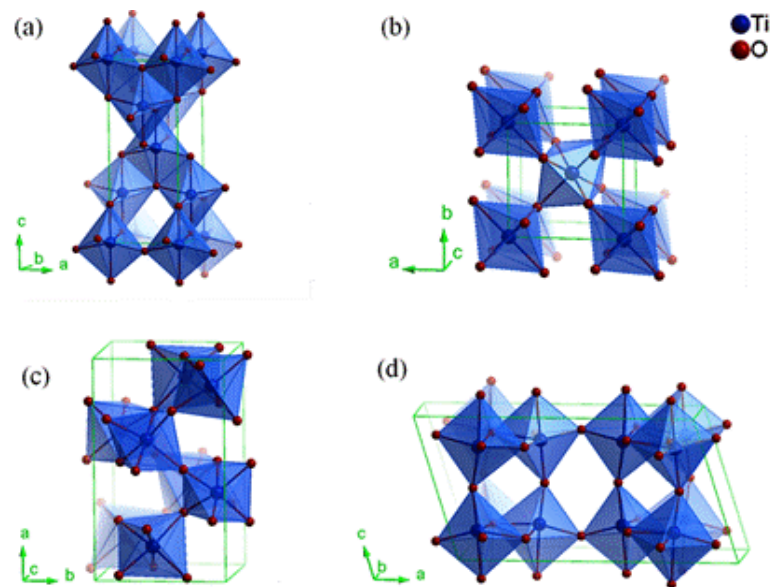


Figura 2. TiO_2 . a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita y d) $\text{TiO}_2(\text{B})$ [21].

Las estructuras presentan variaciones en el acomodamiento de los octaedros (en color azul) formados por Ti-O_6 que se muestran en la Figura 2, correspondiendo a los diferentes arreglos estructurales de cada fase. El rutilo es la fase termodinámicamente más estable, con una estructura tetragonal primitiva de mayor densidad ($a=0.459$, $c=0.296$ nm; $\rho=4.13$ g/cm³), por otro lado se encuentran las fases metaestables: anatasa ($a=0.379$, $c=0.951$ nm; $\rho=3.79$ g/cm³), brookita ($a=0.917$, $b=0.546$, $c=0.514$ nm; $\rho=3.99$ g/cm³) y $\text{TiO}_2(\text{B})$ ($a=1.216$, $b=0.374$, $c=0.651$ nm,

$\beta=107.29^\circ$; $\rho=3.64 \text{ g/cm}^3$) que al ser sometidas a un tratamiento térmico conducen a la formación de rutilo [26].

1.2. Fase Anatasa y $\text{TiO}_2(\text{B})$

1.2.1. Propiedades

La anatasa representa una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, y una densidad menor a la del rutilo y brookita. En fotocatalisis ha sido ampliamente estudiada, debido a que presenta una brecha energética de 3.2 eV. Los planos cristalográficos característicos de la fase anatasa son: (101), (001), (100), (110) y (103) de acuerdo a la carta cristalográfica No. JCPDF 21-1272. En aplicaciones de catálisis los planos (101) y (001) son de mayor interés, ya que presentan energías superficiales para los planos como (001)-(0.90 J/m²), (101)-(0.44 J/m²) y (101)-(0.53 J/m²), la cual depende del número de enlaces a los átomos de Ti expuestos en el plano [27]. En la Figura 3 se observan las diferentes formas de crecimiento en dicha estructura.

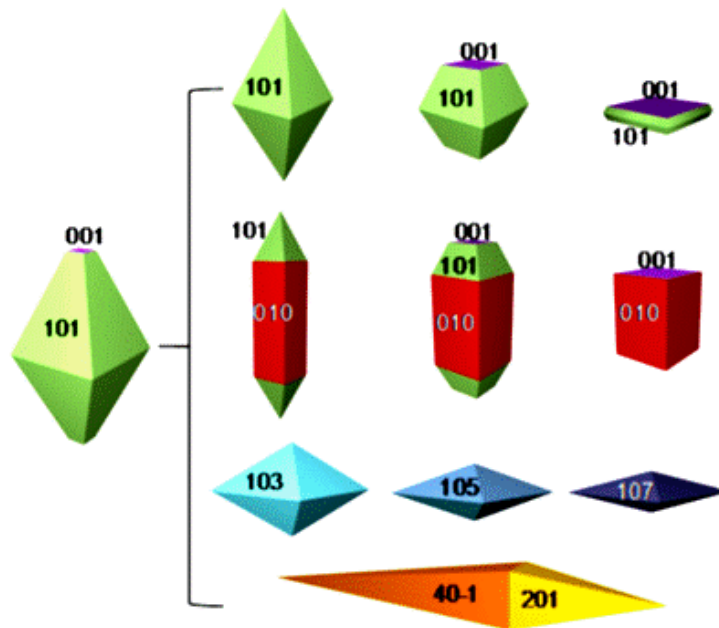


Figura 3. Esquema de TiO_2 fase anatasa, con diferentes planos expuestos [27].

Otra fase metaestable es el $\text{TiO}_2(\text{B})$, presenta en una estructura monoclinica que debido al acomodamiento de sus octaedros de Ti-O_6 tiene una menor densidad en su estructura con respecto a las otros polimorfos. Las características de la fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ destacan para aplicaciones en dispositivos electrocrómicos y en catálisis, debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y fotocatalíticas [28,29]. La brecha energética para el $\text{TiO}_2(\text{B})$ se encuentra en un intervalo de

3-3.2 eV [18]. En la Tabla 2, se muestra la diferencia entre algunas de las propiedades principales de cada estructura.

Tabla 2. Características y propiedades de $TiO_2(B)$ y anatasa.

	Anatasa	$TiO_2(B)$	Referencia
Sistema Cristalino	Tetragonal centrada en el cuerpo	Monoclínico	[10]
Parámetros (nm)	a=b=0.379, c=0.951	a=1.216, b=0.374, c=0.651 $\beta=107^\circ$	[10]
Grupo espacial	I41/amd	C2/m	[10]
Densidad (g/cm ³)	3.79	3.64	[30,31]
Volumen de la celda (nm ³)	0.1363	0.2842	[31,32]
Brecha energética (eV)	3.2	3.06	[33]

1.2.2. Transformación de fase

Es de gran importancia el estudio de transformaciones de fase en estructuras cristalinas para diversas aplicaciones y métodos de síntesis. Una transformación de fase se da a partir de un sistema cristalino metaestable, el cual requiere de un reordenamiento en la estructura debido al rompimiento de enlaces que generan los defectos cristalinos. De esta manera la estructura cristalina presenta cambios en sus elementos de simetría dando lugar a diferentes orientaciones en la red atómica. La transformación de fase en materiales con estructuras bifásica de TiO_2 es un punto importante, pues de ello dependerá su rendimiento y estabilidad del material [34].

Como se ha mencionado, el rutilo es la fase térmicamente más estable que la fase anatasa, brookita y $TiO_2(B)$, por lo tanto, la transformación a la fase rutilo es un proceso irreversible [31].

La combinación de ambas fases debe generar una interfase coherente, ver Figura 4, permitiendo una estabilidad del incremento energético ocasionado por los enlaces rotos de la fase inicial, coexistiendo dos fases estables, que requieren de un acoplamiento de planos cristalinos de

espaciamiento interplanar similar. Por este motivo, las orientaciones preferenciales de los planos cristalográficos así como la coherencia interfacial son fundamentales, para la formación de estructuras cristalinas bifásicas [35].

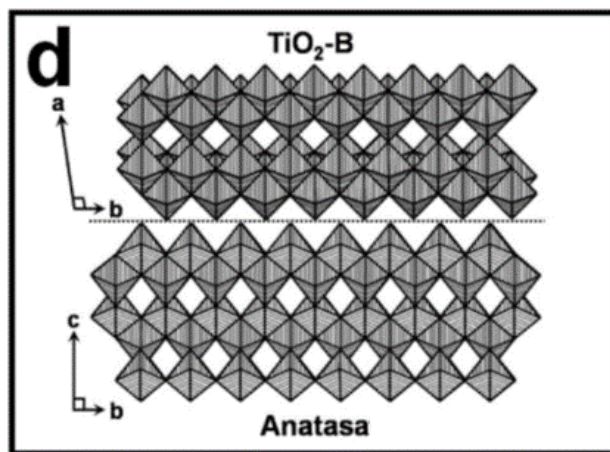


Figura 4. Esquema de interfaz entre la estructura de anatasa y $TiO_2(B)$ [36].

1.3. Síntesis de TiO_2

El TiO_2 es un material que ha tenido una amplia investigación en sus propiedades físico-químicas. Los materiales de orden nanométrico, son aplicados en nuevas tecnologías verdes y sustentables, con mayor eficiencia y bajos costos. Para ello es necesario realizar síntesis de materiales a base de TiO_2 , que garanticen funcionamientos eficaces. Hoy en día se tiene una amplia información acerca de la síntesis de nanopartículas de TiO_2 , preparadas por diversos métodos, entre los cuales se encuentran: sol-gel, sonoquímica, deposición física o deposición química, vía hidrotérmica o combinación de métodos, etc.

1.3.1. Síntesis Sonoquímica de TiO_2

La sonoquímica utilizada como método de síntesis de materiales inicio con los primeros estudios atribuidos a Suslick en el año de 1992 [37]. Se fundamenta en la cavitación acústica, creando reacciones químicas debido a la propagación de ondas ultrasónicas en un medio acuoso, provocando un rompimiento de enlaces causados por las ondas acústicas. Con este método se suple algunas síntesis de métodos tradicionales, puesto que los tiempos de reacción y consumo de energía se ven significativamente reducidos, permitiendo la aplicación en métodos de química

verde. La sonoquímica representa una vía alterna a los métodos de síntesis, pues permite controlar el tamaño de partícula de orden nanométrico (4-10 nm), con áreas de superficie específica mayores a las obtenidas respecto con otros métodos de síntesis [38].

La formación de nanopartículas se da a través de dos procesos fundamentales; nucleación y crecimiento, en la Figura 5. El proceso de formación de nanopartículas mediante sonoquímica, se genera a través de una sobresaturación de la concentración de precursores en solución, inducido por la descomposición de esta especie reactiva, produciendo la formación de núcleos para dar lugar al crecimiento de la nueva fase, mediante una adición por difusión de monómeros o por maduración de los mismos [39].

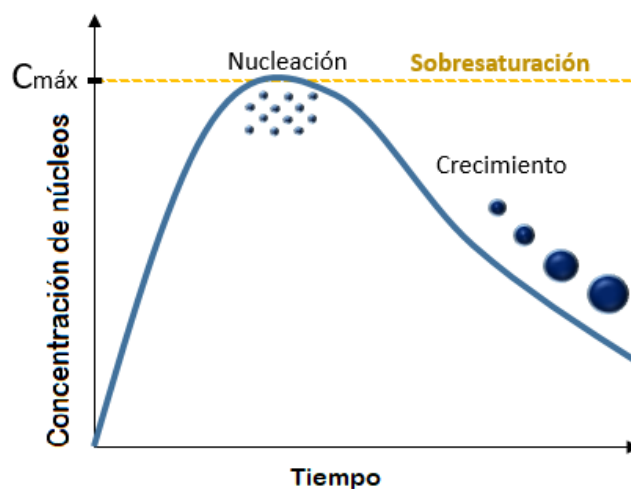


Figura 5. Mecanismo de formación de nanopartículas.

El rango de frecuencia de ultrasonido utilizado en métodos de síntesis sonoquímicos está entre 20 kHz-10MHz, dicha frecuencia es transmitida en vibraciones por un transductor piezoeléctrico. La radiación ultrasónica transmitida en forma de ondas se propaga en el medio líquido, mediante una compresión y expansión de ondas de forma periódica, generando cavidades que producen la formación de microburbujas. Posteriormente la burbuja sigue un crecimiento conforme pasa el tiempo, hasta alcanzar un punto crítico, una medida inestable que provoca la implosión de la burbuja. Este fenómeno genera altas temperaturas y presiones (de más de 1000-10000 K y 500-1500 atm); instantáneamente, el líquido que lo rodea enfría rápidamente el medio, desapareciendo en menos de 1 μ s. De esta manera se generan, los rompimientos de enlaces, formando núcleos de crecimiento para la formación de nanopartículas [37-40].

1.4. Fotocatálisis con TiO_2

Se sabe que el TiO_2 es un semiconductor ampliamente utilizado como fotocatalizador debido a sus propiedades de oxidación-reducción (redox). Por otro lado, se ha comprobado que la mezcla de fases en nanocristales de TiO_2 , como son anatasa y rutilo, generan mayor eficiencia fotocatalítica. Debido a las características que presentan las mezclas de fases en los catalizadores a base de TiO_2 , investigadores se han dedicado por varios años en el diseño de catalizadores bifásicos [31,41]. Así como existen trabajos en los que se estudia a la fase rutilo/anatasa, también los hay entre anatasa/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ [36,42], en ellos se ha demostrado que este sistema presenta una mejor eficiencia que la degussa P25 (79% anatasa/21% rutilo). A pesar de ello, existen pocos trabajos en los que se estudia a la fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ [20].

En la Figura 6, se muestra una comparación de algunos semiconductores de acuerdo a la posición de la banda de valencia y banda de conducción. También se presenta, los potenciales redox $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ pueden oxidarla [21].

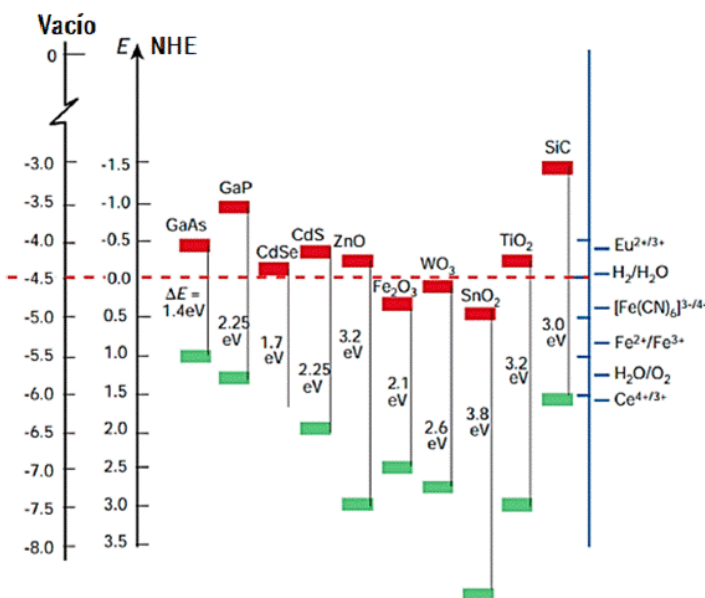


Figura 6. Comparación de bandas de energía para diferentes semiconductores, en contacto con un electrolito acuoso a pH 1 con respecto al NHE y el nivel de vacío como referencia (lado izquierdo), así como, los potenciales redox (lado derecho) [43].

Un esquema del proceso de fotocatalisis se muestra en la Figura 7, el proceso comienza cuando el catalizador es radiado con fotones con energía igual o mayor a la del ancho de banda del semiconductor. Estos fotones excitan a los electrones que se encuentran en la banda de valencia y se desprenden de ésta dirigiéndose a la banda de conducción. Mientras tanto, el hueco generado por la separación del electrón, de la banda de valencia, se mueve en dirección opuesta por la influencia de un campo electromagnético.

Las cargas fotogeneradas migran a la superficie del catalizador reaccionando con las moléculas adsorbidas o próximas, sin embargo, también puede coexistir la recombinación de carga, con lo que se disminuye la eficiencia del catalizador.

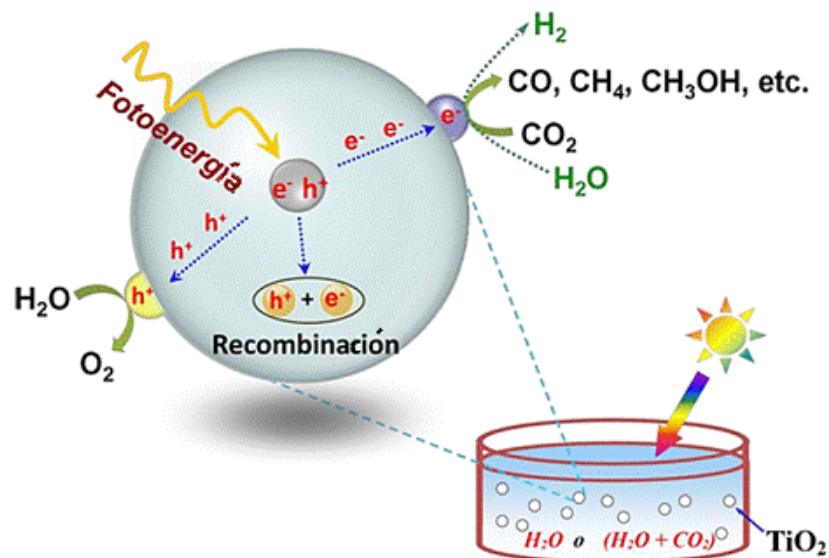
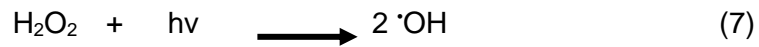
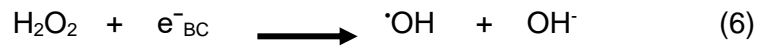
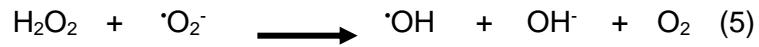
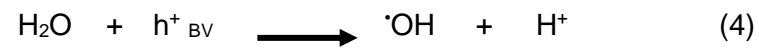
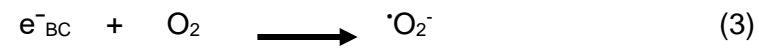
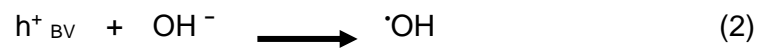
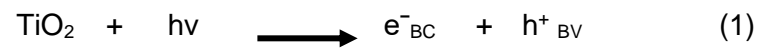


Figura 7. Esquema del mecanismo fotocatalítico del TiO_2 [21].

Los huecos (h^+) migran en la banda de valencia reaccionando con las especies dadoras de electrones, como lo son las moléculas de agua e hidroxilos OH para producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que son agentes oxidantes de materia orgánica. Por otro lado, los electrones (e^-) que migran a la banda de conducción del catalizador reaccionan con las especies aceptoras de electrones como el O_2 , para formar radicales superóxidos ($\cdot\text{O}_2$). Los radicales $\cdot\text{OH}$ también se pueden generar con $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{O}_2$ y por fotólisis, las siguientes reacciones resumen el proceso de activación del TiO_2 para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ [44-46]:



CAPÍTULO II PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

2.1. Justificación

El control de la estructura, la morfología y la orientación cristalográfica de los materiales, es el nuevo reto en la ciencia de los materiales, especialmente para la obtención de catalizadores con mayor eficiencia. El TiO_2 es un semiconductor que ha mostrado excelentes propiedades fotocatalíticas, sin embargo, en los últimos años se ha trabajado en la modificación bifásica de su estructura, permitiendo que su eficiencia y selectividad sea mayor comparada con los monofásicos. De esta manera, se espera que el control de los límites de grano en zonas bifásicas de $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$ a nivel nanométrico reducirá la recombinación del par $e^- \cdot h^+$ fotogenerado durante el proceso de fotocatalisis. Adicionalmente, la contaminación en aguas por colorantes textiles tipo azo ocasiona una problemática grave, ya que, la degradación de este tipo de contaminantes no se realiza de forma natural, ni mediante métodos convencionales de purificación (filtración, coagulación, decantación o procesos biológicos), por lo que causan un daño sumamente grave en los ecosistemas acuáticos y terrestres. Por esta razón es que se usa a la fotocatalisis como un medio de tratamiento.

En resumen, el estudio de catalizadores a base de $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$ contribuirá a establecer las condiciones óptimas de síntesis para controlar la formación de cristales bifásicos e incrementar la eficiencia de este catalizador para eliminar sustancias recalcitrantes como los colorantes azo.

2.2. Hipótesis

Mediante tratamiento hidrotérmico de la fase anatasa se promoverá la formación de cristales bifásicos anatasa/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ de orden nanométrico con coherencia estructural, lo que reducirá la recombinación del par $e^- \cdot h^+$ fotogenerado durante el proceso de fotocatalisis.

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivo General

Obtener cristales bifásicos TiO₂(B)/anatasa para su aplicación en fotocatalisis heterogénea.

2.3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar estructural, textural y optoelectrónicamente los materiales obtenidos de síntesis.
- Evaluar fotocatalíticamente a los materiales obtenidos de síntesis para la degradación de compuestos recalcitrantes tipo azo.
- Correlacionar los resultados de la caracterización con la eficiencia fotocatalítica.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. Desarrollo experimental

3.1.1. Método de Síntesis Sonoquímico

Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron de acuerdo al siguiente procedimiento: se mezclaron 30 mL de $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ (i-PrTi, Aldrich) como fuente de titanio con una mezcla de acetona (30 mL, grado reactivo) y metanol (30 mL, grado reactivo), consecutivamente la mezcla se agitó durante 15 min a temperatura ambiente para formar una suspensión homogénea. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se expuso a ondas de ultrasonido (US) a una frecuencia de 20 KHz durante 55 minutos. Concluido el tiempo de reacción en US, la mezcla obtenida fue secada a 80°C en una parrilla magnética en agitación constante hasta completar su secado [47].

3.1.2. Tratamiento Hidrotérmico

Una vez obtenida la muestra de síntesis en forma de polvos, se pesa 1g de catalizador y se mezcla con una solución de NaOH a diferentes concentraciones molares (1, 4, 6, 8 y 10 M), se vierten en autoclaves revestidos de teflón y son colocados en una estufa a 110°C durante 24 horas. Al término de tratamiento hidrotérmico, el producto final es centrifugado. La muestra resultante se lavó repetidamente con agua destilada y posteriormente con etanol, 5 veces para cada muestra y siguiendo el mismo procedimiento. El producto obtenido fue secado a 60°C en una parrilla manteniendo agitación continua, hasta obtener un producto seco.

En la Tabla 3 se presenta el acrónimo de cada muestra sintetizada que se utilizará para describir cada uno de los métodos de caracterización y evaluación de materiales.

Tabla 3. Resumen de muestras y sus acrónimos de identificación.

Acrónimo	$\text{TiO}_2\text{-SQ}$	$\text{TiO}_2\text{-1M}$	$\text{TiO}_2\text{-4M}$	$\text{TiO}_2\text{-6M}$	$\text{TiO}_2\text{-8M}$	$\text{TiO}_2\text{-10M}$
Descripción	Muestra de síntesis sometida a síntesis sonoquímica.	Muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico a una concentración de X mol/L de NaOH, donde, X= 1, 4, 6, 8 y 10 M.				

3.2. Técnicas de Caracterización

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de rayos X aporta información sobre el tamaño de los cristales, las fases presentes en las estructuras cristalinas y la porción de fase cristalina presente en el material, todo esto a partir del ordenamiento de los átomos. Cuando una onda electromagnética de rayos X (longitud de onda del orden de 1 Å) incide en un arreglo de átomos, a partir de una interferencia constructiva, esta difracta en los planos atómicos que componen el material cristalino. La ecuación que relaciona el proceso de difracción en sistemas cristalinos es la ley de Bragg (Ec.1) [48]:

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde d es la separación de planos (distancia interplanar), λ es la longitud de onda de los rayos X, n es un número entero y θ es la mitad del ángulo de difracción. De esta manera se proporcionan diferentes patrones de picos de difracción de rayos X, siendo de gran importancia para la caracterización de materiales. El análisis estructural de las muestras sintetizadas se realizó con un difractómetro de rayos-X, Bruker D8 Focus, con una radiación monocromática de Cu K α ($\lambda = 1.5406$ Å) con 35 kV y 25 mA, el barrido se realizó de 5° a 80° con un paso de 0.20°. A partir de los patrones de difracción de rayos X en polvos, se identificaron las fases cristalinas presentes en los materiales y se calculó el tamaño de cristal empleando la ecuación de Debye-Sherrer (Ec. 2) [48].

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \text{ Cos } \theta} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde, D es el diámetro promedio del cristal, K es el factor de forma del cristal (0.9), λ es la longitud de onda característica de la lámpara de Cu ($\lambda = 1.5406$ Å), θ es el ángulo de difracción de Bragg y β es el ancho a la mitad de la altura máxima del pico, también denotado como FWHM (del inglés: Full Width at Half Maximum). La ecuación de Spurr and Myers [31], fue utilizada para estimar el contenido de las fases presentes en el material (%w), calculando la intensidad relativa del plano (200) ($2\theta=48.05$) para la fase anatasa y (002) ($2\theta=28.61^\circ$) para la fase TiO₂-(B).

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El análisis de microscopia electrónica de barrido permite dar un análisis detallado de las morfologías y las superficies que conforman al material, a partir de un haz de electrones de un filamento incandescente que son acelerados por un alto voltaje y enfocados hacia la muestra. Estos

electrones son dirigidos dentro de una columna a alto vacío para prevenir la dispersión del haz, la columna contiene lentes electromagnéticas (condensadoras y objetivo) donde el haz da un barrido en la zona de la muestra, los electrones que golpean la muestra presentan diferentes señales en electrones y otras radiaciones que son recolectadas por detectores apropiados para cada señal [49,50]. Las imágenes MEB se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, FEI-Nova 200 Nanolab) operado a 10 kV. A partir de las micrografías se llevó a cabo un estudio sobre las morfologías obtenidas para cada material, de ésta manera se correlacionan los resultados obtenidos con la estructura y formación de cada uno de ellos.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) utiliza los electrones transmitidos que son acelerados por alto voltaje, viajando en ultra alto vacío (10^{-5} Pa) dentro de la columna del microscopio, permitiendo una mejor trayectoria, la longitud de onda del haz de electrones es extremadamente corta ($\lambda \sim 0.02 \text{ \AA}$), que al interactuar con la muestra logran atravesarla por su delgado espesor (no mayor a 100 nm), los electrones transmitidos, generan información por la interacción de la muestra con el haz de electrones, lo que permite analizar, la estructura cristalina, las distancias interplanares, la morfología, los defectos y los tamaños de cristal [49]. Para el análisis se operó a un voltaje de trabajo de 300 kV en un Titan FEI, ($C_s = 1.2 \text{ nm}$), para la deposición de las muestras se utilizaron rejillas de 300 mallas con soporte de carbón, las micrografías obtenidas se analizaron a detalle.

3.2.4. Espectroscopía UV-Vis

Para el análisis de las muestras $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$ se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary I, en un rango de 190-900 nm, en modo absorbancia (Abs). Para determinar la brecha energética en los materiales sólidos, se utilizaron los valores de $F(R)$ a partir de la función de Kubelka Munk (Ec.3):

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde, α es el coeficiente de absorción, S es el coeficiente de dispersión, R_∞ es la relación $R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ y R es el valor de reflectancia.

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{ó} \quad (ah\nu)^{\frac{1}{n}} = \text{Cte} (h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 4})$$

El coeficiente de absorción está relacionado con el valor de la brecha energética, tal como se describe la relación de Tauc (Ec. 4), donde, h es la constante de Planck, ν la frecuencia de vibración, Cte es una constante de proporcionalidad y E_g es el valor de la brecha energética. El valor de n denota la naturaleza de la transición, para una transición directa permitida $n=1/2$ e indirecta permitida $n=2$ [51,52].

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} = Cte (h\nu - E_g) \quad (Ec. 5)$$

Si el coeficiente de dispersión es constante a cualquier longitud de onda, resulta que el coeficiente de absorción queda expresado en términos de la $F(R)$ (Ec. 5).

3.2.5. Espectroscopía Infrarrojo

Esta técnica se basa en excitar con un espectro electromagnético en la región infrarroja (entre 4000 a 670 cm^{-1} , rango común de número de onda) a los modos de vibración de los enlaces entre átomos que componen al material, cada uno de los enlaces absorbe radiación con diferentes longitudes de onda, produciendo cambios energéticos vibracionales característicos, obteniendo información sobre las moléculas que conforman al material. Los espectros FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, en un intervalo de 400-4000 cm^{-1} . La técnica es utilizada para el análisis de las composiciones químicas de los materiales y la identificación de los grupos funcionales a partir de las frecuencias vibracionales específicas de los materiales preparados.

3.2.6. Fisisorción de Nitrógeno

Este estudio permite obtener información sobre el área superficial específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución, el cálculo se basa en el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), (Ec. 6):

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{Vm C} + \frac{C - 1}{Vm C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (Ec. 6)$$

Donde, V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, Vm es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de

adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie específica (S) de la muestra (Ec. 7):

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde, A es el número de Avogadro ($1 \text{ mol} = 6,022045 \times 10^{23}$ partículas), M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2) [53].

3.2.7. Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia se basa en irradiar al material, provocando una absorción y a su vez una excitación de los átomos, esto es, de un estado fundamental de menor energía a uno excitado de mayor energía y entonces existe una relajación de los electrones que se encuentran ocupando el nivel de energía más alto regresando a su estado fundamental, produciendo una emisión de radiación llamado proceso de fotoluminiscencia. Para estudiar las propiedades ópticas de las muestras sintetizadas, se realizó espectroscopía de fotoluminiscencia con una longitud de onda de excitación a 365 nm en un intervalo de emisión de 450-550 nm, en un equipo Perkin Elmer. Esta técnica se empleó para determinar las propiedades fotoquímicas de los materiales sintetizados a base de TiO_2 , permitiendo obtener información sobre la recombinación de cargas fotogeneradas (e^-/h^+) en materiales semiconductores, prediciendo el desempeño del material en procesos fotocatalíticos.

3.2.8. Voltamperometría cíclica

Es una técnica que emplea un barrido de potencial eléctrico vs corriente proporcionando información sobre el trabajo realizado por un catalizador en una reacción química de electrolisis, demostrando la actividad catalítica de un catalizador, la estabilidad que presenta el material, analizando la variación de la corriente respecto al cambio de potencial de un valor inicial (Potencial inicial E_0) a un sentido anódico (Potencial anódico E_a) y otro catódico (Potencial catódico E_c) correspondiente a los ciclos de barrido. Para esta caracterización se prepararon tintas con la siguiente mezcla: polvo de grafito (3 mg), polvo de TiO_2 (3 mg), nafion (25 μL), agua ultrapura (150 μL) y etanol (150 μL), la mezcla se sónico durante 45 min para homogenizar. Se depositó 15 μL de la tinta en un electrodo de carbón vítreo (área de 0.076 cm^2) el cual fue secado a 60°C para obtener el electrodo de trabajo. La técnica de voltamperometría cíclica se realizó en un potenciostato-

galvanostato SP-300, y una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando una solución de H_2SO_4 a 0.5 M, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un contraelectrodo a base de una barra de grafito. Las mediciones se realizaron utilizando (20 ciclos) a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un intervalo de potencial de -0.3V a 1.2 V.

3.3. Evaluación Fotocatalítica de los materiales $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$ y el $\text{TiO}_2\text{-SQ}$

Las pruebas fotocatalíticas fueron evaluadas con cada uno de los materiales elaborados a base de TiO_2 , en un medio ácido de pH 3 del colorante RV-5 (Reactive Violet 5) a una concentración de 30 mg/L en un volumen de 500 mL, añadiendo 2 mL de H_2O_2 y 100 mg del catalizador sintetizado. Se empleó una lámpara de luz negra de 20 W con emisión de 365–405 nm y una agitación constante de 850 rpm. Los materiales obtenidos son evaluados fotocatalíticamente en la degradación del colorante RV-5, para ello se presenta la curva de calibración empleada para el estudio cinético de cada material, en la Figura 8 se observan los espectros de absorbancia del colorante RV-5 a concentraciones conocidas (5-50 mg/L), en la Figura 9 se muestra la curva de calibración resultante del espectro medido a 558 nm como longitud característica del colorante y en la Figura 10 se representa el esquema del equipo necesario para las evaluaciones fotocatalíticas.

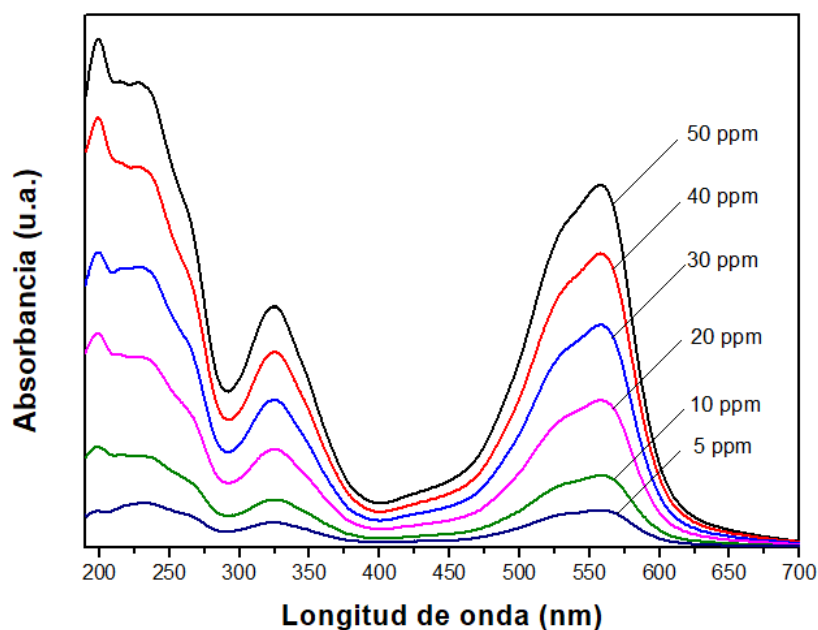


Figura 8. Espectros de absorción del colorante Reactive Violet 5.

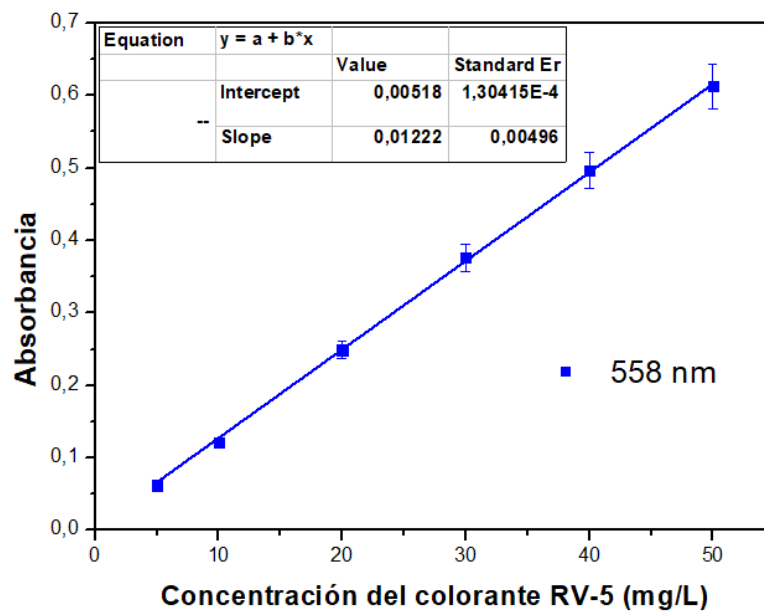


Figura 9. Curva de calibración del colorante RV-5 en longitud de onda características del colorante a 558 nm.

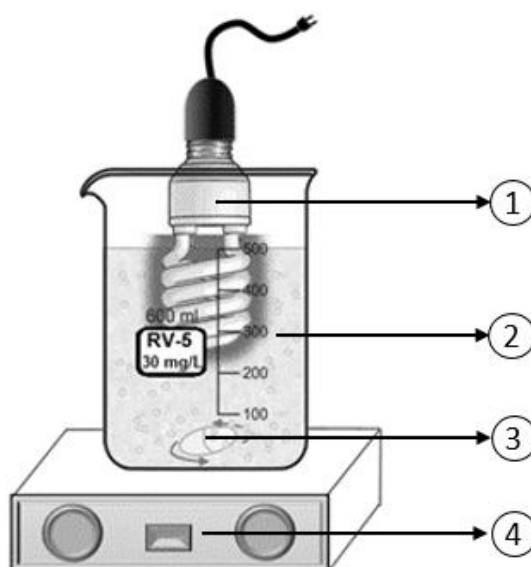


Figura 10. Esquema del equipo utilizado para la degradación del colorante RV-5, 1.Fuente de radiación, 2.Mezcla del colorante y catalizador, 3.Agitador magnético y 4.Parrilla de agitación.

CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización estructural, textural y de composición para la muestra de síntesis sonoquímica

4.1.1. Difracción de rayos X (DRX) de TiO_2 -SQ

En la Figura 11 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra TiO_2 -SQ. El análisis de DRX muestra un ensanchamiento y asimetría de las reflexiones con baja intensidad, característico de un material policristalino de orden nanométrico. Adicionalmente, el ruido de fondo del espectro es asociado al tamaño de cristal y microtensiones en la red cristalina del material de síntesis. El difractograma experimental de DRX fue comparado con la carta cristalográfica No. JCPDF 21-1272 correspondiente a la fase anatasa de TiO_2 . Las líneas discontinuas corresponden a una posición $2\theta = 25.28^\circ$, 48.05° y 62.69° , que son las reflexiones asociadas a los planos (101), (200) y (204) que confirman la formación de la fase anatasa [54].

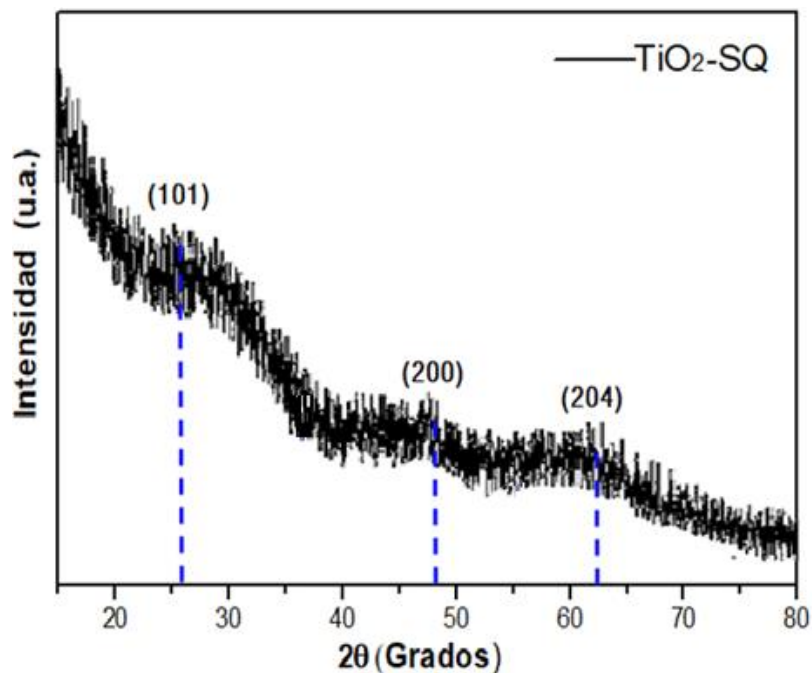


Figura 11. Difractograma de rayos X de la muestra TiO_2 -SQ, las reflexiones se indexan a la carta cristalográfica No. JCPDF 21-1272 de la estructura anatasa.

El análisis del espectro de DRX muestra un desplazamiento de los picos de difracción a mayores valores de la posición 2θ , para las reflexiones identificadas. Asimismo, el tamaño promedio de

crystal fue de 4 nm, de acuerdo a la fórmula empleada de Debye-Sherrer. Por otro lado, se debe considerar que cuando el tamaño del cristal es menor a 100 nm, existe un incremento en el ancho medio de las reflexiones, generado por el tamaño de cristal, las microtensiones y defectos que puedan producir imperfecciones en los cristales, por ejemplo, las dislocaciones, límites de grano y fallas de apilamiento, provocando también un desplazamiento de la posición 2θ , como se mencionó anteriormente.

Por lo que un análisis más detallado, mediante microscopía electrónica, es necesario para elucidar el tipo de defectos presentes en la muestra TiO_2 -SQ.

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de TiO_2 -SQ

Para comprobar lo mencionado, se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 12 muestra una imagen de MEB correspondiente a la muestra de síntesis. Es evidente que la radiación de ultrasonido produce colisiones entre partículas y la formación de “cuellos” y límites de grano, indicados con flechas. Esta morfología, producto de la cavitación acústica, es de gran interés ya que, los límites de grano son las zonas que controlan los mecanismos de transformación de fase, que minimizan la energía superficial por difusión de transporte de masa [37,54]. Por lo tanto, el proceso de preparación de TiO_2 por sonoquímica no genera cristales de gran tamaño, correlacionado con lo visto en DRX.

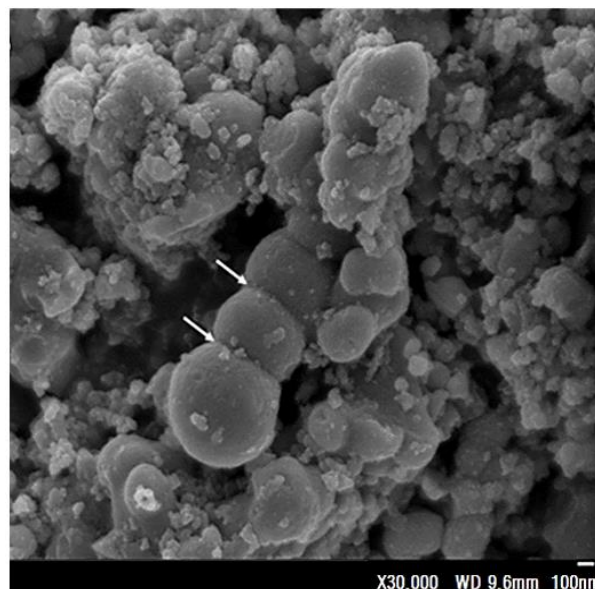


Figura 12. Micrografía de MEB mostrando los efectos de la cavitación acústica, marcado con flechas.

4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) de $\text{TiO}_2\text{-SQ}$

En la Figura 13 a)-d), se observan las micrográficas obtenidas por METAR para la muestra de síntesis $\text{TiO}_2\text{-SQ}$, el análisis a nivel atómico proporciona información sobre el tamaño de cristal y la estructura cristalina presente.

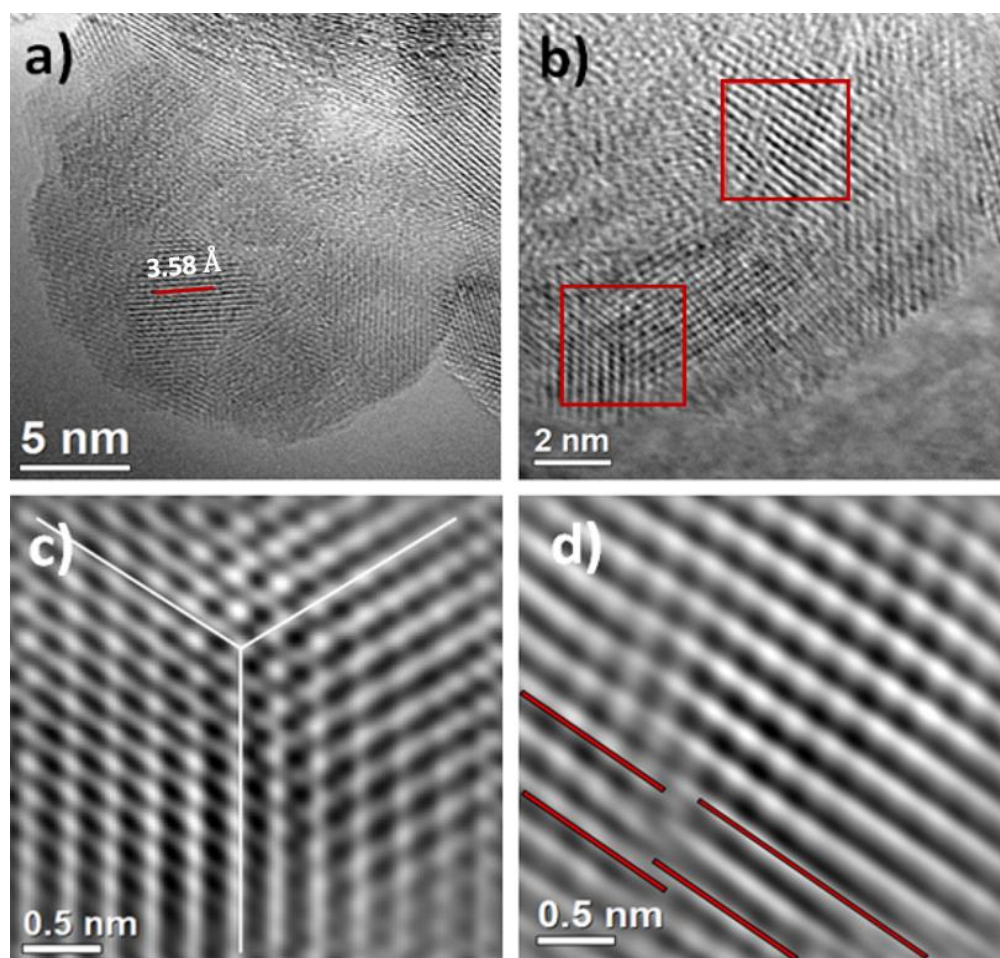


Figura 13. Micrográficas METAR correspondientes a la muestra de síntesis sonoquímica $\text{TiO}_2\text{-SQ}$.

Como se observa en la Figura 13 a), se trata de un material policristalino, con crecimiento de cristalitas en diferentes orientaciones cristalográficas, además de presentar una alta densidad de defectos estructurales. El tamaño promedio del cristal mantiene un valor de 5.2 ± 1.5 nm, así mismo se confirmó la presencia de la fase anatasa con la identificación del plano (101) mediante la medición de la distancia interplanar $d=3.58$ Å empleando la carta cristalográfica No. JCPDF 21-1272. En la Figura 13 b) es posible observar en los recuadros rojos, la existencia de los defectos

estructurales tales como límites de grano y dislocaciones, así mismo, se hace mayor enfoque a estos defectos en la Figura 13 c) y d), respectivamente, donde se observa la coexistencia de fases separadas por la formación de interfases que crecen a expensas una de otra. Este crecimiento es debido a la necesidad de minimizar la energía en el sistema. Por lo que, se puede establecer que la relación entre el tamaño de cristal y la presión interna que es ejercida por la tensión superficial sobre materiales nanoestructurados generan un campo de esfuerzos, que inducen a la deformación de la red, efecto que se ve reflejado en el difractograma de DRX de la muestra TiO₂-SQ en relación al ensanchamiento, asimetría de las reflexiones y el ruido presente.

4.1.4. Fisisorción de Nitrógeno (N₂) de TiO₂-SQ

La muestra de síntesis sonoquímica fue analizada mediante fisisorción de N₂, en donde se presenta una isoterma que corresponde a un material mesoporoso, dicha isoterma pertenece al tipo IV según lo descrito por la IUPAC (del inglés International Union of Pure and Applied Chemistry), como se puede observar en la Figura 14.

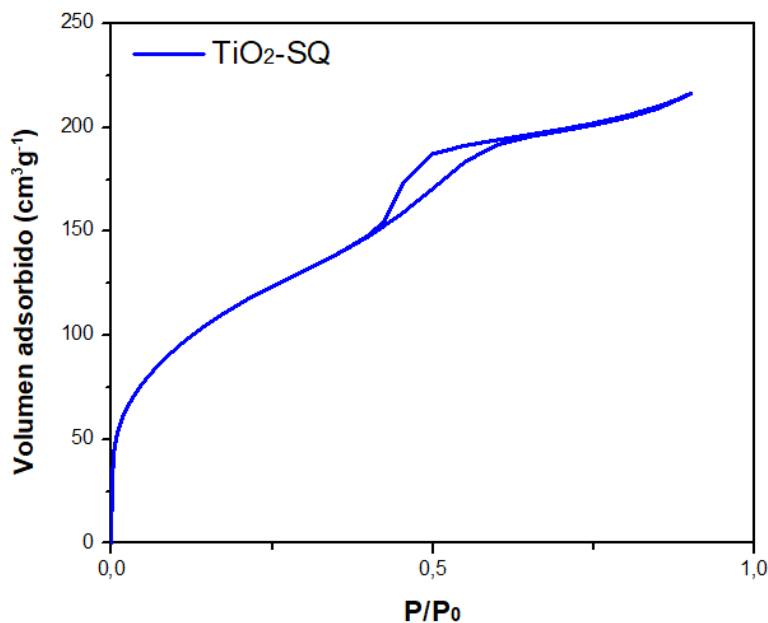


Figura 14. *Isoterma de adsorción-desorción de N₂, de la muestra de síntesis.*

El valor obtenido de área superficial específica para la muestra de síntesis es de 423 m²g⁻¹, demostrando que mediante este método de síntesis sonoquímica se está obteniendo nanopartículas policristalinas con gran área superficial específica, producto de los defectos estructurales presentes en el material, tal como se demostró con el análisis estructural.

4.1.5. Análisis de FTIR de TiO_2 -SQ

El espectro obtenido por espectroscopía infrarroja de la muestra TiO_2 -SQ se puede observar en la Figura 15 la cual se analiza en un intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Se observa una banda ancha alrededor de 3235 cm^{-1} que es asignada a grupos hidroxilo o a H_2O , que corresponden al modo de estiramiento del enlace O-H, atribuido a la humedad presente en el catalizador. Al igual, se muestran vibraciones de Ti-O-H en el punto de 1633 cm^{-1} debido al agua adsorbida en la superficie o porosidad [55].

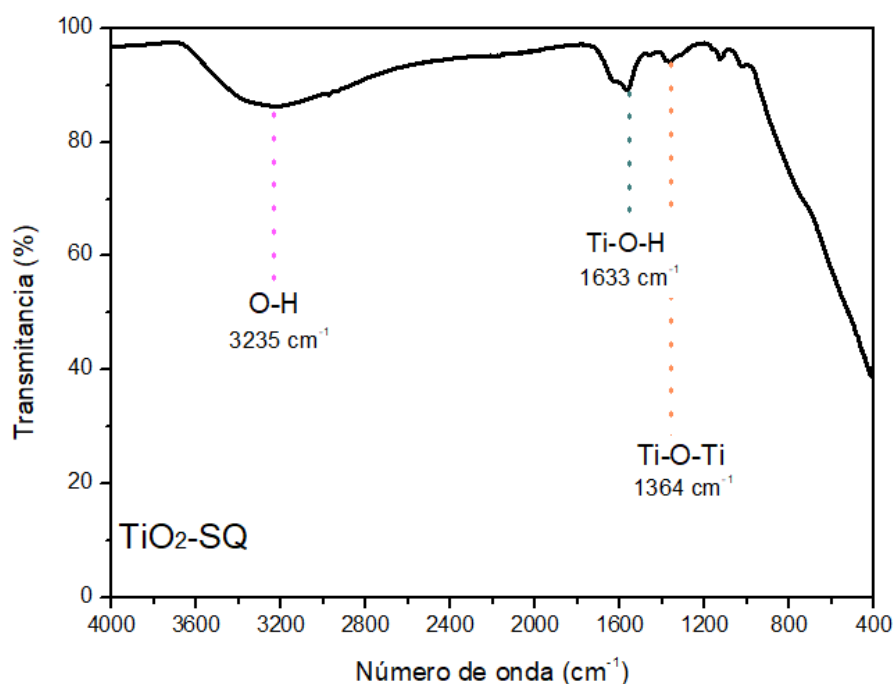


Figura 15. Espectro FTIR de la muestra de síntesis sonoquímica, TiO_2 -SQ.

Las vibraciones alrededor de 1364 cm^{-1} son atribuidas a bandas de enlace de Ti-O-Ti mientras que las bandas menores a 1000 cm^{-1} de baja intensidad se atribuyen a vibraciones Ti-O, estas bandas tienden a desplazarse cuando el material presenta defectos en su estructura [56]. El análisis del espectro infrarrojo de TiO_2 -SQ confirma la presencia del compuesto. El espectro FTIR es característico de estos materiales y corresponde con los descritos en la literatura.

4.2. Caracterización optoelectrónica de la muestra de síntesis sonoquímica

4.2.1. Espectroscopía de UV-Vis de TiO_2 -SQ

La espectroscopia de absorción UV-Vis es una técnica que permite caracterizar las propiedades ópticas de materiales semiconductores. En la Figura 16, se presenta el espectro de absorción de la muestra de síntesis TiO_2 -SQ.

A partir de una extrapolación de la parte recta del espectro se determinó un máximo de la banda de absorción en una longitud de onda de 379 nm, valor mayor al reportado para el TiO_2 el cual se registra en 365 nm, sin embargo este valor dado se reporta para materiales en bulto. Este corrimiento hacia el azul de mayor energía se atribuye a la disminución del tamaño de cristal (4 nm) y por tanto a efectos de tamaño [54].

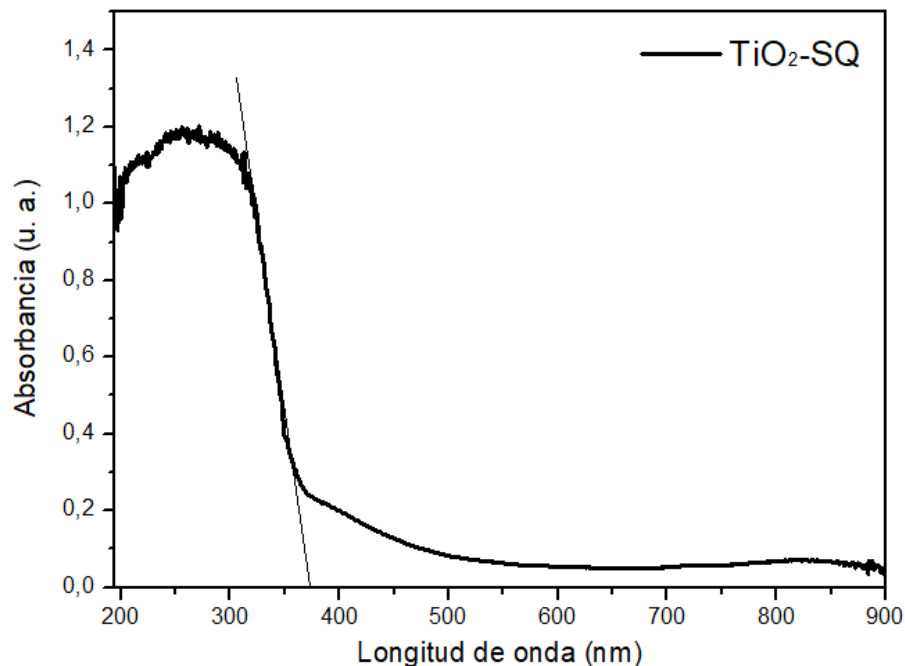


Figura 16. Espectro UV-Vis de absorción para la muestra TiO_2 -SQ.

Así mismo la técnica de UV-Vis en polvos, permite estimar la banda de energía prohibida en un semiconductor. A través de la función de Kubelka Munk $F(R)$ se puede obtener el gráfico que corresponde a la Figura 17, para una transición directa $((F(R)hv)^2$ vs. hv), respectivamente. De este modo se extrapola la línea con pendiente hasta llegar al eje "x" y se determina el valor correspondiente a la banda de energía prohibida.

Del valor obtenido en la brecha energética para una transición directa de 3.42 eV, observamos que es mayor al reportado en literatura (3.2 eV) sin embargo este valor es obtenido para el TiO₂ con tamaños de 30 nm, por lo tanto debido a la disminución del tamaño la energía asociada al fotón deberá ser mayor para excitar al electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo tanto, el aumento en el valor de la brecha energética va correspondido al tamaño de cristal que el material presenta [58].

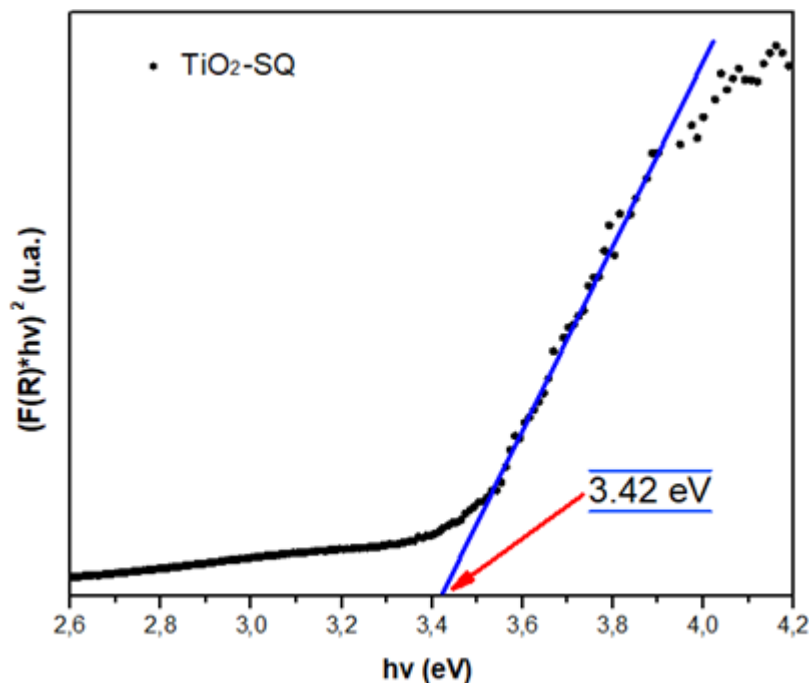


Figura 17. $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$ (eV), correspondiente a una transición directa de TiO₂-SQ.

4.2.2. Fotoluminiscencia de TiO₂-SQ

El espectro de emisión fotoluminiscente se puede observar en la Figura 18, en un intervalo de 440-540 nm. Su análisis comprende el comportamiento de la recombinación de las cargas fotogeneradas (e^-/h^+) ante una excitación en el material. La longitud de onda de excitación fue de 365 nm, asociada a la región UV.

El espectro presenta tres bandas de emisión en la región visible, ubicadas a una longitud de onda de 485 nm, 495 nm y 520 nm. Como se observa, la primera banda de emisión a 485 nm se atribuye a la recombinación de excitones libres. Así mismo, las dos bandas de emisión que se observan a 495 nm y 520nm, se atribuye a estados de energía intermedios debido a transiciones por los

defectos presentes en la estructura, que como ya se mencionó la muestra $\text{TiO}_2\text{-SQ}$, presenta una gran densidad de defectos [59].

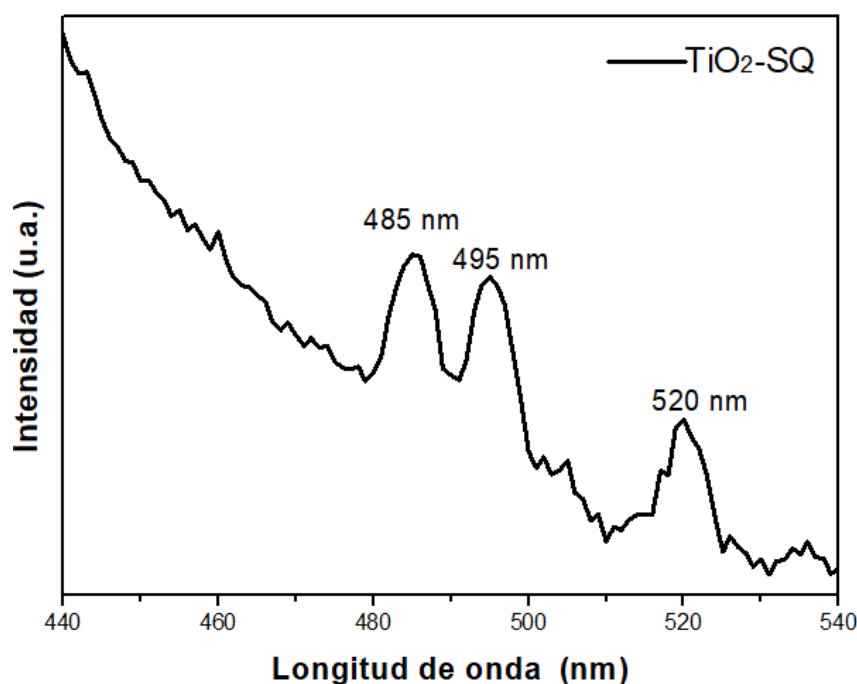


Figura 18. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra $\text{TiO}_2\text{-SQ}$.

4.2.3. Voltamperometría cíclica (VC) de $\text{TiO}_2\text{-SQ}$

En la Figura 19 se muestra la respuesta de la corriente para el $\text{TiO}_2\text{-SQ}$, cuando se somete a un potencial de excitación. La electroactividad del material depende mucho de la técnica de síntesis, el tamaño del cristal y el área superficial específica [60]. Por lo tanto, al tratarse de nanocristales, observamos que a pesar de un orden de tamaño muy bajo (4 nm) el material se muestra estable, mostrando un proceso de oxidación-reducción. Al igual, se observa un proceso catódico al barrer a potenciales más negativos que comienza en -0.3 V , correspondiente a la reacción de evolución de hidrógeno, en donde se obtiene un potencial máximo en -0.54 V con una densidad de corriente de $0.37\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. También es posible observar en la rama catódica una señal que puede ser atribuida a la oxidación de hidrógeno.

El Voltamperograma muestra que a pesar de la disminución en su tamaño de cristal (4 nm) en el material, éste es capaz de mostrar una estabilidad ante procesos de oxidación-reducción, inhibiendo el proceso de transferencia de electrones [54].

En la tabla 4, se presentan las propiedades características del material TiO₂-SQ,

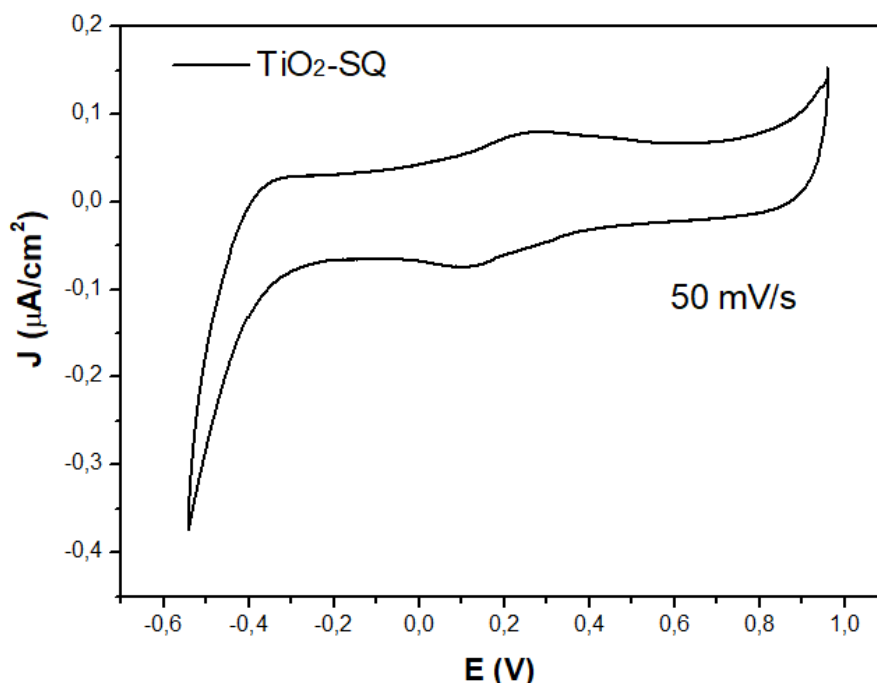


Figura 19. Voltamperograma cíclico de la muestra de síntesis sonoquímica. Velocidad de barrido 50 mV/s, electrolito H₂SO₄ a 0.5 M, electrodo de referencia Ag/AgCl, intervalo de potencial de -0.3 a 1.2 V.

Tabla 4. Resultados de las propiedades obtenidas para la muestra de síntesis sonoquímica.

Fase cristalina	Tamaño de cristal (nm)	Área BET (m ² g ⁻¹)	Brecha energética (eV)	J (μA·cm ⁻²)
Anatasa	4 nm	423	3.42	0.37

4.3. Caracterización estructural, textural y de composición de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico

4.3.1. Difracción de rayos X (DRX) de muestras de TiO₂ tratadas

Una vez realizados los tratamientos hidrotérmico es a la muestra TiO₂-SQ, se procede al análisis a través de DRX. En la Figura 20 se observan los difractogramas de rayos X, correspondientes a las muestras tratadas.

El difractograma para la muestra tratada a 1 M (1 mol/L de NaOH), presenta una reflexión de baja intensidad a $2\theta = 8.65^\circ$, esta reflexión se sigue mostrando hasta el material tratado a 10 M (10 mol/L de NaOH) en una posición $2\theta = 10.52^\circ$. Dicha reflexión corresponde a la estructura cristalina ortorrómbica del $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ver modelo de estructura en el apartado de anexos Figura A-1) de acuerdo a la carta de datos cristalográficos No. JCPDF 47-0124. Este producto de cristalización se puede atribuir por los intercambios iónicos del H^+ en la solución alcalina, estas estructuras de capas bidimensionales presentan mayor estabilidad por la unión de hidrógeno entre capas, así mismo, han demostrado tener una capacidad de adsorción, intercambio iónico y catálisis muy favorables [61].

Por otro lado, se asocia la fase anatasa y fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ correspondiente a los planos (101), (002), (004) y (200) como se muestra en el difractograma, identificados de acuerdo a las cartas cristalográficas No. JCPDF 21-1272 y JCPDF 46-1237. Es importante observar que las reflexiones dadas en el plano (200) de la fase anatasa, desde la posición $2\theta = 48.11^\circ$ para la muestra TiO_2 -1M hasta la posición $2\theta = 48.76^\circ$ para la muestra TiO_2 -10M presentan un ligero desplazamiento atribuido a las microtensiones a la que la red cristalina está sometida. Así mismo, se observa que dichas reflexiones que se atribuye al plano (200), se mantienen casi inalterables en cuanto a intensidad y asimetría, lo que indica la posibilidad de que este plano haya alcanzado su estabilidad termodinámica a partir de un tamaño crítico de cristal de 7.5 nm. En la Tabla 5 se muestra el tamaño promedio de cristal, calculado a partir de la ecuación de Debye-Sherrer, en los datos se presenta la posición 2θ correspondiente.

De igual manera en el difractograma de la Figura 20 es posible observar que los planos (101) de la fase anatasa y (002) de la fase $\text{TiO}_2(\text{B})$ presentan cambios estructurales significantes, siendo estos, los responsables de mantener la estabilidad de un sistema tetragonal y uno monoclinico. Estos planos presentan una disolución y recristalización continua, sin embargo, al observar la reflexión de mayor simetría en la muestra TiO_2 -10M, se podría decir que estos planos alcanzan su estabilidad termodinámica en un tamaño promedio de cristal de 12.7 nm. Este fenómeno indica, que para la coexistencia de dos fases metaestables anatasa/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ se requiere de un tamaño de cristal crítico para alcanzar un equilibrio termodinámico entre las dos fases. Cabe señalar que este dato no se encontró reportado en la literatura.

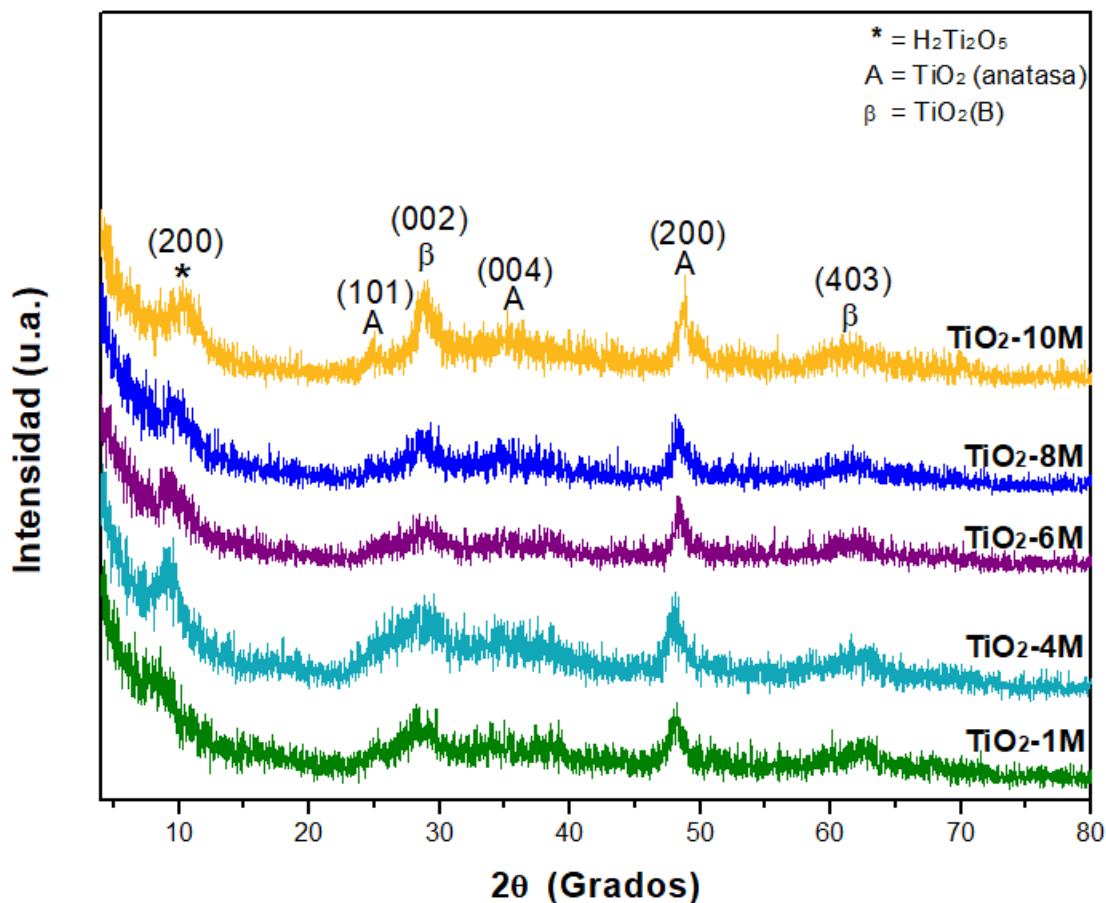


Figura 20. Difractograma de R-X de las muestras tratadas, las reflexiones se indexan a la carta cristalográfica No. JCPDF 21-1272 de la anatasa, No. JCPDF 47-0124 de $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ y la No. JCPDF 46-1237 del $TiO_2(B)$.

Es importante mencionar que los defectos estructurales provocados por la reducción del tamaño en las partículas implican desplazamientos en las posiciones de las reflexiones, esto debido a las microtensiones presentes en las estructuras de los materiales. A partir de la ecuación de Spurr-Myrs [31], se calculó el porcentaje de contenido de fases $TiO_2(B)$ /anatasa en las muestras tratadas, se determinó mediante el plano cristalográfico (200) ($2\theta=48.05^\circ$) para la fase anatasa y (002) ($2\theta=28.61^\circ$) para la fase $TiO_2(B)$.

En la Tabla 5 se observa el contenido de fase porcentual, así como, sus respectivos tamaños de cristal. La comparación de los valores dados, muestran una cantidad máxima de la fase anatasa de 62.94%, para la muestra TiO_2-6M , misma que presenta mayor diferencia del valor en tamaño de cristal de la fase anatasa con respecto a la $TiO_2(B)$ (8.52 nm para anatasa y 3.10 nm para

TiO₂(B)). Las diferencias en los valores de % de fase y tamaño, van correlacionados uno de otro, confirmando el comportamiento de disolución y recristalización cristalográfica continua.

Tabla 5. Contenido de fases y tamaño de cristal en las muestras tratadas.

Muestra	2θ=48.05 (200) Anatasa	2θ=28.61 (002) TiO ₂ (B)	% Anatasa	% TiO ₂ (B)	Tamaño de cristal (nm)	
					Anatasa	TiO ₂ (B)
TiO ₂ -1M	48.11	28.19	55.87	44.13	7.49	3.70
TiO ₂ -4M	47.99	28.40	56.44	43.56	8.72	3.40
TiO ₂ -6M	48.51	28.43	62.94	37.06	8.52	3.10
TiO ₂ -8M	48.38	28.65	56.65	43.35	8.77	4.15
TiO ₂ - 10M	48.76	28.87	56.84	43.16	12.71	6.07

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras de TiO₂ tratadas

Las micrografías que se exhiben en la Figura 21 representan las variaciones morfológicas de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico. En el inciso a) se observa la morfología que representa al material TiO₂-1M, donde se aprecian superficies huecas y porosas. Estos huecos alcanzan tamaños mayores a 100 nm, atribuidos al ataque de corrosión mediante la exfoliación de la muestra de síntesis, en el tratamiento hidrotérmico.

En la micrografía del inciso b) se muestra una vista lateral de los aglomerados que conforman al material TiO₂-4M, los cuales se conforman por microestructuras orientadas verticalmente, mostrando de igual manera superficies huecas y porosas. Es posible observar que, la morfología va variando de acuerdo al cambio de concentración de NaOH, tal como se observa en la micrografía c), donde se muestran microestructuras laminares de mayor longitud y espesor, formando aglomerados de mayor tamaño.

Sin embargo, a mayor concentración se aprecian morfologías con hábitos cristalinos, es decir se exhiben principalmente la formación de caras planas, tal como se observa en la micrografía del inciso e) para la muestra $\text{TiO}_2\text{-10M}$. En esta última micrografía se ve claramente como los aglomerados de menor tamaño nuclean sobre los de mayor tamaño. Los análisis dados por esta técnica demuestran que el tratamiento hidrotérmico modifica la morfología de la muestra de síntesis ($\text{TiO}_2\text{-SQ}$), obteniendo materiales con variaciones morfológicas del orden de micras.

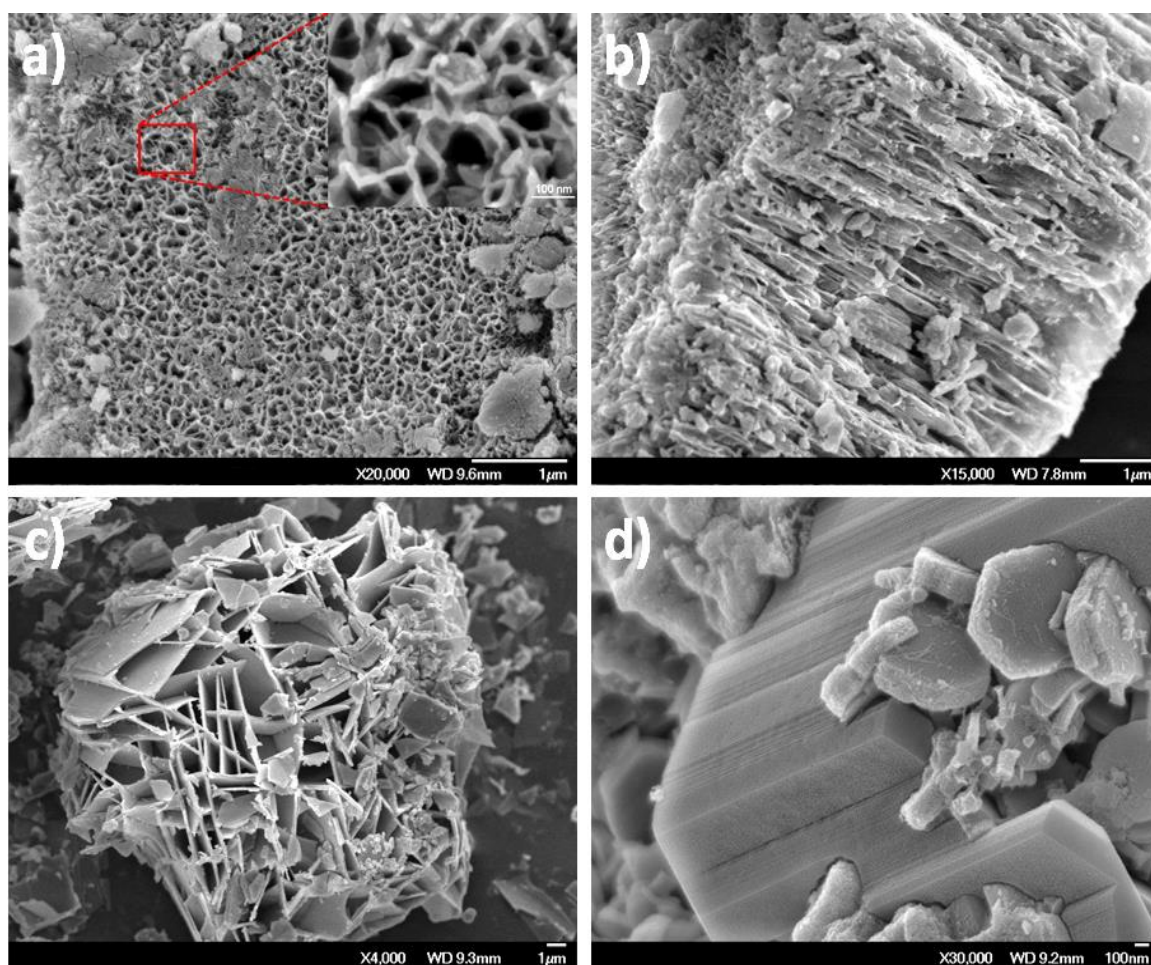


Figura 21. Micrografías de MEB de las muestras tratadas, variaciones morfológicas de: a) $\text{TiO}_2\text{-1M}$, b) $\text{TiO}_2\text{-4M}$ c) $\text{TiO}_2\text{-8M}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-10M}$.

4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) de muestras de TiO_2 tratadas

Un análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue necesario para confirmar lo ya reportado. En la Figura 22 a) se muestra la formación de las microestructuras de

los materiales sometidos a tratamiento hidrotérmico. La micrografía de METAR muestra la formación de estructuras laminares nanométricas que denominaremos nanohojas, formadas a partir de la exfoliación dada a las partículas de la muestra de síntesis $\text{TiO}_2\text{-SQ}$. Las nanohojas tienden a enrollarse formando fibras y a su vez estas fibras sirven como sitios de nucleación para que más hojas se vayan ensamblando una tras otra mediante un medio difusivo, de tal manera que estas fibras van engrosando y creciendo.

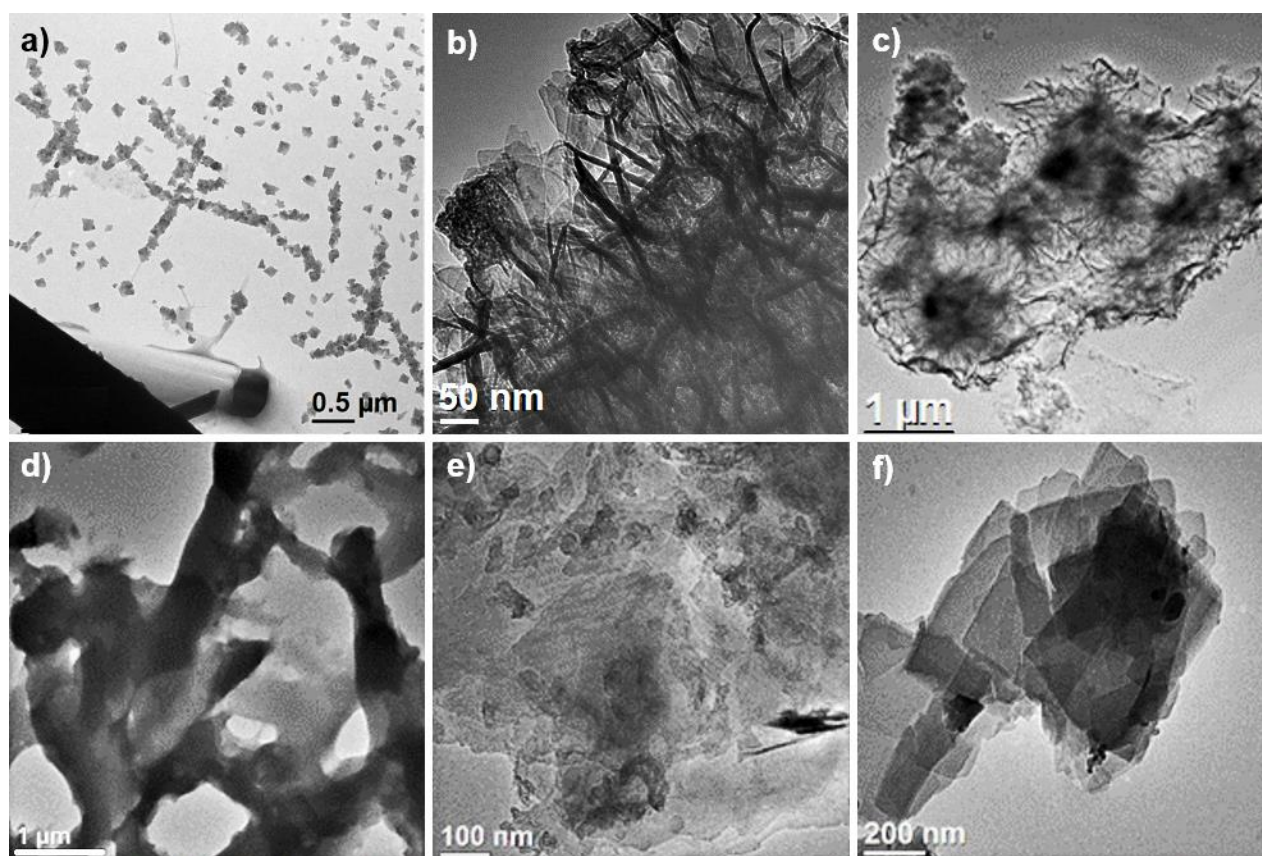


Figura 22. Micrografías de METAR de las muestras tratadas, a) Formación de nanoestructuras b) $\text{TiO}_2\text{-1M}$, c) $\text{TiO}_2\text{-4M}$, d) $\text{TiO}_2\text{-6M}$, e) $\text{TiO}_2\text{-8M}$ y f) $\text{TiO}_2\text{-10M}$.

Así mismo, en los incisos b)-f), se muestran las variaciones morfológicas que se presentan para cada uno de los materiales sintetizados, formados por micropartículas ensambladas tal como se demuestra en el inciso a), dicho modo de crecimiento permite las modificaciones en las morfologías de manera que las fibras presentes alcanzan longitudes mayores a $1\ \mu\text{m}$, tal como se observó en MEB. A partir de este estudio mediante MET, observamos en la micrografía del inciso e) y f), como las hojas se apilan y se ensamblan una tras otra, las cuales corresponden con las morfologías observadas por MEB para los materiales $\text{TiO}_2\text{-8M}$ y $\text{TiO}_2\text{-10M}$.

4.3.4. Fisisorción de Nitrógeno de muestras de TiO_2 tratadas

El análisis de área superficial específica muestra valores entre $248\text{-}280\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, en la Figura 23 se observa una gráfica en donde se correlaciona el tamaño del cristal con el área BET, para cada catalizador sometido al tratamiento hidrotérmico de 1 a 10 mol/L de NaOH.

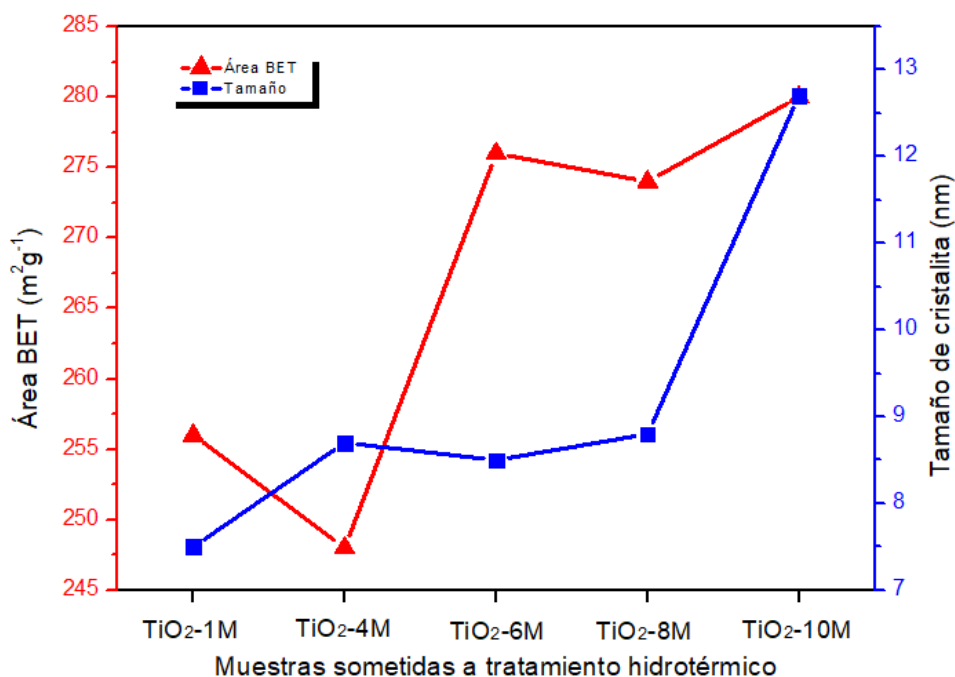


Figura 23. Relación de área superficial específica (m^2g^{-1}), con respecto al tamaño de cristal (nm).

Se puede apreciar que a pesar de que el material $\text{TiO}_2\text{-10M}$ presenta mayor tamaño de cristal, también presenta mayor área BET, lo que no coincide con lo ya reportado, puesto que, a mayor tamaño de cristal los materiales tienden a presentar menor área superficial específica [54]. Sin embargo, no existe gran diferencia entre los tamaños de cristal siendo de 7.5 nm para el $\text{TiO}_2\text{-1M}$ y de 12.7 nm para el $\text{TiO}_2\text{-10M}$.

Además, los datos se correlacionan con lo visto en los difractogramas y en las micrografías de MEB y TEM, en donde no existe una relación lineal en las propiedades de los materiales conforme se manipula el parámetro de la concentración de NaOH en el tratamiento hidrotérmico. De esta manera, se puede mencionar que se presentan materiales policristalinos, mesoporosos, con áreas superficiales específicas considerables, atribuidas a la disminución del tamaño de cristal y a los defectos presentes, tales como dislocaciones y límites de grano.

4.3.5. Análisis de FTIR de muestras de TiO_2 tratadas

En la Figura 24 se aprecian los espectros de FTIR de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico, en el intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ se puede observar una banda ancha a una longitud de onda de 3250 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H, la banda ubicada en 1653 cm^{-1} es asociada a enlaces de estiramiento de Ti-O-H y pertenecen a grupos hidroxilos o de H_2O , a causa de la humedad presente en las muestras, en donde moléculas de agua se encuentran adsorbidas en las superficies porosas de las muestras.

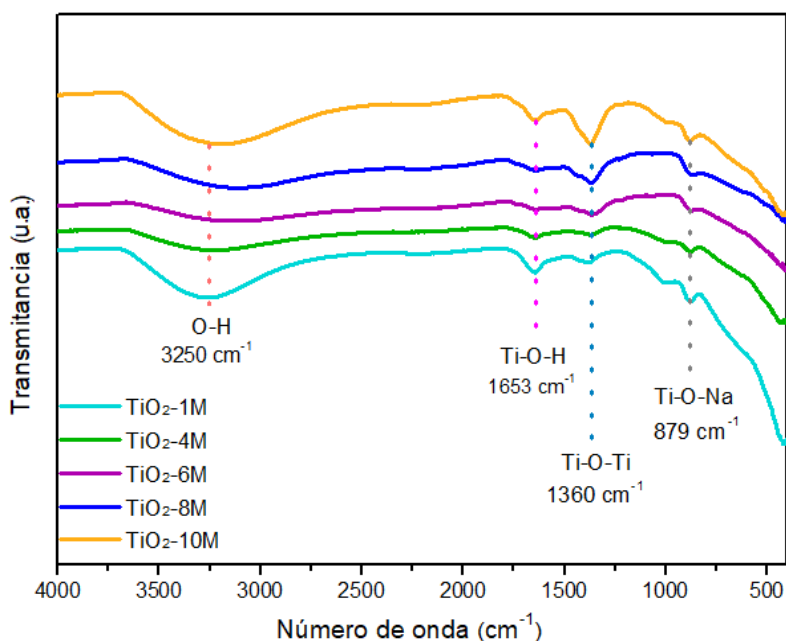


Figura 24. Espectros FTIR de las muestras tratadas, TiO_2 -1M, TiO_2 -4M, TiO_2 -6M, TiO_2 -8M y TiO_2 -10M.

Las bandas correspondientes a la vibración del enlace Ti-O-Ti en longitudes de onda de 1653 cm^{-1} , se observan en los espectros con un incremento de mayor intensidad para la muestra TiO_2 -10M, este cambio puede derivarse a partir de los defectos estructurales presentes. Es importante observar que a diferencia del espectro FTIR de la muestra de síntesis, se presenta un modo vibracional de mínima intensidad en la longitud de onda a 879 cm^{-1} , que de acuerdo a literatura [62], este pico pertenece a un enlace de Ti-O-Na, mostrando que, el material de TiO_2 -SQ es modificado por el tratamiento hidrotérmico.

4.4. Caracterización optoelectrónica de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico

4.4.1. Espectroscopía de UV-Vis de muestras de TiO₂ tratadas

Las muestras tratadas fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis como se muestra en la Figura 25, en el gráfico se observan los valores del borde de absorción. A través de una extrapolación de la zona plana del espectro al eje x, se determinó el máximo de longitud de onda de absorción para cada muestra, ver Tabla 6.

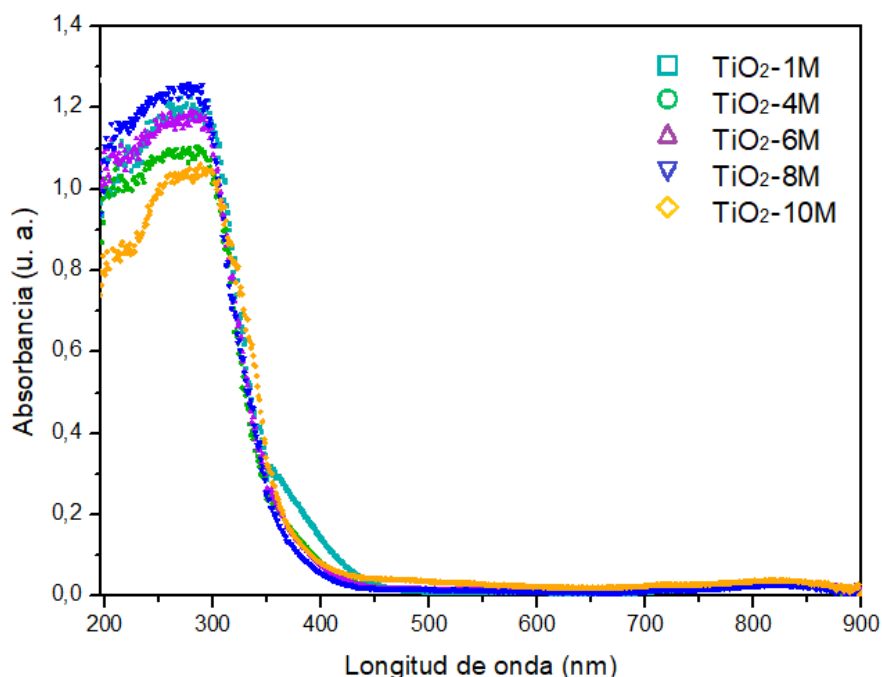


Figura 25. Espectros UV-Vis de absorción para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico.

Tabla 6. Longitud de onda de absorción.

Muestra	λ máx (nm)
TiO ₂ -1M	355
TiO ₂ -4M	354
TiO ₂ -6M	359
TiO ₂ -8M	364
TiO ₂ -10M	372

Los valores se encuentran en un intervalo de 354 a 372 nm, los cuales son menores al que se reportó para el material de síntesis sonoquímica (379 nm), éste cambio en la longitud de onda de absorción puede ser atribuido a las fases presentes del material TiO₂(B)/anatasa, puesto que las propiedades ópticas depende de la fase cristalina presente [19].

Así mismo, a través de la función F(R) y el método de Tauc (Ec. 5), fue posible determinar el valor de la energía entre bandas correspondientes a los materiales tratados. En la Tabla 7 se hace referencia a los valores de la brecha energética obtenidos para una transición indirecta entre bandas, de igual manera se exponen los valores ya determinados del contenido porcentual de las fases, tamaños de cristal y área superficial específica.

Tabla 7. Brecha energética, comparando con diferentes propiedades de los polvos obtenidos.

Muestra	Brecha energética (eV)	% Anatasa	% TiO ₂ (B)	Tamaño de cristal (nm)		Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
				Anatasa	TiO ₂ (B)	
TiO ₂ -SQ	3.42	100		4		423
TiO ₂ -1M	3,58	55.87	44.13	7.49	3.70	256
TiO ₂ -4M	3,58	56.44	43.56	8.72	3.40	248
TiO ₂ -6M	3,6	62.94	37.06	8.52	3.10	276
TiO ₂ -8M	3,59	56.65	43.35	8.77	4.15	274
TiO ₂ -10M	3.35	56.84	43.16	12.71	6.07	280

En la Tabla 7, se tomó en cuenta la muestra inicial de síntesis sonoquímica, donde se observa que para mayor contenido de la fase anatasa (100% anatasa) y menor tamaño de cristal (4 ± 2 nm) se obtiene un valor de la brecha energética de 3.42 eV. Por otro lado, se observa que las propiedades ópticas se ven modificadas cuándo los materiales bifásicos, presentan mayor o menor cantidad porcentual de la fase TiO₂(B). Puesto que a mayor valor en la brecha energética (3,6 eV) asociada al material TiO₂-6M, éste presenta menor contenido porcentual de la fase TiO₂(B).

Además se observa que el material TiO₂-10M, presenta una brecha energética de 3,35 eV, menor que la dada en el TiO₂-SQ, sin embargo es posible observar que el tamaño de cristal de la fase TiO₂(B) contiene un tamaño mayor para el material TiO₂-10M. Así mismo, se observa que al ir aumentando el tamaño de cristal (Anatasa=12,7 nm), la brecha energética tiende a disminuir. Por lo que es posible decir que, las propiedades analizadas en esta sección dependen totalmente de

las estructuras cristalinas presentes en el material, defectos estructurales, tamaños de cristal y del área superficial específica [54].

4.4.2. Fotoluminiscencia de muestras de TiO_2 tratadas

Las señales dadas en espectros de fotoluminiscencia se analizan para determinar la separación de electrón-hueco fotogenerados, en su caso, para un proceso fotocatalítico. Al excitar las muestras con una longitud de onda a 365 nm, nos permite correlacionar las propiedades fotoluminiscentes con la eficiencia de los catalizadores a evaluar. La emisión en el intervalo de 440-540 nm, muestra un espectro similar a la muestra de síntesis, con tres señales en los mismos valores de longitud de onda, los cuales son: 485, 495 y 520 nm, ver la Figura 26.

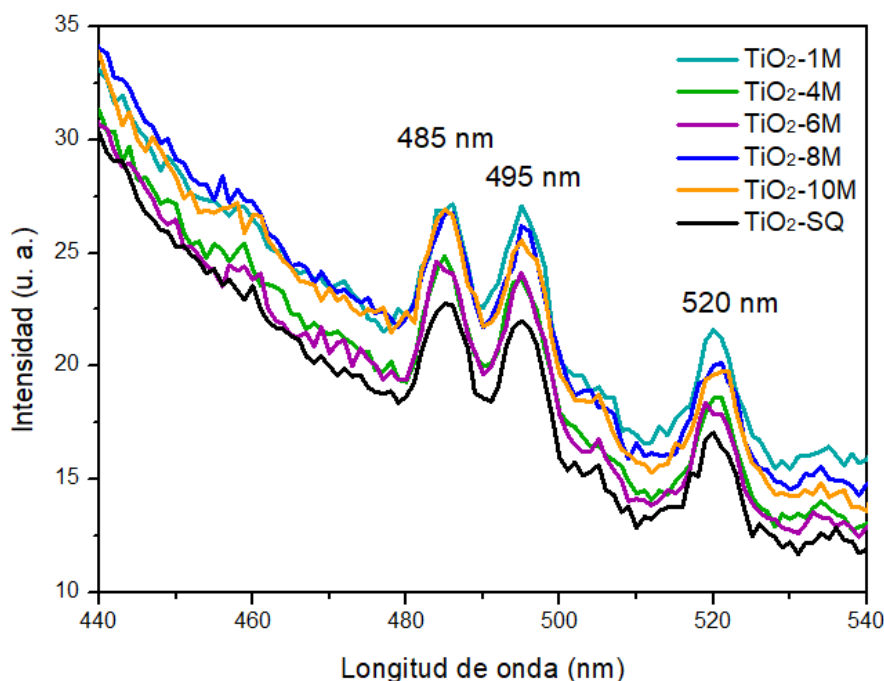


Figura 26. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras tratadas, TiO_2 -1M, TiO_2 -4M, TiO_2 -6M, TiO_2 -8M y TiO_2 -10M.

Cabe mencionar que la emisión fotoluminiscente resulta de la recombinación de las cargas fotogeneradas (e^-/h^+) y a menor intensidad de fotoluminiscencia existirá una menor tasa de recombinación de dichas cargas, prediciendo la posible eficiencia del catalizador. En el espectro se hace referencia la muestra de síntesis sonoquímica TiO_2 -SQ, que al ser comparada con las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico, presenta menor intensidad. Así mismo, la muestra TiO_2 -6M con respecto a las muestras sometidas a tratamiento presenta de igual forma una menor

intensidad, por lo que, se espera que ambos catalizadores ya mencionados demuestren mayor eficiencia fotocatalítica.

4.4.3. Voltamperometría cíclica (VC) de muestras de TiO_2 tratadas

El análisis por voltamperometría cíclica a los materiales una vez sometidos a tratamiento hidrotérmico se muestra en la Figura 27. El Voltamperograma muestra un proceso de oxidación-reducción del hidrógeno en un barrido de potencial de -0.3 a 1.2 V. En aproximadamente a un potencial de -0.3 V comienza la reacción de evolución de hidrógeno hasta un potencial de -0.54 V. En esta región se muestran diferentes valores para cada material en cuanto a la densidad de corriente, claramente se puede observar que la muestra TiO_2 -10M presenta mayor intensidad en la densidad de corriente, mientras que las de menor intensidad son para las muestras TiO_2 -1M y TiO_2 -4M. Se muestra una señal en la rama catódica relacionada con la oxidación de hidrógeno, mostrando mayor intensidad en el material TiO_2 -10M.

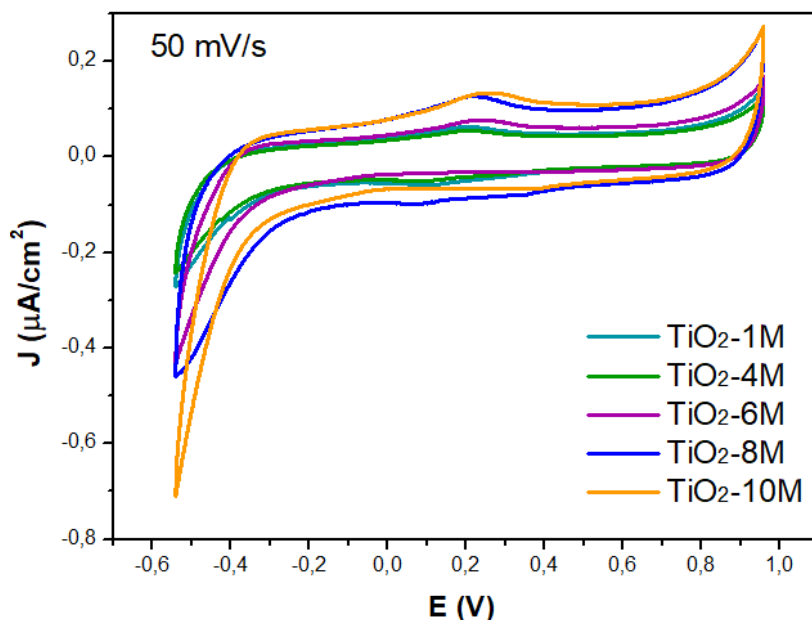


Figura 27. Voltamperograma cíclico de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico. Velocidad de barrido 50 mV/s, H_2SO_4 a 0.5 M, electrodo de referencia Ag/AgCl, intervalo de potencial de -0.3 a 1.2 V.

Las respuestas electroquímicas se asocian al área de superficie específica, relacionada a la disminución del tamaño de cristal, por lo tanto las respuestas electroquímicas son dependiente de las propiedades estructurales de los materiales. En la Tabla 8 se denotan los valores obtenidos de la densidad de corriente, así como las propiedades descritas en los análisis de las muestras

sometidas a tratamiento hidrotérmico, comparada con la muestra obtenida del método de síntesis sonoquímico.

Tabla 8. Densidad de corriente obtenida para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico.

Muestra	J ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Área superficial específica (m^2g^{-1})	Tamaño de cristal (± 2 nm)
TiO ₂ -SQ	0.371	423	4
TiO ₂ -1M	0.271	256	7,5
TiO ₂ -4M	0.242	248	8,7
TiO ₂ -6M	0.427	276	8,5
TiO ₂ -8M	0.456	274	8,8
TiO ₂ -10M	0.710	280	12,7

CAPÍTULO V EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SÍNTETIZADOS A BASE DE TiO₂

Los materiales sintetizados a base de TiO₂, son evaluados en fotocatalisis heterogénea, con el propósito de degradar aguas contaminadas de colorante textil tipo azo, en este trabajo se evaluó el colorante Reactive Violet 5 (RV-5) con un peso molecular, fórmula química y longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del grupo cromóforo de 735.58 g/mol, C₂₀H₁₆N₃Na₃O₁₅S₄ y 558 nm respectivamente, en la Figura 28 se observa la estructura química del colorante.

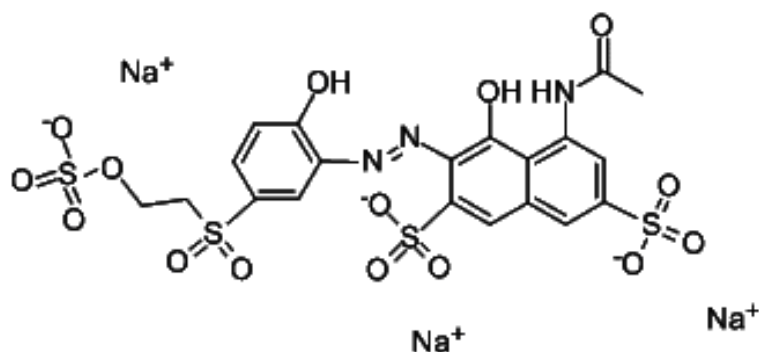


Figura 28. Estructura química del colorante Reactive Violet 5 (RV-5).

5.1. Pruebas de degradación y su estudio cinético

Todos los experimentos fueron llevados a cabo en fotoreactores, como lo muestra el esquema de la Figura 10, la fuente de radiación consistió de una lámpara con emisión de 365-405 nm (20 W/BLB, 100-127 V~, producto tecnolite), sumergida dentro del reactor de vidrio con un volumen de 500 mL. Para la degradación fotocatalítica de colorante RV-5 se puso dentro del reactor 250 mL de agua y 100 mg de catalizador, esta mezcla se dejó en agitación por 10 min, posteriormente se ajustó a pH 3 con solución de H₂SO₄ 0.5M. Luego se vertió lentamente una mezcla de 233 mL de H₂O y 2 mL de H₂O₂. Finalmente se agregaron 15 mL de colorante RV-5 de una concentración conocida (1000 mg/L) para obtener dentro del reactor una concentración de 30 mg/L del colorante. Después de agregar el colorante se activaron las lámparas para iniciar la degradación, haciendo monitoreo desde el inicio de la reacción hasta un tiempo de 6 horas (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 min). El equipo de espectrofotometría UV-Vis Hach DR-6000 fue utilizado para

monitorear la reacción fotocatalítica a 558 nm. Cada catalizador fue evaluado en una repetición de 5 experimentos con los mismos parámetros y condiciones ya descritas.

5.1.1. Resultados de reacción fotocatalítica

La Figura 29 muestra el comportamiento de la reacción fotocatalítica empleando cada uno de los catalizadores, se observa un promedio para cada catalizador. Utilizando la curva de calibración del colorante RV-5 basada en la ley de Lambert-Beer (ver Figura 9 de capítulo III). Se obtiene la tasa de cambio de concentración del colorante (iniciando a 30 mg/L), con respecto al tiempo (min) de irradiación de la lámpara.

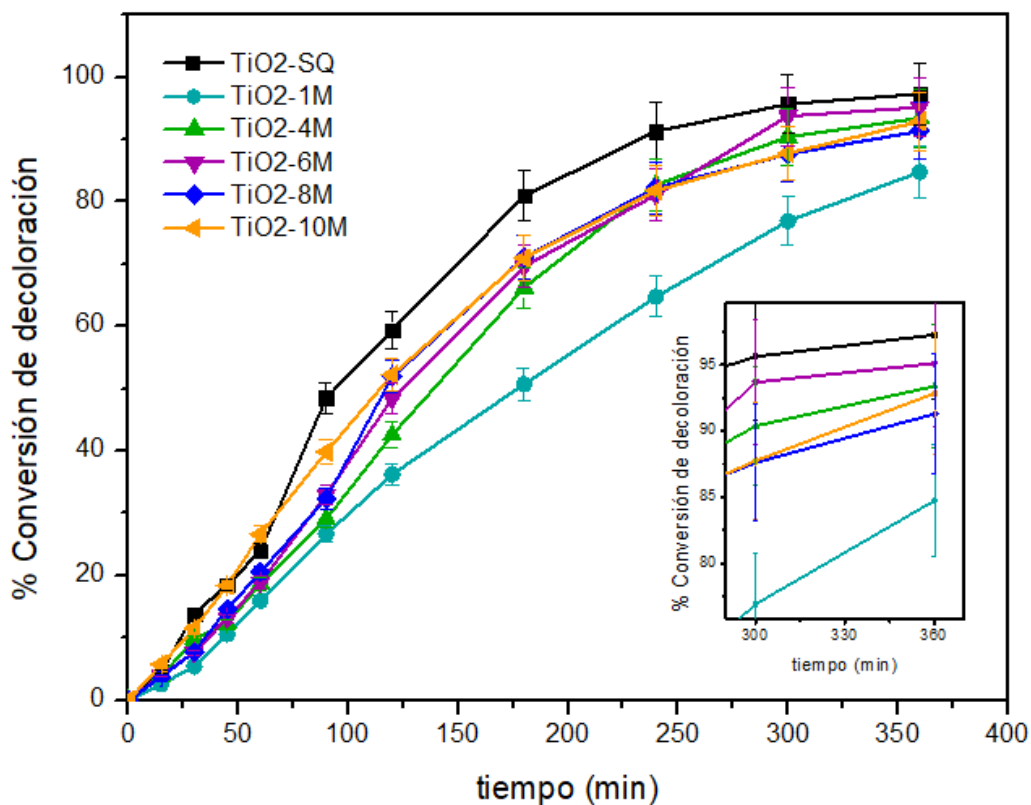


Figura 29. Porcentaje de conversión de decoloración del colorante RV-5.

La intensidad del colorante (concentración) desaparece casi por completo en un tiempo de 360 min y la paulatina desaparición de la banda con un máximo de absorción en la longitud de onda 558 nm indica que el grupo cromóforo de la molécula del colorante RV-5 se está rompiendo. Esto sucede para todas la pruebas de fotodegradación debido a la formación de radicales hidroxilo que son poderosos agentes oxidantes y atacan a la materia orgánica [43]. Los espectros de absorción

del colorante se pueden observar en la parte de anexos. En la Figura 29, se muestran las cantidades de conversión porcentual de decoloración, con respecto a los gráficos se observa que los catalizadores utilizados dan como resultado conversiones altas de decoloración mayor al 90%, en un tiempo de 360 min.

La degradación fotocatalítica de los colorantes, se analizó mediante espectrofotometría UV-Vis, mostrando una tasa de decoloración porcentual mayor para el catalizador sin tratamiento (SQ) y el catalizador sometido a tratamiento hidrotérmico a una concentración de 6 M de NaOH, quedando en el siguiente orden $\text{TiO}_2\text{-SQ} > \text{TiO}_2\text{-6M} > \text{TiO}_2\text{-4M} > \text{TiO}_2\text{-10M} > \text{TiO}_2\text{-8M} > \text{TiO}_2\text{-1M}$, siendo este último el de menor conversión porcentual de decoloración del colorante RV-5.

5.1.2. Estudio cinético de la reacción fotocatalítica

El cambio de absorción de 30 mg/L del colorante con respecto al tiempo de irradiación de luz con un espectro en un intervalo de 365-405 nm, nos permite describir una cinética de pseudo-primer orden, para comparar reacciones que ocurren en la interfase sólido-líquido, dada por la siguiente ecuación:

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{kK C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde r_0 es la velocidad de reacción, C_{eq} es la concentración del colorante en el medio de reacción, K es la constante de equilibrio de adsorción del sustrato en la superficie y k es la constante cinética de la reacción. La reacción puede ser descrita por:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde C_0 es la concentración del colorante RV-5 inicial, C es la concentración medida en el tiempo t y k es la constante de reacción.

En la Figura 30, se muestra el cálculo de la ecuación 9 para determinar la constante de reacción ($k \text{ min}^{-1}$), obteniendo el siguiente orden de acuerdo al valor de la constante de velocidad de reacción, catalizador $\text{TiO}_2\text{-SQ}$ y $\text{TiO}_2\text{-6M} > \text{TiO}_2\text{-4M} > \text{TiO}_2\text{-10M} > \text{TiO}_2\text{-8M} > \text{TiO}_2\text{-1M}$. Estos datos revelan que al irradiar los catalizadores con un intervalo de radiación de longitud de 365-405 nm, existe una diferencia mínima de decoloración entre cada uno de ellos. Por otro lado, la muestra de

síntesis sin tratamiento hidrotérmico $\text{TiO}_2\text{-SQ}$ y $\text{TiO}_2\text{-6M}$ decoloran más rápidamente al colorante RV-5.

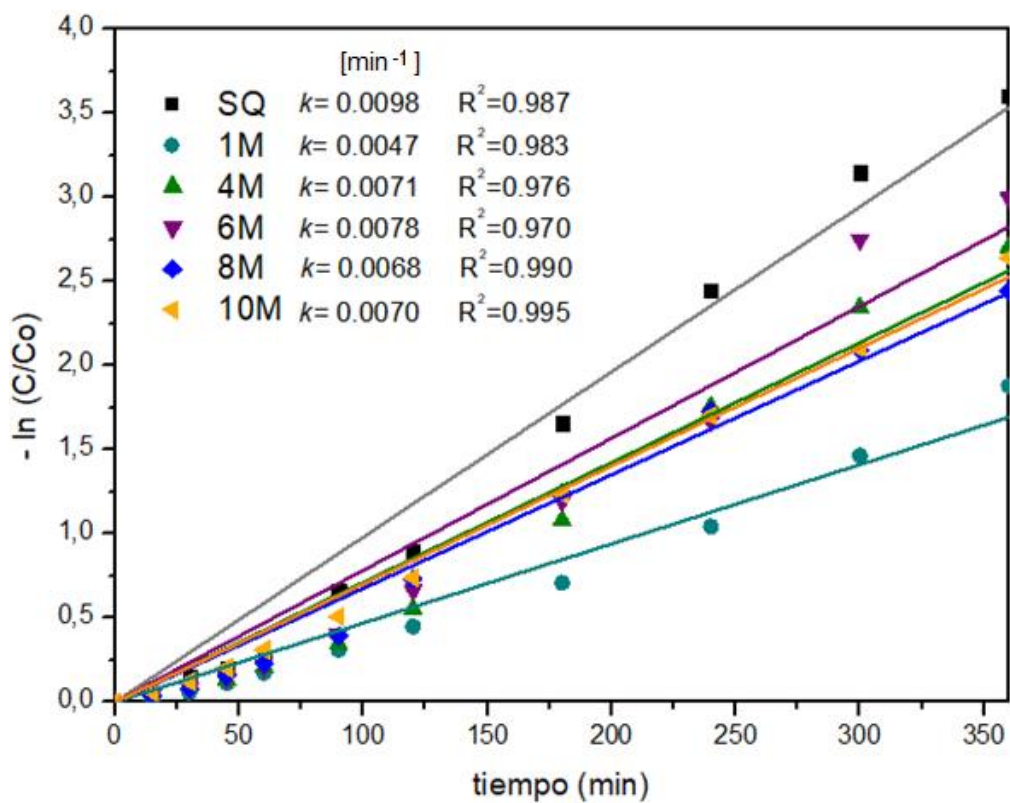


Figura 30. $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo, comparación de la transformación lineal de las curvas cinéticas de decoloración de RV-5.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron nanopartículas policristalinas de TiO_2 fase anatasa a partir de síntesis sonoquímica, con un tamaño de cristal promedio de 4 nm, promoviendo un incremento en la densidad de defectos estructurales y un valor de área superficial específica de $423 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A partir del tratamiento hidrotérmico (110°C y 24 horas con NaOH en un intervalo de 1-10 M), se demuestra que, es posible obtener heteroestructuras $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$, con tamaños nanométricos menores a 13 nm, obteniendo un valor máximo de área superficial específica de $278 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Los resultados estructurales de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico, indican que el plano de la fase anatasa (200) se mantiene estable durante la transformación de fase, esto se observa a partir de un tamaño de cristal de 7.5 nm. Existe una disolución y recristalización de los planos cristalográficos (101) ($2\theta=25.281$) para la fase anatasa y $\text{TiO}_2(\text{B})$ (002) ($2\theta=28.611$), de lo cual se observó que a un tamaño de cristal crítico de 12.5nm la heteroestructura presentó mayor estabilidad. Así mismo, a pesar de las variaciones morfológicas, no se encontraron cambios en la estructura cristalina.
- El valor de la brecha energética para el material obtenido del método sonoquímico presenta un valor de 3.42 eV, mayor al reportado para materiales de este tipo (3.2 eV), diferencia que se ve atribuida al decremento del tamaño de cristal de la fase anatasa. Así mismo la modificación dada en la brecha energética al presentar heteroestructuras $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$ esta depende de la relación del tamaño de cristal y contenido % de las fases presentes.
- Se confirma que el tamaño del cristal impacta en el área superficial específica y en la química superficial, por lo que influye en el comportamiento electroquímico. La mayor densidad de corriente en la región catódica se mostró para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-10M}$ con un área superficial específica de $280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Los espectros de emisión fotoluminiscente demuestran la reducción del par e^-h^+ para materiales $\text{TiO}_2\text{-SQ}$ y $\text{TiO}_2\text{-6M}$, lo cual se atribuye al contenido de la fase anatasa presente en el material, siendo del 100% de la fase anatasa para el $\text{TiO}_2\text{-SQ}$, mientras que para la muestra $\text{TiO}_2\text{-6M}$ la relación de fases del $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatasa}$ es de 37.06 y 62.94 %, respectivamente.
- Los resultados de evaluación fotocatalítica para la degradación del colorante RV5, alcanzaron una conversión de decoloración mayor al 95% para los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-SQ}$ y $\text{TiO}_2\text{-6M}$, así mismo la cinética de la reacción mostró una mayor eficiencia fotocatalítica para la muestra obtenida por el método sonoquímico, posiblemente por el área de superficie específica de mayor valor ($423 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mientras que para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico se da una mayor eficiencia fotocatalítica en la muestra $\text{TiO}_2\text{-6M}$. Estos resultados se correlacionan con la separación del par e^-h^+ fotogenerado.

ANEXOS

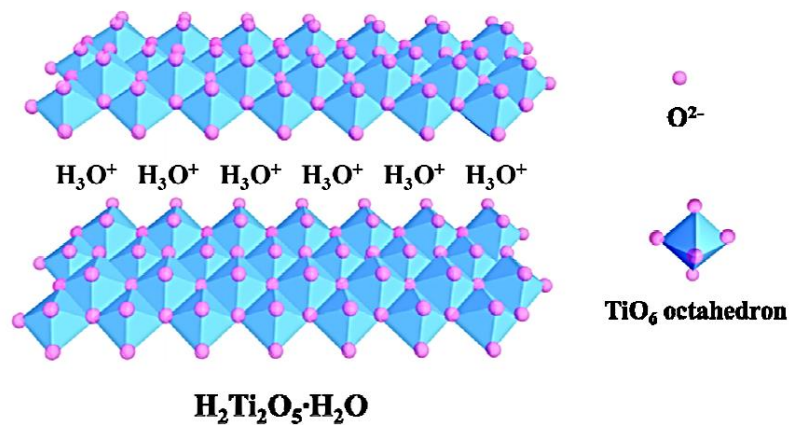


Figura A- 1. Modelo de estructura de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [63].

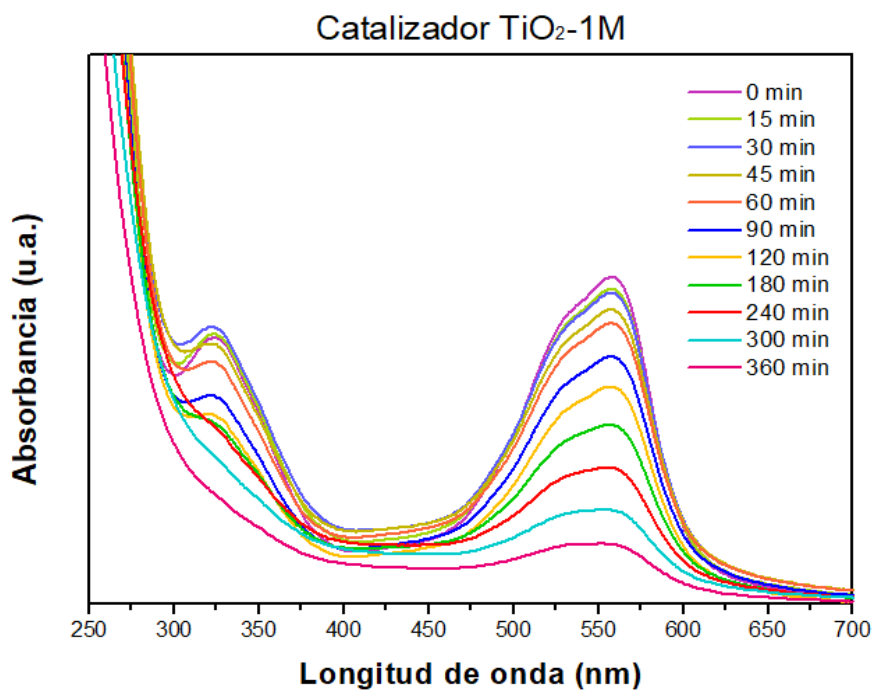


Figura A- 2. Espectro de absorción de UV-Vis para la muestra TiO_2 -1M sometida a evaluación fotocatalítica para la degradación del colorante RV-5.

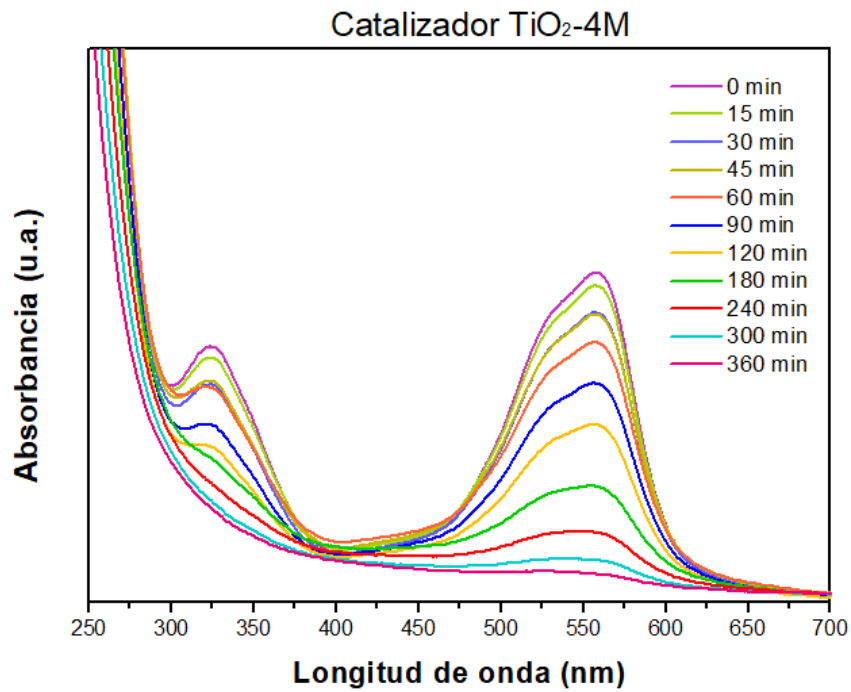


Figura A- 3. Espectro de absorción de UV-Vis para la muestra TiO₂-4M sometida a evaluación fotocatalítica para la degradación del colorante RV-5.

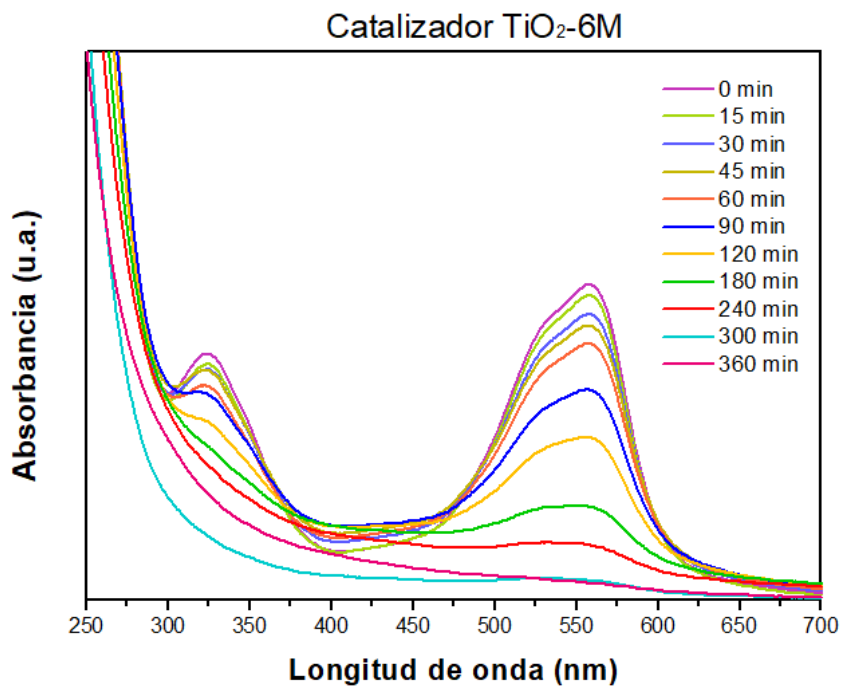


Figura A- 4. Espectro de absorción de UV-Vis para la muestra TiO₂-6M sometida a evaluación fotocatalítica para la degradación del colorante RV-5.

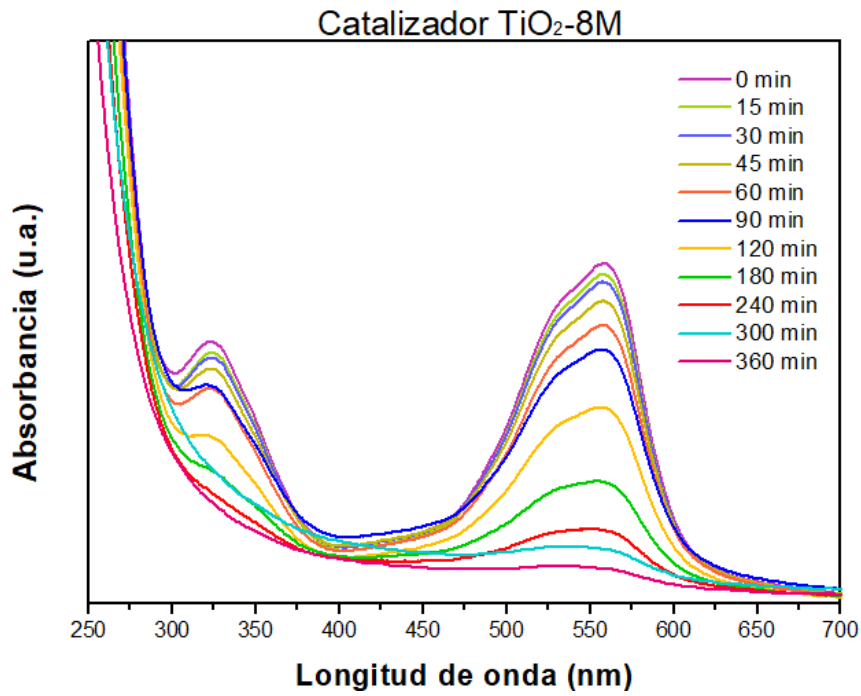


Figura A- 5. Espectro de absorción de UV-Vis para la muestra TiO₂-8M sometida a evaluación fotocatalítica para la degradación del colorante RV-5.

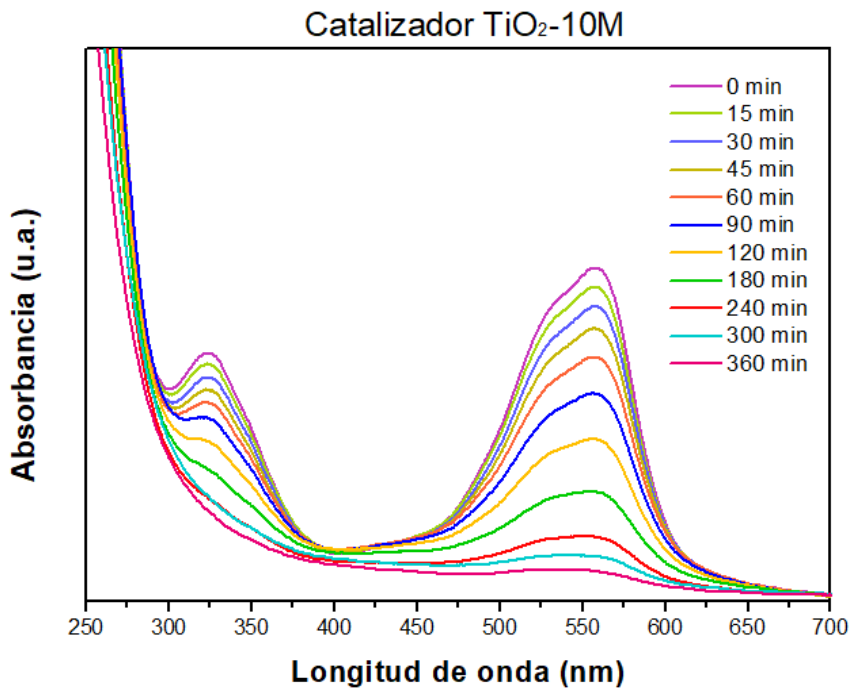


Figura A- 6. Espectro de absorción de UV-Vis para la muestra TiO₂-10M sometida a evaluación fotocatalítica para la degradación del colorante RV-5.

REFERENCIAS

- [1] Weir A., Westerhoff P., Fabricius L., Hristovski K. y Von Goetz N., "Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products", *Environ. Sci. Technol* **46** (2012) 2242.
- [2] Robichaud C. O., Uyar A. L. I. E., Darby M. R., Zucker L. G. y Wiesner M. R., "Policy Analysis Estimates of Upper Bounds and Trends in Nano-TiO₂ Production As a Basis for Exposure Assessment", *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 4227–4233.
- [3] Pfaff G. y Reynders P., "Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments", *Chem. Rev.* **99** (1999) 1963.
- [4] Morison W. L., "Photosensitivity", *Engl. J. Med.* **350** (2004) 1111–1117.
- [5] Chen X. y Selloni A., "Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9281–9282.
- [6] Cargnello M., Gordon T. R. y Murray C. B., "Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9319–9345.
- [7] Zhang G., Hou J., Tung C. y Wang Y., "Small Titanium Oxo Clusters: Primary Structures of Titanium(IV) in Water," *Inorg. Chem.* **4** (2016) 3212–3214.
- [8] Roy N., Park Y., Sohn Y., Leung K. T. y Pradhan D., "Green Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Diverse Shapes and their Exposed Facets-Dependent Photoredox Activity," *Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 16498–16507.
- [9] Fujishima A. y Honda K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature* **238** (1972) 37-38.
- [10] Banfield J. F., Veblen D. R. y Smith D. J., "The identification of naturally occurring titanium dioxide (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement", *Am. Mineral.* **76** (1991) 3–4.
- [11] Dahl M., Liu Y. y Yin Y., "Composite Titanium Dioxide Nanomaterials", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9853–9889.
- [12] Dittrich T., "Porous TiO₂: Electron Transport and Application to Dye Sensitized Injection Solar Cells", *Phys. Stat. Sol.* **182** (2000) 447.
- [13] Burrows N. D., Vartanian A.M., Abadeer N.S., Grzincic E.M., Jacob L.M., Lin W., Li J., Dennison J.M., Hinman J.G. y Murphy C.J., "Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry", *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (2016) 632–641.
- [14] Zhou W., Gai L., Hu P., Cui J., Liu X., Wang D., Li G., Jiang H., Liu D., Liu H. y Wang J., "Phase transformation of TiO₂ nanobelts and TiO₂(B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity", *CrystEngComm.* **13** (2011) 6643
- [15] Marchand R., Brohan L. y Tournoux M., "TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇," *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 1129–1133.

- [16] Vittadini A., Casarin M. y Selloni A., "Structure and Stability of TiO_2 -B Surfaces: A Density Functional Study", *J. Phys. Chem. C*. **113** (2009) 18973–18977.
- [17] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T. y Niihara K., "Formation of Titanium Oxide Nanotube", *Langmuir* **14** (1998) 3160-3163.
- [18] Qiu Y. y Ouyang F., "Fabrication of TiO_2 hierarchical architecture assembled by nanowires with anatase / TiO_2 (B) phase-junctions for efficient photocatalytic hydrogen production", *Appl. Surf. Sci.* **403** (2017) 691–698.
- [19] Kandiel T. A., Ahmed A. Y. y Bahnemann D., " TiO_2 (B)/anatase heterostructure nanofibers decorated with anatase nanoparticles as efficient photocatalysts for methanol oxidation", *J. Mol. Catal. A Chem.* **425** (2016) 55–60.
- [20] Yang D., Liu H., Zheng Z., Yuan Y., Zhao J., Waclawik E.R., Ke X. y Zhu H., "An efficient photocatalyst structure: TiO_2 (B) nanofibers with a shell of anatase nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17885–17893.
- [21] Ma Y., Wang X., Jia Y., Chen X, Han H. y Li C., "Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9987–10043.
- [22] Wang J., Zhoua Y. y Shaob Z., "Porous TiO_2 (B)/anatase microspheres with hierarchical nano and microstructures for high-performance lithium-ion batteries", *Elect. Act.* **97** (2013) 386– 392.
- [23] Pan K., Dong Y., Zhou W., Wang G., Pan Q., Yuan Y., Miao X. y Tian G., " TiO_2 -B nanobelt/anatase TiO_2 nanoparticle heterophase nanostructure fabricated by layer-by-layer assembly for high-efficiency dye-sensitized solar cells", *Elect. Act.* **88** (2013) 263– 269.
- [24] Bai J. y Zhou B., "Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications", *Chem. Rev.* **114** (2014) 10131–10176.
- [25] May L.M., Ramos R.G.M., López M.R., Martínez D.S.A., Flores M.J. y Hernández P. I., "Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B- TiO_2 : Orange II Photodegradation", *International Journal of Photochemistry* (2014) 1-8.
- [26] Zhang H. y Banfield F.J., "Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO_2 ", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9613–9644.
- [27] Liu G., Yang H.G., Pan J., Yang Y.Q., Qing G.M.L., y Cheng H.M., "Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9559–9612.
- [28] Giannuzzi R., Manca M., Marco L., Belviso R.M., Cannavale A., Sibillano T., Giannini C., Cozzoli P.D., y Gigli G., "Ultrathin TiO_2 (B) Nanorods with Superior Lithium-Ion Storage Performance", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 1933–1943.
- [29] Hossain M.K, Koirala A.R., Akhtar U.S., Song M.K. y Yoon K.B., "First Synthesis of Highly Crystalline, Hexagonally Ordered, Uniformly Mesoporous TiO_2 -B and Its Optical and Photocatalytic Properties", *Chem. Mater.* **27** (2015) 6550–6557.

- [30] Tao F., Liping L., Quan S., Xiangli C., Xingliang X. y Guangshe L., "Heat capacity and thermodynamic functions of TiO₂(B) nanowires", *J. Chem. Thermodynamics* **119** (2018) 127–134
- [31] Dorian A. H. H. y Charles C. S., "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J Mater Sci* **46** (2011) 855–874.
- [32] Xiao H., Zheng L., Peter G. B. y Clare P. G., "The Morphology of TiO₂ (B) Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 13612–13623.
- [33] Hsin-Hsi L., Neeruganti O. G., Shiann-Cherng S. y Shyue-Chu K., "Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Charge Transfer in TiO₂(B)/Anatase and N-TiO₂(B)/Anatase Mixed-Phase Nanowires: The Relative Valence and Conduction Band Edges in the Two Phases", *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 2877–2884.
- [34] Hongwei L., Zhanfeng Z., Dongjiang Y., Huaiyong Z., Cuifeng Z. y Zongwen L., "The crystallography of C-centred monoclinic to body-centred tetragonal polymorphic phase transformation in mixed-phase TiO₂(B) and anatase nanocomposite", *Scripta Mat.* **119** (2016) 27–32.
- [35] Hongwei L., Zhanfeng Z., Dongjiang Y., Xuebin K., Esa J., Jin C. Z. y Huai Y. Z., "Coherent Interfaces between Crystals in Nanocrystal Composites", *ACS Nano* **4** (2010) 6219–6227.
- [36] Bin L., Ankur K., y Eray S. A., "TiO₂_B/Anatase Core_Shell Heterojunction Nanowires for Photocatalysis", *Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 4444–4450.
- [37] Grinstaff M.W., Cichowlas A.A., Choe S.B. y Suslick K.S., "Effect of cavitation metal synthesis conditions on amorphous", *Ultrasonics* **3** (1992) 168-172.
- [38] Ramírez B. S. N., Sáenz G. A. y López L. Ll. I., "El ultrasonido y la química verde", *Cienciacierta* **27** (2011) 1.
- [39] Luna C.C. y Mendoza R.R., "Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas", *Ciencia UANL* **11** (2008) 244-255.
- [40] García T.D.E., "Método sonoquímico", *CIMAV* **1** (2015) 1-3.
- [41] Kyriakos B., Christos K.y Alexis L., "Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9754–9823.
- [42] Zhanfeng Z., Hongwei L., Jianping Y., Jincai Z., Eric R. W. y Huaiyong Z., "Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases", *J. of Mol. Cat. A: Chem.* **316** (2010) 75–82.
- [43] Mukes K., Yanfeng Z., Yi-Sheng L., Anders H. y Jinghua G., "Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9662–9707.
- [44] Marugan J., Hufschmidt D., Lopez M.M.J., Selzer V. y Bahnemann D., "Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO₂ photocatalysts", *Appl.Catal. B: Environ* **62** (2006) 201–207.

- [45] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M. y Bahnemann W.D., "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chem. Rev.* **114** (2014) 9924–9930.
- [46] Fujishima A., Rao N.T. y Tryk A.D., "Titanium dioxide photocatalysis", *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Rev.* **1** (2000) 1–21.
- [47] Paz R. L., Santiago P., Rendo L. y Sua R., "Self-organization of nickel nanoparticles dispersed in acetone : From separate nanoparticles to three-dimensional superstructures," *J. Saudi Chem. Soc.* **21** (2017) 238–244.
- [48] Bridget I., "Review X ray scattering characterisation of nanoparticles", *Cryst. Rev.* **21** (2015) 229-303.
- [49] Zhang S., Li L., y Kumar A., "Materials Characterization Techniques" CRC Press (2009) 153-203.
- [50] Gasga R.J. y Yacamán M.J. "Microscopía electrónica una visión del microcosmos", *FCE Conacyt* **1** (1995) 13-130.
- [51] Medina, M.M., "Síntesis, Caracterización y Evaluación de Materiales Nanocristalinos con Propiedades Fotocatalíticas Base TiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂-Fe₂O₃", Tesis de Maestría en Ciencias en Nanotecnología (2014) 19-20.
- [52] Jeevanandam P., Mulukutla R.S., Phillips M., Chaudhuri S., Erickson L.E. y Klabunde K.J., "Near Infrared Reflectance Properties of Metal Oxide Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1912–1918.
- [53] Kenneth S.W.S., "Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition) Principles, Methodology and Applications", *Academic Press* **7** (2014) 237-268.
- [54] Hernández P.I., Maubert A.M., Rendón L., Santiago P., Herrera H.H., Díaz-Barriga A.L., Garibay F.V., Palacios G.E. y González R.L., "Ultrasonic Synthesis: Structural, Optical and Electrical Correlation of TiO₂ Nanoparticles", *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 8832-8847.
- [55] Chiahung H., Hsunling B., Yaoling H., Shuling L., Shaoi Y. y Yaohsuan T., "Synthesis of Neutral SiO₂/TiO₂ Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film", *International J. of Photoenergy* **1** (2012) 1-8.
- [56] May L., López M.R., Rojas G.E., Hernández P.I. y Martínez D.S.A., "Characterization of B-TiO₂ Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis", *J. Adv. Oxid. Technol.* **19** (2016) 1-12.
- [57] Serpone N., Lawless D. and Khairutdinov R., "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?", *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16646-16654.
- [58] Quinten M., "Optical Properties of Nanoparticles Systems", *Wiley-VCH* **12** (2011) 170.
- [59] Tahir M. and Saidina A.N., "Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄", *App. Cat. B: Environmental* **162** (2015) 98-109.
- [60] Cheshideh H. and Nasirpouri F., "Cyclic voltammetry deposition of nickel nanoparticles on TiO₂ nanotubes and their enhanced properties for electro-oxidation of methanol", *J. of Elec. Chem.* **797** (2017) 121-133.

- [61] Song Z.Q., Xu H.Y., Li K.W., Wang H. and Yan H., "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ nanosheets", *J. of Mol. Cat. A:Chem.* **239** (2005) 87-91.
- [62] Huang J., Cao Y., Wang M., Huang C., Deng Z., Tong H. y Liu Z., "Tailoring of Low-Dimensional Titanate Nanostructures", *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010) 14748-14754.
- [63] Yao L., He J., Li T. y Ren T., "Novel $SiO_2/H_2Ti_2O_5$ -Nanochain Composite with High UV-Visible Photocatalytic Activity for Supertransparent Multifunctional Thin Films", *Langmuir* **32** (2016) 13611–13619.