

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS:

**“Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y su caracterización
por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

Presenta

ANA LILIA DÍAZ FONSECA



México D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Cira Piña Pérez
Vocal	Trinidad Martínez Castillo
Secretario	Juan Carlos Cheang Wong
1° Suplente	María de Lourdes Chávez García
2° Suplente	María del Pilar Gutiérrez Amador

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Juan Carlos Cheang Wong

Asesor

Ana Lilia Díaz Fonseca

Sustentante

**El presente trabajo fue apoyado por los proyectos IN-108407 de la DGAPA-UNAM,
y el No. 50504 del CONACyT.**

Agradecimientos

Al dr. Juan Carlos Cheang Wong por su paciencia e incondicional apoyo para asesorarme durante el desarrollo del proyecto y por las valiosísimas horas en la revisión de la tesis. Al grupo GAMAI por invitarme a trabajar en este proyecto bajo un ambiente ameno de trabajo,

A Carlos Magaña, Roberto Hernández y Jaquelin Cañetas, operadores del microscopio SEM, cuyas siempre divertidas sesiones me permitieron aprender el manejo del equipo.

A Antonio Morales operador del difractor de Rayos X, parte fundamental para haber logrado tantos resultados. A Juan Gabriel Morales, Héctor Cruz Manjares, Karim.

López y Francisco Jaimes, por su asesoría técnica siempre dispuestos a ayudar con una sonrisa. Diego Quintero por su apoyo en la preparación de muestras para microscopía y entrenador físico. Ulises Morales y Eder Resendiz por su asesoría académica y compañerismo inigualables

Dedicatorias

A mis padres (Juana y Herminio) por enseñarme el valor del trabajo, por sus consejos y también regaños. Por mostrarme que en la vida las metas se logran con constancia y esfuerzo, no importando cuan difícil sea el camino, siempre se puede llegar al final del camino y se hace menos si hay alguien que te da la mano. Por su amor y apoyo incondicional, por todos los buenos y malos ratos que hemos vividos.

A mis hermanos (Marco, Elizabeth y Martín) por ser 3 ejemplos diferentes a seguir, por que siempre hay algo que aprender en cada uno de ellos, por todas las vivencias, risas y lagrimas que hemos compartido. A mi tía Gena por estar con nosotros y cuidarnos desde niños con paciencia y cariño. A toda mi familia.

A todos mis amigos, que han estado en diferentes y especiales momentos de mi vida: Aida, Alejandro, Bianca, Cinthia, Delia, Diego, Efra, Eder, Esmeralda, Elizabeth, Estela, Ericka (Jhon), Gerardo M. , Grisel, Ileana, Ivan S. , Jazmín, Jair, Job, Josefina, Lilis, Lucia, Lalo, Luis A., Laura R., Monica, Marquina, Marisol Aja, Nancy, Nely, Omar S., Omar V., Paola, Ulises, Velia, Vicente, Xochitl, etc.

INDICE

Introducción	1
1. Marco Teórico	
1.1 Coloides	
1.1.1 Definición	6
1.1.2 Clasificación	6
1.1.3 Coloides hidrófobos e hidrófilos	8
1.2 Estabilidad de los coloides	10
1.3 Métodos para preparar dispersiones coloidales	12
1.3.1 Métodos de condensación	13
1.3.2 Método de dispersión	13
1.4 Método de Sol-Gel	14
1.5 Monopartículas	16
2. Experimental	
2.1 Síntesis de las muestras	19
2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X	23
2.3 Reactivos utilizados	29
2.4 Aparatos utilizados	29
3. Resultados y Análisis	
3.1 Influencia del catalizador	31
3.2 Influencia del precursor de titanio	35
3.3 Influencia del disolvente	40
3.4 Temperatura de calcinación	45
3.5 Partículas monodispersas	52
3.6 Construcción de monocapas	57
4. Conclusiones	59
Referencias	64

INTRODUCCIÓN

La Nanotecnología engloba campos de la ciencia y tecnología en los que se estudian, se obtienen y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos de muy reducidas dimensiones, en escala nanométrica. Un nanómetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) es una dimensión extremadamente pequeña que permitiría trabajar a la escala de estructuras moleculares y átomos individuales. Existe un gran interés por parte de una gran variedad de ramas del conocimiento científico debido a la importancia que estas sustancias y materiales nanométricos pueden llegar a tener en potenciales aplicaciones útiles para la sociedad. Ello no sólo está motivado por el hecho de que se consiguen nuevas e importantes propiedades al disminuir el tamaño en muchos materiales. Hoy en día, el estudio de nanopartículas ha logrado avances en el desarrollo de nuevos materiales con estructuras funcionales [1].

Podría decirse que esta disciplina comienza en 1959, cuando Richard Feynman (premio Nobel de Física, 1965) habla por primera vez sobre el futuro de la investigación científica y la posibilidad de manipular cosas a escala muy pequeña, en una conferencia intitulada “Hay mucho espacio allá abajo” (There's plenty of room at the bottom) en donde expresa: “A mi modo de ver, los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo”. Feynman enfatizó que las estructuras pequeñas deben presentar propiedades y fenómenos muy diferentes a los cotidianos, porque todo lo que sucede en el mundo de lo pequeño pertenece al reino de la mecánica cuántica.

El ámbito de la Nanotecnología incluye áreas del saber relacionadas con su origen, tanto de la Física y de la Química, así como otras áreas para las que ya hoy en día tiene una gran importancia, como son Ingeniería, Robótica, Biología, Medicina o Medio Ambiente. De esta manera podríamos citar algunos ejemplos de aplicaciones de

estructuras o dispositivos basados en materiales nanoestructurados para las distintas ramas de la nanotecnología:

- 1) Sistemas de magnetorresistencia gigante para almacenamiento magnético de la información, muy importante para las últimas generaciones de computadoras cuyas cabezas de lectura y grabación incorporan dispositivos basados en esta ciencia aplicada.
- 2) Dispositivos nanoelectrónicos en recubrimientos para mejora de técnicas de imagen que permiten pantallas mejores, más ligeras, finas y flexibles.
- 3) Catalizadores nanoestructurados, biosensores y biodetectores para diversas áreas en la medicina.
- 4) Envolturas "inteligentes" para el mercado de alimentos, que dan a los productos una apariencia de alimento fresco y de calidad.
- 5) Nanosistemas para administración de fármacos.
- 6) Cementos, pinturas especiales, cosméticos.
- 7) Sistemas para purificación y desalinización de agua.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un compuesto cerámico semiconductor. Algunas de las aplicaciones reportadas de nanopartículas de TiO_2 indican que poseen acción bactericida [2], poder degradador de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua mediante oxidación y que actúan como fotocatalizadores [3-4]. Sus aplicaciones dependen de las diferentes morfologías que el TiO_2 puede presentar, siendo las más conocidas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). El rutilo es la única fase estable, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables y se transforman en rutilo irreversiblemente por calentamiento. Todas estas fases se encuentran en la naturaleza formando monocristales, mientras que los procesos

industriales empleados en la producción de TiO_2 dan como producto anatasa, rutilo o una mezcla de ambas fases [5].

Asimismo, la calidad de estas aplicaciones dependerá fuertemente del tamaño y de la distribución de tamaños de las partículas de dióxido de titanio, por lo que es esencial la obtención y uso de partículas con tamaños homogéneos y distribuciones de tamaño estrechas. El objetivo planteado para esta tesis es sintetizar nanopartículas de TiO_2 utilizando el método de sol-gel, depositarlas en un sustrato y buscar obtener nanopartículas monodispersas (tamaño promedio cuya distribución de tamaño es estrecha). Estas partículas serán caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X para poder establecer correlaciones entre las propiedades (físicas, químicas) y los mecanismos de preparación, de crecimiento y de modificación de las nanopartículas. El reto es encontrar las condiciones experimentales (concentración, catalizador, temperatura, disolvente) para controlar el tamaño de partícula y su estructura cristalina necesarias para formar películas delgadas (de ser posible monocapas) de nanopartículas de TiO_2 indispensable para identificarlo de manera adecuada. A futuro, más allá del alcance de esta tesis, uno de los objetivos sería poder cambiar la forma de estas partículas mediante irradiación con iones pesados y así determinar las características de las partículas deformadas, como en investigaciones realizadas con partículas de sílice SiO_2 [6].

El presente trabajo se conforma de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se presenta una descripción acerca de lo que son los *coloides*: definiciones básicas, clasificación, y además una introducción a los procesos de Sol-Gel. En el Capítulo 2 se presenta el desarrollo experimental utilizado en esta tesis, donde se da una explicación detallada acerca de cómo se realiza la síntesis, los parámetros que se varían durante los experimentos, y las técnicas utilizadas para

Introducción

caracterizar las muestras. Los resultados obtenidos se presentan y se analizan en el Capítulo 3 y finalmente en el Capítulo 4 terminamos con las conclusiones y perspectivas de este trabajo.



CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 COLOIDES

1.1.1 Definición

El término coloide deriva de la palabra griega que significa goma o cola, y fue aplicado alrededor de 1850 por el químico inglés Thomas Graham a polipéptidos como la albúmina y la gelatina, a las gomas vegetales de acacia, almidón y dextrina, y a compuestos inorgánicos como los hidróxidos metálicos gelatinosos. Estos compuestos no cristalizaban y se difundían muy lentamente cuando se disolvían o se dispersaban en agua.

Las soluciones coloidales en realidad son pseudo-soluciones porque son dispersiones de partículas con tamaños que van de la décima a la milésima de micrómetro, es decir, macromoléculas que estarían dispersas en un vehículo o fase continua. Hay una fase interna, dispersa o discontinua, en una fase externa, dispersante o continua. Estas partículas por su tamaño le confieren al sistema propiedades cinéticas, ópticas y eléctricas muy características.

1.1.2 Clasificación

Los coloides se pueden clasificar en función del grado de atracción que hay entre la fase dispersa y el medio dispersante. De acuerdo a las fases que componen el coloide, se pueden distinguir distintos tipos, como se indica en la tabla 1 [7]. También pueden clasificarse según sea su duración en *caduco* (cambian rápidamente) o *diuturno* (larga duración). Desde punto de vista de la química hay dos clases: **orgánicos o inorgánicos**.

Según sea el tipo de aglomerado que conforman se clasifican en *moleculares* (polimoleculares) y en *micelares* (unimoleculares). También pueden ser polares y no polares.

Tabla 1. Clasificación de los coloides

Fase Dispersa	Fase Dispersante	Nombre	Ejemplo
Sólido	Líquido	Sol	Oro en agua
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Sólido	Sólido	Gel	Rubí en vidrio
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Manteca
Gas	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno
Gas	Líquido	Espuma líquida	Crema de afeitar

Otra clasificación para los sistemas coloidales es liófilos o liófobos. En los sistemas *liófilos* (amigo del disolvente) hay mucha o ninguna atracción o afinidad entre el medio y las partículas. Estos sistemas son termodinámicamente inestables en lo que respecta a la formación de grandes agregados no coloidales. Si se trata de dos líquidos, la condición inestable correspondiente constaría de dos capas líquidas separadas.

Los sistemas *liófilos* son verdaderas soluciones de macromoléculas o de micelas (agregados de moléculas primarias más pequeñas) que tienen dimensiones en el intervalo del tamaño coloidal. En estos sistemas hay una fuerte atracción entre el medio y las partículas. Entre los coloides liófilos se cuentan muchos polímeros naturales y sintéticos, sustancias de gran importancia como proteínas, ácidos nucleicos, almidones y otras macromoléculas. En este grupo están comprendidos los coloides de asociación, formados por *micelas* que constan de una parte liófoba y una liófila, como son los jabones, detergentes, emulsificantes y humectantes, al igual que productos biológicos muy importantes, como ácidos cólicos, sus sales y sus derivados. Las soluciones de *coloides liófilos* difieren de las soluciones moleculares verdaderas porque el gran

tamaño de las macromoléculas o de las micelas conduce a propiedades distintas y a técnicas de estudio muy diferentes.

Para las propiedades de los coloides liófilos tiene mucha importancia la interfase y la zona de contacto con el medio de dispersión. En cambio, en el caso de los coloides liófilos no podría hablarse en rigor de esta interfase, porque no existe en el sentido estricto una región límite entre dos fases, aunque en la práctica esta región es importante, por ejemplo para interpretar el movimiento en presencia de un campo eléctrico de una macromolécula en solución acuosa.

1.1.3 Coloides Hidrófobos e Hidrófilos

Como en la mayoría de los sistemas el medio dispersante es agua, entonces se denominan hidrófobos (aversión al agua) e hidrófilos (afición al agua). Los coloides hidrófobos se forman por evaporación o enfriamiento sólido y no se pueden convertir nuevamente en soles invirtiendo los factores físicos, es decir, por agregado de disolvente o por calentamiento. Son irreversibles. En cambio, los coloides hidrófilos son reversibles, ya que luego de evaporar la fase dispersante hasta desecamiento, se puede obtener otra vez un sol añadiendo el medio dispersante.

Los coloides hidrófobos presentan movimiento Browniano que es un movimiento errático de las partículas debido a colisiones entre las mismas. Las partículas coloidales son pequeñas para ser vistas en el microscopio óptico, pero existen otros métodos ópticos para ponerlas en evidencia: consiste en hacer pasar un haz intenso de luz a través de un medio ópticamente claro. Las soluciones verdaderas son ópticamente

claras, en cambio las dispersiones coloidales dispersan la luz produciendo el *efecto Tyndall*.

Los coloides hidrófobos son inestables; la presencia en el medio de electrolitos (iones peptizantes) crea alrededor de las partículas una doble capa eléctrica (ver figura 1) que les permite permanecer separadas entre si y dispersarse sin sedimentar, lo que estabiliza el sistema. La pequeña cantidad de electrolitos que debe agregarse a un sol hidrófobo es para estabilizar el sistema, ya que de este modo todas las partículas se cargarán de la misma manera, todas positivas o todas negativas, y entonces se repelerán entre sí; al repelerse se estabiliza el sistema. La resultante de la capa difusa siempre será de la misma magnitud y de signo contrario a la de la capa fuertemente adherida.

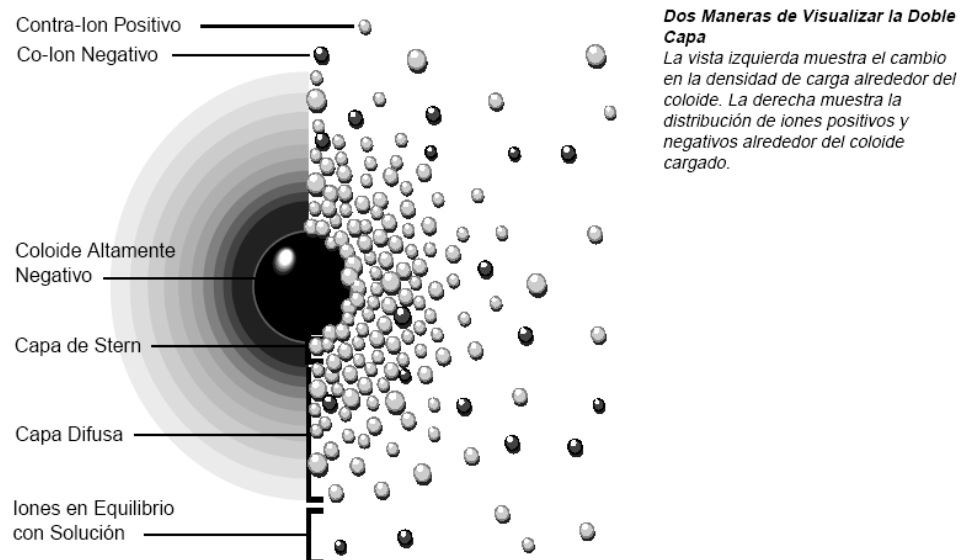


Figura 1. Esquema para visualizar la doble capa.

Todo sistema disperso es termodinámicamente inestable, tiende a reducir la energía libre formando aglomerados, y por eso es importante que estas partículas coloidales hidrófobas estén cargadas para mantenerse dispersas. Un exceso de

electrolitos produce la coagulación del sol, y el ión que produce la coagulación es aquel cuya carga es de signo opuesto a la partícula coloidal, con lo que el potencial Z disminuye, tiende a cero y se rompe el equilibrio del sistema.

Según la concentración de electrolitos que se agregue, éste puede actuar como peptizante o como coagulante. Si la cantidad es poca actúa como peptizante, dispersando las partículas coloidales, y si la cantidad es mayor produce coagulación. El efecto precipitante aumenta con la valencia del ión, cuanto mayor es la valencia, mayor es el efecto precipitante. La mezcla de dos soluciones de coloides hidrófobos con cargas eléctricas opuestas puede provocar por neutralización de las mismas, precipitación por formación de agregados, por lo que se les llama coloides irreversibles o suspensoides.

1.2 ESTABILIDAD DE LOS COLOIDES

A continuación se enlistan los principales factores que determinan la estabilidad de los sistemas dispersos:

- Grado de dispersión de la fase interna
- Viscosidad
- Temperatura
- Carga eléctrica de las partículas dispersas

La estabilidad del sistema aumenta cuando el grado de dispersión de la fase interna es elevado y homogéneo. El agregado de sustancias con propiedades reológicas a un sistema disperso favorece la estabilidad, ya que al aumentar la **viscosidad** del medio se dificulta la movilidad de las partículas, impidiendo que éstas se acerquen entre sí (en el caso de dispersiones coloidales que coagulen y de suspensiones que floculen). El aumento de la **temperatura** reduce la estabilidad de los

sistemas dispersos al disminuir la viscosidad y aumentar la movilidad de las partículas o gotitas dispersas [8].

Las partículas dispersas tienden a **cargarse eléctricamente** por adsorción de iones del medio o por pérdida de iones de las partículas, formándose una doble capa eléctrica que origina fuerzas de repulsión entre las partículas de cargas eléctricas similares, y evitando de esta manera el acercamiento de las mismas. Todo sólido sumergido en un líquido adquiere carga eléctrica en su superficie por adsorción de iones provenientes del medio dispersante o por pérdida de iones de la superficie del cristal.

Una partícula cargada negativamente atraerá iones de signo opuesto, es decir, *contraiones*. En ausencia de movimiento, estos iones serán neutralizados por iones de carga opuesta, pero a su vez estos iones dotados de movimiento browniano tienden a difundirse alrededor de las partículas. Por ejemplo, una partícula negativa va a atraer iones positivos, pero solamente una fracción de estos iones quedan firmemente adheridos a la superficie de ésta y forman una capa monomolecular de contraiones llamada **capa fija** (modelo de Helmholtz) (ver figura 2). La concentración de contraiones es mucho mayor en la superficie (capa de Stern), va disminuyendo hacia el interior del líquido, y los demás iones se distribuyen a distintos niveles de acuerdo a la carga de la partícula, formando lo que se llama **capa difusa o de Gouy-Chapman**. Sin embargo, hay un punto de la capa difusa donde la carga eléctrica de la partícula no se hace sentir más y a ese punto se le llama punto de neutralidad. Como no se puede medir la carga de la partícula, lo que se mide es la diferencia del potencial que hay entre la zona de separación de la capa fija y la capa difusa y el punto de neutralidad. A ese potencial se le llama potencial Z (debido a que se le representa con la letra griega zeta, ζ) y es la verdadera estimación de la carga de la partícula [9]. Las fuerzas de repulsión entre las

partículas están dadas por el espesor de la capa difusa, que es el potencial Z. Se mide con un zetámetro que mide movilidad electroforética.

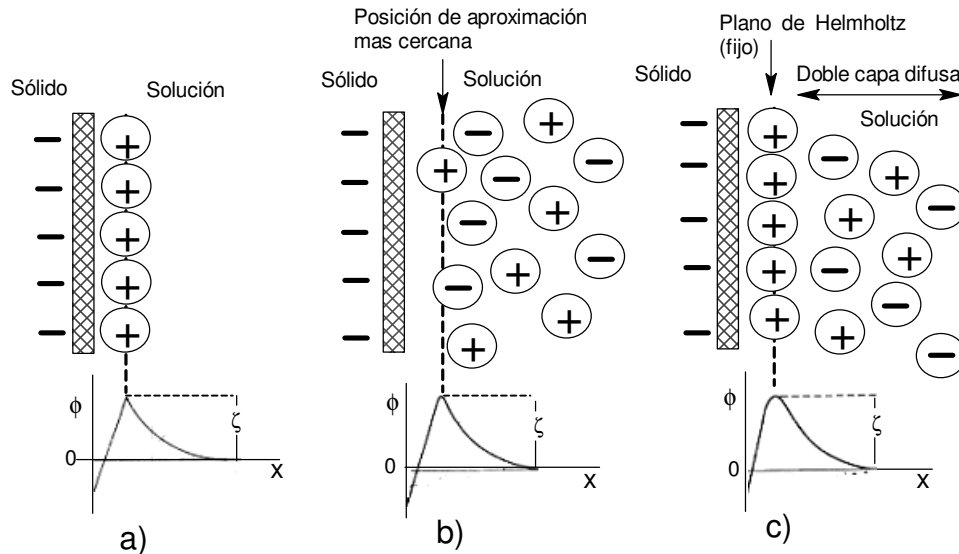


Figura 2. Tres modelos para la estructura de la doble capa eléctrica (de Helmholtz, de doble capa difusa de Gouy-Chapman y de Stern), en los que se muestran las variaciones de potencial eléctrico ϕ con la distancia x a las cargas negativas que se encuentran en la superficie.

1.3 MÉTODOS PARA PREPARAR DISPERSIONES COLOIDALES

Las dispersiones coloidales se preparan de diversos modos [8]. Algunas sustancias se conocen como *coloides intrínsecos* y forman con facilidad soles cuando se ponen en contacto con un medio de dispersión adecuado. Por ejemplo, una solución coloidal de almidón se prepara fácilmente introduciendo almidón en agua hirviendo. Los coloides intrínsecos en general son *liófilos* y suelen ser macromoléculas (como las proteínas) o moléculas de cadena larga con grupos polares en los extremos, que tienden a agregarse y formar micelas. Por otro parte, los *coloides extrínsecos* no forman dispersiones coloidales con facilidad y es necesario emplear métodos especiales; los coloides *liófilos* suelen ser de este tipo. Los métodos usados se dividen en dos tipos:

- 1.3.1 Método de condensación. Los materiales se encuentran inicialmente en solución verdadera. Se utilizan reacciones químicas para producir el sol; se tiene cuidado de evitar que las partículas crezcan y precipiten. Los factores más importantes son la producción de núcleos, su crecimiento y su estabilización. En soluciones sobresaturadas se forman núcleos de una nueva fase. La sobresaturación indispensable para la formación de núcleos se consigue por un proceso químico en que se forman productos poco solubles en el disolvente usado, o por cambio de disolvente. También por adición a la solución de una sustancia de otro componente que reduce la solubilidad. El aumento de tamaño de los núcleos se debe a su crecimiento, por sustancia en exceso en la solución sobresaturada, y la aglomeración de los núcleos existentes. El tamaño de partícula dependerá de las velocidades relativas de dichos procesos.
- 1.3.2 Método de dispersión. El material que originalmente se encontraba en forma masiva se desintegra en partículas de dimensiones coloidales. En un procedimiento, llamado *peptización* (del griego *pepticos*, que favorece la digestión), la desintegración se lleva a cabo por acción de una sustancia llamada *agente peptizante*. Por ejemplo, la celulosa se peptiza por adición de disolventes orgánicos, como mezclas de etanol-éter, que conducen al conocido "*colodión*". Los métodos de dispersión física también son de utilidad para producir dispersiones coloidales. Por ejemplo, el molino coloidal, a través del cual se hace pasar el medio de dispersión y la sustancia que se va a dispersar, muele el material y produce partículas coloidales. Otra técnica es la desintegración eléctrica, en la cual se hace pasar un arco entre electrodos metálicos bajo el agua, para producir un sol metálico.

1.4 MÉTODO DE SOL-GEL

Como ya se había mencionado, un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un líquido, mientras que un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrado en una fase líquida, con dimensiones coloidales. Es posible formar un gel a partir de un sol cuando las fuerzas de dispersión atractivas causan que estos se peguen de tal manera que formen una estructura en forma de red. La generación de un gel, generalmente comienza con la formación de fractales a través de su agregación y crecimiento hasta que se empalman y forman enlaces unos con otros. La gelación que es el punto en que aparece un agregado y comienza a expandirse y unirse con otros a través del sol. Si la dimensión del gel es mayor que unos cuantos milímetros entonces se le denomina *monolito*. Alternativamente, la gelación puede ocurrir por la rápida evaporación del disolvente.

El termino envejecimiento es aplicado al cambio de estructura y propiedades del material después de la gelación e involucra procesos de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros y transformación de fase entre las fases sólidas y líquidas. Algunos geles exhiben encogimiento denominado *sinéresis* debido a la formación de enlaces y atracción entre partículas que provocan una contracción de la red y expulsión del líquido a través de poros.

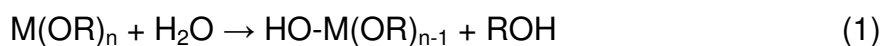
El encogimiento de un gel, mediante sinéresis o por evaporación del disolvente durante el secado o calcinado del material involucra la deformación de la red y el transporte del líquido a través de poros. Si el secado ocurre bajo condiciones normales de presión y temperatura, entonces ocurre un aumento en la presión capilar y causa un encogimiento del gel que se le denomina xerogel. Pero si el gel es secado en una autoclave bajo condiciones críticas, no hay interfase entre el líquido y el vapor, así que

no hay fuerzas capilares para encoger al gel y se forma un aerogel. La preparación de xerogeles y aerogeles es muy útil para la obtención de materiales altamente porosos y con gran área superficial.

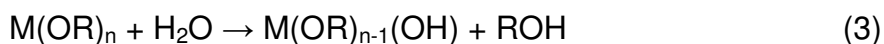
Alternativamente, después de secar el gel se tiene un material que sigue siendo amorfo, pero en ocasiones ocurre cristalización del material después de calentarlo. Si se desea obtener un material libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente alta para causar sinéresis. En materiales amorfos el transporte de los átomos se da por flujo para producir una contracción y cambio en la red, y entonces se dice que ha ocurrido una sinéresis viscosa. Para materiales cristalinos la sinéresis se da por difusión de los átomos.

El método de sol-gel [6, 11-14] es muy usado para la preparación de materiales (como cerámicos, pigmentos, fibras, etc.) formados a partir de agregados de partículas a través del crecimiento de ellas en un solvente, con la ventaja de obtener materiales con tamaño de poro más pequeño que el obtenido por otros métodos. Se utilizan soles que son mezclados con un líquido que causa una mayor interacción entre dichas partículas y forman un gel. El gel es secado, calcinado y molido para formar un polvo.

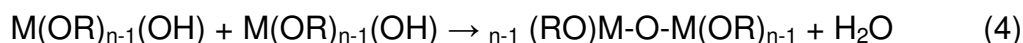
La química del método sol-gel está basada en reacciones de hidrólisis y condensación de compuestos metálicos con ligantes inorgánicos como nitratos $M(NO_3)_n$, sulfatos $M_2(SO_4)_n$, cloruros $M(Cl)_n$, etc., u orgánicos como esterres metálicos y metal alcóxidos $M(OR)_n$. Estos últimos son de la clase de precursores más usados comúnmente en procesos de sol-gel, los alcóxidos, en los que el átomo del metal o metaloide, se encuentra unido a ligantes del tipo alcoxi (metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, terbutoxi, etc.). La reacción de hidrólisis de alcóxidos metálicos ocurre de la siguiente manera:



Dependiendo de la cantidad de agua y del acelerador de la reacción presente, la hidrólisis puede llegar a completarse (1) o sólo ser parcial (2):



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante una reacción de condensación (se libera una molécula pequeña que puede ser agua o un alcohol). Si la condensación continúa se llega a la polimerización (4).



Para el compuesto de interés, se sabe que por este método pueden obtenerse partículas coloidales de TiO_2 que pueden clasificarse como un sistema disperso liófilo, hidrófilo y extrínseco.

1.5 MONOPARTÍCULAS

Se definen como monopartículas a aquellas partículas que poseen un tamaño, forma y composición uniforme y cuya distribución de tamaños esta normalmente limitada dentro de un 10% en desviación estándar relativa o coeficiente de variación (5):

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (5)$$

CV : Coeficiente de variación

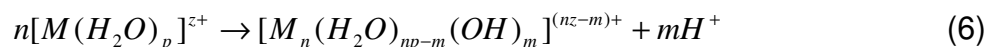
S : Desviación estándar típica

\bar{X} : Tamaño promedio de partícula

Son materiales particularmente ideales para ser usados no solamente como modelos para verificar predicciones teóricas sino también para obtener materiales con nuevas propiedades útiles aplicables a la industria. Una característica esencial de un sistema de partículas monodispersas es que la nucleación termina tan pronto que el

crecimiento comienza. Como resultado, el número de partículas generadas es invariable después del estado de nucleación. En otras palabras, el número final de partículas, o el tamaño de partícula está determinado en un periodo muy corto de tiempo.

Se ha puesto especial interés en conseguir métodos que permitan obtener partículas monodispersas. En particular, varios estudios han examinado métodos para la preparación de este material a partir de soluciones. Esto se basa en el argumento de que este material debe ser puro, estequiométrico, denso, simétrico y prácticamente monodisperso. Se dice que la preparación de dispersiones estables se facilita con el uso de partículas de tamaño uniforme. Existe una variedad enorme de materiales que pueden crecer como esferas monodispersas a partir de soluciones. Para ello, puede usarse el método conocido como *hidrólisis forzada* (6) que promueve la desprotonación de iones metálicos hidratados, seguido de una polimerización.



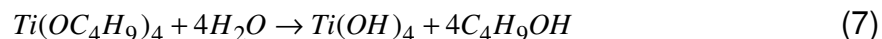
Por supuesto, la hidrólisis y polimerización pueden ocurrir neutralizando un sol con una base, pero esto no da control sobre la morfología de la partícula. Los mejores resultados se obtienen bajo condiciones suaves y de baja concentración. Esta técnica permite obtener buenos rendimientos de partículas uniformes, pero es muy sensible a factores como la concentración del precursor, el pH, la naturaleza del anión y la temperatura.

CAPITULO 2
DESARROLLO EXPERIMENTAL

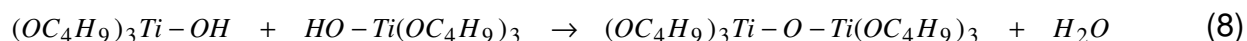
2.1 SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

La obtención de partículas de TiO_2 se logró a partir del método sol-gel basado en la hidrólisis y condensación de butóxido de titanio $Ti(OC_4H_9)_4$.

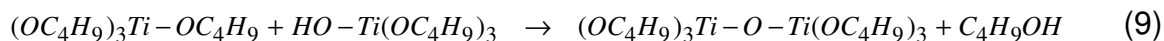
Dependiendo de la cantidad de agua y la presencia de catalizador, la hidrólisis puede ser completa (7) o darse parcialmente, $Ti(OC_4H_9)_{4-n}(OH)_n$.



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse a través de una reacción de condensación como:



ó



Si la reacción hace que varias moléculas se unan entre sí dando lugar a macromoléculas, entonces se dice que ocurre una polimerización. Una macromolécula es una molécula de gran tamaño formada de cientos o miles de unidades llamadas monómeros, capaces de formar por lo menos dos enlaces. Un oligómero es una molécula de tamaño intermedio (más que “mono”, pero mucho menor que “macro”). El número de enlaces que puede formar un monómero es llamado *funcionalidad* y, para este caso, los monómeros de TiO_2 pueden ser bifuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales, con lo que pueden formarse cadenas, anillos, etc. Como resultado de la polimerización se generan estructuras tridimensionales de diferentes formas entre ellas esféricas.

Existen variantes acerca de las condiciones de reacción necesarias para controlar el tamaño y la forma de la partícula, y en nuestro caso se implementó la

metodología reportada por E. Mine *et al* en que utiliza acetonitrilo como segundo disolvente en presencia de un catalizador básico para obtener partículas esféricas de TiO_2 de tamaño nanométrico con una distribución de tamaños estrecha [13].

El proceso de formación de TiO_2 coloidal involucra fenómenos de nucleación y crecimiento de partícula, los cuales dependen fuertemente de las condiciones de reacción y de la estabilidad del sistema disperso formado que, entre otros factores, está dado por el grado de dispersión de la fase interna, la viscosidad, la temperatura y la carga eléctrica de las partículas dispersas. Para el sistema en estudio, uno de los factores más importantes es la carga eléctrica de las partículas.

Se ha observado [14] que dada la alta hidrofiliidad del TiO_2 debido a la carga negativa superficial que le confieren los grupos hidroxilo asociados a la partícula, el tamaño y forma de las partículas durante los procesos de formación dependen fuertemente del pH. Por tanto, la hidrólisis de alcóxidos de titanio puede ocurrir tanto en medio ácido como en básico (ver figura 3). En medio ácido se forma predominantemente un gel, que promueve la formación de partículas con tamaños entre 6 y 40 nm [15] mientras que en medio básico se favorece la formación de un sol, cuyos tamaños son mayores a 100 nm [11]. El pH para el sistema en estudio es impuesto con el uso de catalizadores básicos.

Por otro lado, la velocidad a la que ocurre la hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ también influye en el tamaño y la distribución de las partículas formadas y ésta puede ser controlada al variar las cantidades de precursor de titanio y de acetonitrilo en la mezcla de reacción.

Por todo lo anterior se decidió estudiar el efecto de variar algunas de estas condiciones de reacción para ver cómo influyen en la obtención de TiO_2 y con el fin de controlar la forma y el tamaño de dichas partículas. Los estudios realizados son:

Desarrollo experimental. Síntesis de las muestras

- Uso de catalizador básico: metilamina (MA), dimetilamina (DMA) y NH_4OH , a una concentración de 0.01M cada uno.
- Concentración del precursor de Titanio: 0.003, 0.03, 0.3M
- Cantidad de acetonitrilo: 15, 45, 85%vol
- Calentamiento de la muestra (3 hrs): 100, 150, 200, 300, 500, 700 y 900°C.

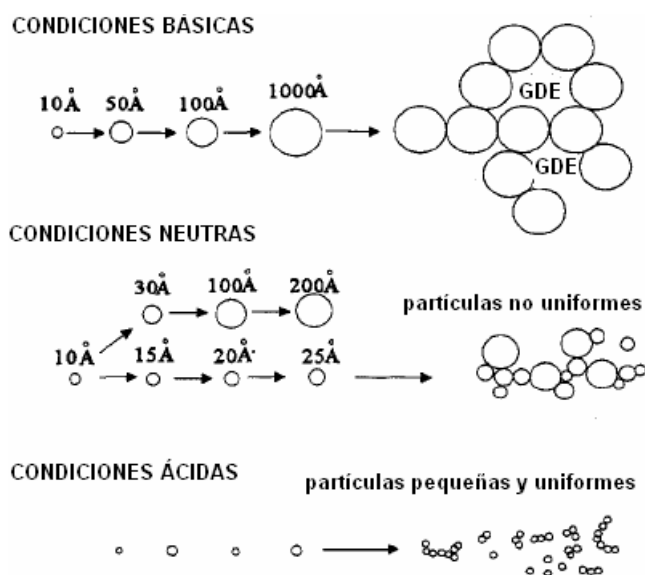


Figura 3. Influencia del pH sobre el tamaño de partícula.

La técnica (ver figura 4) consiste en añadir lentamente una solución etanólica de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ a una mezcla bajo agitación moderada de agua destilada, catalizador, etanol y acetonitrilo a 10°C. Después de agregar el $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, la mezcla de reacción se agita por 20 minutos más. Es importante que una vez terminada la reacción no deba pasar más de dicho tiempo para separar TiO_2 de la suspensión blanca obtenida, ya que puede ocurrir agregación de partículas. El proceso de separación consiste en centrifugar la muestra a 5000 rpm durante 20 minutos separando por decantación el sobrenadante y posteriormente al sedimento se le adiciona agua destilada y se resuspende por

sonicación para volver a centrifugarlo (bajo las mismas condiciones). Todo esto con el fin de eliminar parte de la materia prima que pudo no haber reaccionado, subproductos de la reacción y los disolventes utilizados. El lavado de la muestra debe efectuarse por triplicado para asegurar la pureza de la misma, factor muy importante para realizar los estudios de caracterización. Finalmente, TiO_2 se resuspende con etanol y se deja reposar hasta que se evapore el disolvente. El producto seco obtenido se somete a un proceso de calentamiento a diferentes temperaturas (10) en una mufla convencional durante 3 horas y se obtiene finalmente TiO_2 sólido.



Las concentraciones indicadas se consideran respecto al volumen total de la mezcla de reacción; es decir, se agrega tanto reactivo como sea necesario para ajustar la concentración requerida.

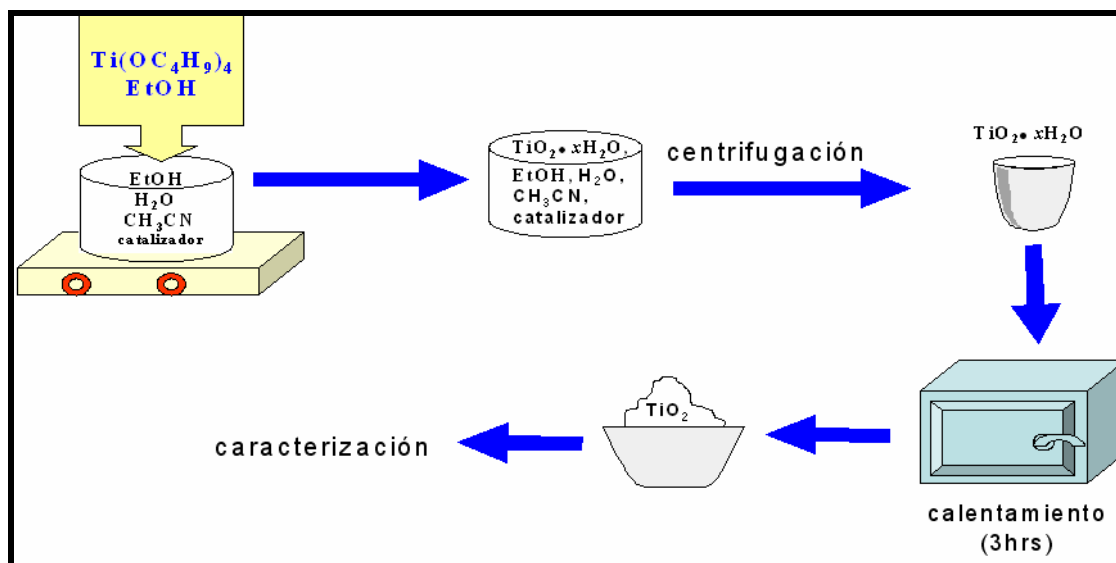


Figura 4. Procedimiento general para la síntesis de TiO_2

2.2 CARACTERIZACIÓN

Uno de los análisis más usados para estudiar el tamaño, forma, textura, y detalles superficiales de partículas es la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) [16]. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que estas sean conductoras. Con ella pueden observarse características en la muestra con tamaños de hasta algunas decenas de micrómetros. Cubre un intervalo de magnificación entre la resolución límite más baja que alcanza un microscopio óptico ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) y arriba de la resolución límite de trabajo de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) ($\sim 0.2 \text{nm}$). Así que el SEM puede utilizarse para estudiar estructuras en un amplio intervalo, de 10^{-6}m hasta 10^{-9}m .

La técnica (ver figura 5) consiste en hacer incidir electrones con una energía entre 10 y 20 keV, los cuales son barridos continuamente sobre una muestra. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente, con ellos se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La producción de electrones secundarios depende de varios factores. Por ejemplo, del ángulo de contacto contra los

electrones incidentes y el detector (efecto de inclinación), asimismo de la forma de la superficie; varios bordes producen muchos electrones secundarios (efecto de borde).

Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra. Así, los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados y éstos revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones (principalmente por electrones secundarios) y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Los microscopios utilizados fueron JEOL JSM 5600-HV y JEOL JSM 5200-HV. Para el análisis con SEM la muestra debe ser molida y resuspendida en etanol por sonicación. Luego una gota de la suspensión se coloca sobre un sustrato de silicio (previamente limpiado) y se deja secar. Si se desea, para eliminar efectos de carga en la superficie (debido a la naturaleza semiconductora del TiO_2) es necesario cubrir a la muestra con una delgada capa de material conductor como oro, y en este caso se realiza con el método conocido como Sputtering (pulverización catódica en alto vacío)

[17]. Esta técnica está basada en la erosión de átomos de una muestra metálica mediante un plasma energético (Ar y N₂ ionizados por un campo eléctrico). Los átomos liberados se desvían por el gas residual y se forma un depósito. Los iones del plasma transfieren su momento al metal y el exceso de energía lo elimina éste mediante la expulsión de un átomo. La trayectoria general de los átomos de metal liberado es hacia el ánodo, pero pueden ser desviados por el gas residual de manera que chocan formando agregados que pueden depositarse sobre la muestra.

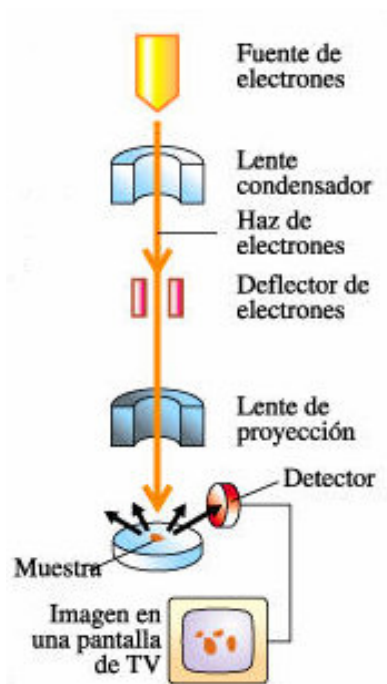


Figura 5. Componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido.

Como ya se había mencionado en la introducción, el TiO₂ puede presentar diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura de calentamiento. Por dicha razón, el uso de la Difracción de Rayos X (XRD) permite determinar qué tipo de arreglo cristalino posee la muestra, y el tamaño y geometría de la celda unitaria se

deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción. Dicha técnica está fundamentada en el fenómeno de difracción que se produce cuando una onda se dispersa al contacto con obstáculos separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda. Para que ocurra difracción en una muestra debe cumplirse la ley de Bragg [18]:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (11)$$

Donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero siempre que $\text{sen}\theta$ no exceda la unidad, d es la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos con un ángulo θ cuya magnitud es función de los índices de Miller (h, k, l) y de los parámetros de red. Por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cúbica se tiene que la distancia interplanar es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (12)$$

La ley de Bragg supone que si un haz de ondas paralelas, monocromático y coherente (en fase) de rayos X incide con un ángulo θ en dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' separados por una distancia d , dos rayos de este haz (1 y 2) pueden ser dispersados (1' y 2') por dos átomos P y Q de tal manera que ocurre interferencia constructiva; es decir, que ambas ondas tengan la misma longitud de onda y la misma fase cuando sufren dispersión, reforzándose mutuamente (ver figura 6). Para ello la diferencia de distancia recorrida entre 1-P-1' y 2-Q-2' equivalen a un número entero, n , de longitud de onda λ :

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad \text{ó} \quad n\lambda = d\text{sen}\theta + d\text{sen}\theta = 2d\text{sen}\theta \quad (13)$$

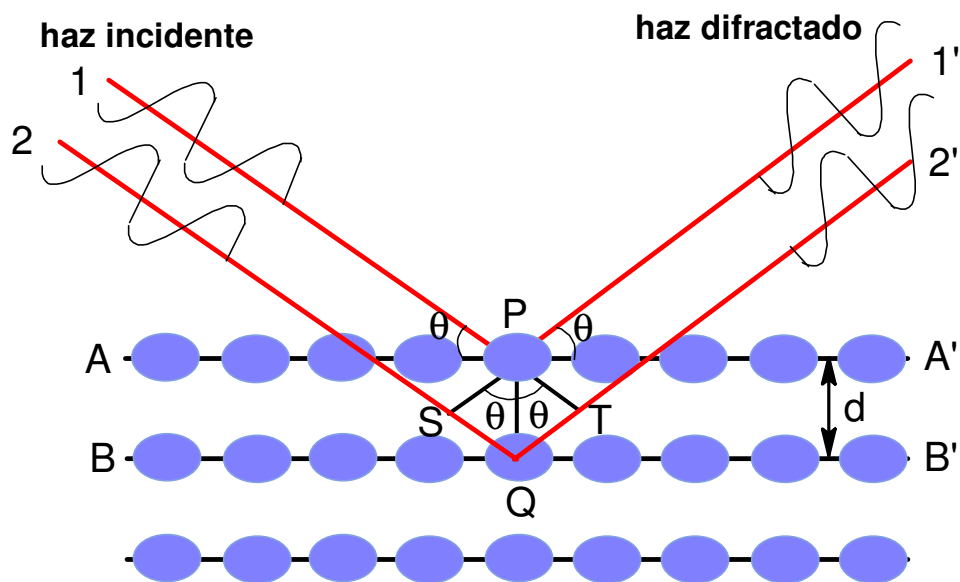


Figura 6. Deducción de la ley de Bragg para la difracción de rayos X.

Aunque la ley de Bragg es una condición necesaria, no es suficiente para la difracción de cristales reales. Esta ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdas unitarias con átomos sólo en los vértices. Los átomos situados en otras posiciones actúan como centros extras de dispersión que a ciertos ángulos de Bragg pueden producir dispersiones desfasadas. El método utilizado para medir la muestra es el de polvos, en el cual la muestra pulverizada es expuesta a los rayos X. Cada partícula de polvo es un cristal, teniendo gran cantidad de ellos se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción. La muestra se coloca de modo que gire alrededor de un eje (ver figura 7). En un punto dado se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan en un contador. La muestra, la fuente de rayos X y el contador están en un mismo plano. El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje y la posición angular, en función de 2θ se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador

se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra represente un giro de 2θ del contador, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado.

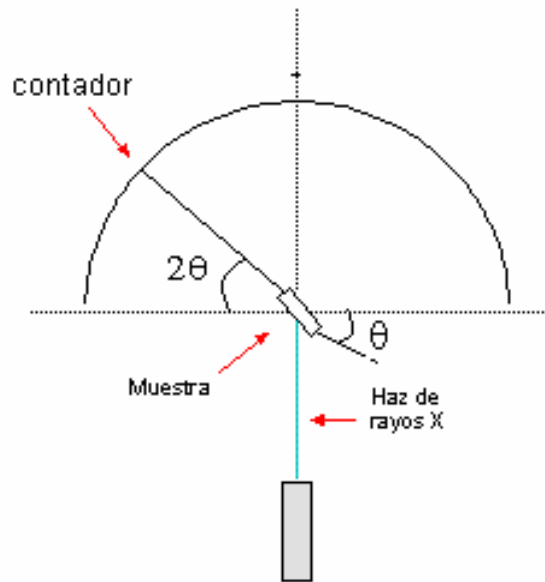


Figura 7. Modo de operación de un difractómetro de rayos-X.

El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado se registra en función de 2θ . El ángulo 2θ es el denominado ángulo de difracción y se determina experimentalmente. Los picos de alta intensidad que aparecen en un difractograma aparecen cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de difracción de Bragg, y estos picos corresponden a índices de planos.

Se utilizó un difractómetro **Siemens D-500** con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) con una base de datos integrada que contiene patrones característicos de varios compuestos entre ellos de TiO_2 . La intensidad de la difracción se midió cada 0.02° por 8 segundos en 2θ en un intervalo de 2° a 110° a temperatura ambiente.

2.3 REACTIVOS UTILIZADOS

Butóxido de Titanio, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Sigma-Aldrich, pureza >97%, peso molecular 340.22 g/mol, densidad = 1.0 g/cm^3 , punto de ebullición 206°C (10 mmHg).

Hidróxido de amonio, NH_4OH 28-30%, Aldrich, reactivo analítico, peso molecular 35.05 g/mol, densidad = 0.99 g/cm^3 .

Metilamina, CH_3NH_2 , solución en H_2O 40% peso Aldrich, reactivo analítico, peso molecular 31.06 g/mol, densidad = 0.897 g/cm^3 .

Dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, solución en H_2O 40% peso Aldrich, reactivo analítico, peso molecular 45.09 g/mol, densidad = 0.890 g/cm^3 .

Agua Destilada, J.T. Baker, reactivo, peso molecular 18 g/mol,

Alcohol etílico absoluto, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Sigma-Aldrich, 99.5% reactivo analítico, peso molecular 46.07 g/mol, densidad = 0.79 g/cm^3 , punto de ebullición 78°C .

Acetonitrilo, CH_3CN J.T. Baker, reactivo analítico, peso molecular 41.0 g/mol, densidad = 0.783 g/mL , punto de ebullición 82°C

2.4 APARATOS UTILIZADOS

Parrilla de agitación con calentamiento *Cole-Parmer*

Sonicador con calentamiento *Cole-Parmer*

Centrifuga *Sol-bat J-600*

Mufla-Horno eléctrico *Thermolyne type 1400 Furnace*

pH-metro 530 *Corning Pinnacle electrodo 3 en 1*

Recubridor de oro "Sputtering" *HummerVI-A, Anatech LTD.*



CAPITULO 3
RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como se mencionó en capítulos anteriores, la síntesis de TiO_2 a través del método sol-gel involucra reacciones de hidrólisis y condensación, cuya cinética es muy rápida para alcóxidos de metales de transición como $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ [10]. Sin embargo, es posible desacelerar estas reacciones, si se controlan adecuadamente algunos parámetros de síntesis (tipo de catalizador, temperatura, cantidad de precursor, disolvente, etc.). Esto se ve reflejado en las características finales del producto obtenido, como son la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas. Por dicha razón, para la obtención de partículas esféricas monodispersas de TiO_2 es muy importante que la hidrólisis se lleve a cabo con una cinética lo suficientemente rápida para asegurar el crecimiento y la precipitación ideales de las partículas, pero no tan rápido como para que la precipitación ocurra inmediatamente después de la adición de los reactivos. Si la reacción es extremadamente rápida, se producen áreas locales de supersaturación en el sol, dando como consecuencia la formación de precipitados no uniformes. Otro aspecto a considerar para lograr una síntesis exitosa es la estabilización de la partícula durante su crecimiento en el sol. Durante la etapa inicial de crecimiento la superficie de la partícula debe estar lo suficientemente cargada o estéricamente estabilizada para que las fuerzas electrostáticas entre partículas provean una repulsión natural y se evite la formación de agregados.

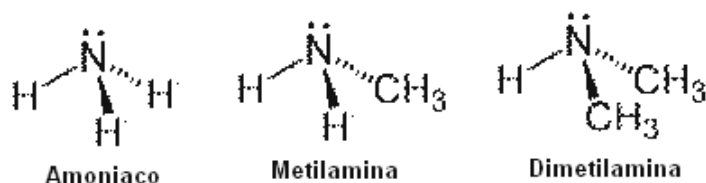
3.1 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR

A partir de la metodología descrita en el capítulo 2 se realizaron pruebas utilizando amoníaco, dimetilamina y metilamina como catalizadores. La tabla 2 muestra las concentraciones utilizadas para la síntesis:

Tabla 2.

Reactivo	Concentración
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.03M
H ₂ O	0.2M
Catalizador	0.01M
CH ₃ CN	42% vol
Etanol	58% vol

Para todos los casos, la síntesis se realizó a 10°C mientras que la temperatura de calentamiento fue de 150°C (3 hrs).

**Figura 8.** Estructura química de los catalizadores utilizados.

Como se observa en la figura 8, los catalizadores empleados poseen una distribución espacial similar; geometría triangular piramidal con el nitrógeno como átomo central con hibridación sp^3 , tres enlaces de tipo covalente y un par libre de electrones. Este par de electrones sin compartir en el nitrógeno domina la química de este tipo de compuestos. Les confiere el carácter básico y nucleofílico. Cuando se encuentran en disolventes próticos como alcohol o agua, se establece un equilibrio en el cual el disolvente actúa como ácido y transfiere un protón al compuesto aminado(15).

Su fuerza como base se puede medir por medio de la definición de una constante de basicidad K_b (16). Mientras mayor sea el valor de K_b (y menor el valor de pK_b) es más favorable el equilibrio para la transferencia del protón y la base es más fuerte y nucleófila. Para la reacción:



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]} \quad pK_b = -\log K_b \quad (16)$$

se tiene en la tabla 3 que el pK_b de cada catalizador es:

Tabla 3

Catalizador	pK_b
NH_3	3.74
CH_3NH_2	3.34
$(CH_3)_2NH$	3.27

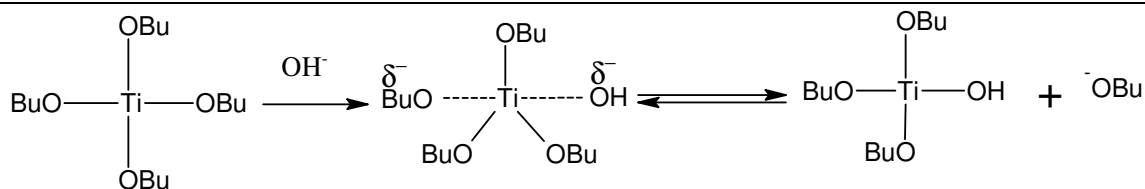
Estos valores indican que la base más fuerte es la dimetilamina seguida de la metilamina, siendo el amoníaco el catalizador menos básico. Lo anterior se debe a que los metilos unidos covalentemente a la metilamina y dimetilamina son grupos donadores inductivos de electrones porque forman enlaces tipo σ con el nitrógeno a causa de su baja electronegatividad por tener hibridación sp^3 y por tanto poco carácter s (25%).

Bradley [20] observó que la velocidad de hidrólisis de $Ti(OC_4H_9)_4$ es menor en condiciones básicas que en condiciones neutras o ácidas. La hidrólisis del precursor de titanio ocurre a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular; donde un grupo hidroxilo ataca al titanio y un ion butóxido se desplaza impulsado por su estabilización por puentes de hidrógeno del disolvente. En este caso, el papel del catalizador básico es generar nucleofilos (OH^-) vía desprotonación del agua:



Cuando un grupo butóxido es remplazado por un grupo hidroxilo, la densidad electrónica del titanio se reduce, acelerándose la velocidad de hidrólisis de otro butóxido (factor inductivo). Por tanto, en la hidrólisis del tetrabutóxido de titanio el paso limitante de la reacción es la hidrólisis del primer alcóxido, los faltantes butóxidos reaccionan más rápido para dar $Ti(OH)_4$.

Resultados. Influencia del catalizador



La adición nucleofílica de OH^- reduce la densidad electrónica del titanio. En el estado de transición, el metal adquiere una carga formal negativa que se estabiliza por los grupos hidroxilo y alcóxido que jalen densidad electrónica hacia sí. Si los sustituyentes son electrodonadores la velocidad de la reacción disminuye [19].

La figura 9 muestra las micrográficas del producto obtenido usando a) metilamina, b) dimetilamina y c) NH_3 . Se puede apreciar que la formación de partículas esféricas ocurre solamente cuando se utiliza NH_3 . La metilamina y dimetilamina, al tener una mayor fuerza básica que el amoníaco promueven la formación de un mayor número de OH^- disponibles para el ataque nucleofílico, haciendo más rápida la reacción de hidrólisis que en presencia de NH_3 , ya que no hay tiempo suficiente para que los monómeros formados se ordenen adecuadamente durante la condensación, lo que da como resultado la formación de partículas amorfas. La fuerza básica del amoníaco promueve la hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ de tal manera que ocurre un apropiado incremento en la cantidad de monómeros disponibles para favorecer la formación de partículas esféricas.

Estudios de solubilidad [14] demuestran que en solución a pH arriba de 7 se encuentra mayoritariamente el complejo $\text{Ti}(\text{OH})_4$, indicando que todos los sitios de coordinación de Ti^{4+} se encuentran ocupados, lo que favorece el proceso de condensación. Durante la condensación, los compuestos aminados utilizados para la síntesis de TiO_2 funcionan como controladores de partículas, ya que les aportan carga negativa a las partículas. Esto ayuda a prevenir la aglomeración de partículas al aumentar la fuerza electrostática repulsiva de las partículas ya formadas, debido a que

les dan un mayor potencial de superficie. Por consiguiente, la asociación de monómeros a la superficie de las partículas durante el crecimiento se ve favorecida.

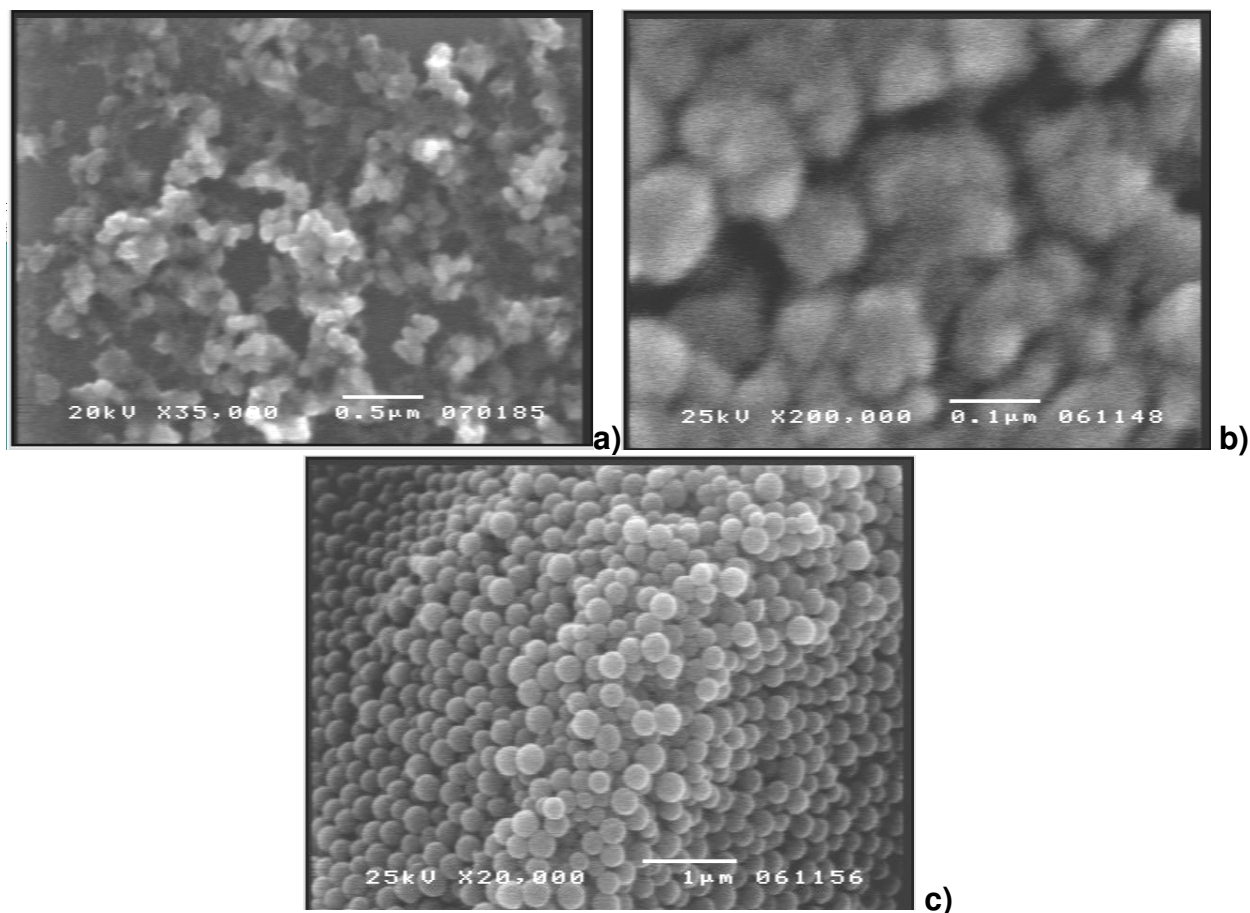


Figura 9. Fotografías por SEM de nanopartículas de TiO_2 preparadas con a) MA, b) DMA y c) NH_3 . Condiciones de reacción: 0.03M $Ti(OC_4H_9)_4$, 0.2M H_2O , 0.01M catalizador, 58%vol EtOH, 42% CH_3CN , temperatura de reacción $10^\circ C$, calentamiento 3 hrs a $150^\circ C$.

3.2 INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE TITANIO

A partir de los resultados obtenidos al preparar TiO_2 con diferentes catalizadores, se decidió que bajo la metodología experimental utilizada, el amoníaco resultó ser el mejor catalizador para la obtención de partículas esféricas. El siguiente paso consistió

en buscar qué concentración de butóxido de titanio es la adecuada para obtener partículas esféricas de tamaño nanométrico (ver tabla 4). Esto nos permite correlacionar el tamaño de las partículas obtenidas en función de la concentración.

Tabla 4. Concentraciones utilizadas

Reactivo	Concentración
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.3, 0.03, 0.003 M
H ₂ O	0.2M
NH ₄ OH	0.01M
CH ₃ CN	42% vol
Etanol	58% vol

Condiciones de reacción:
 Volumen total 10mL
 Temperatura de reacción 10°C
 Temperatura de calentamiento 150°C
 (3 hrs)

La figura 10 muestra las micrográficas por SEM de las partículas obtenidas en función de la concentración de butóxido de titanio. Se puede observar claramente que el tamaño de las partículas aumenta con la concentración. Este resultado se resume en la figura 11 donde graficamos el tamaño de la partícula en función de la concentración del precursor (Ti(OC₄H₉)₄). Sin embargo, dicha dependencia es no lineal [4] ya que el tamaño está directamente relacionado con el proceso de nucleación y crecimiento de partícula que involucran mecanismos que tampoco lo son.

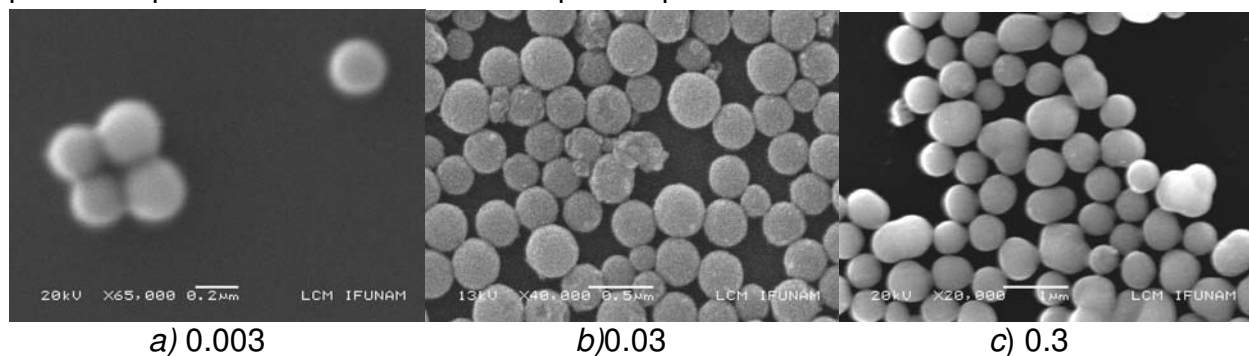


Figura 10. Fotografías por SEM de nanopartículas de TiO₂ preparadas a diferentes concentraciones de butóxido de titanio. Condiciones de reacción: 0.2M H₂O, 0.01M NH₄OH, 58%vol EtOH, 42% CH₃CN, temperatura de reacción 10°C, calentamiento por 3 hrs a 100°C.

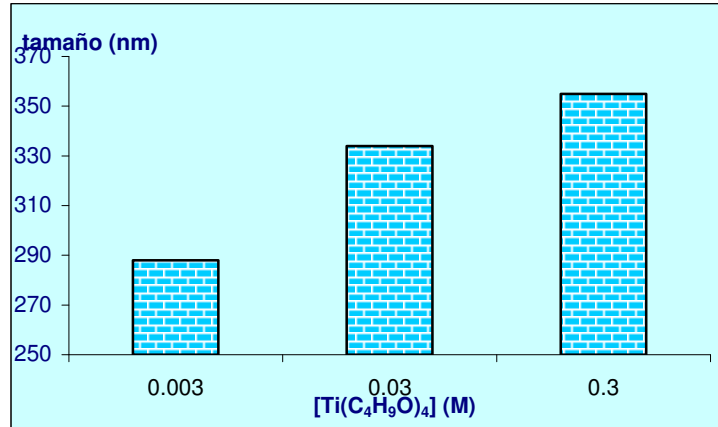


Figura 11. Efecto de la concentración del precursor de titanio sobre el tamaño de partícula.

En el crecimiento de partícula se presentan dos procesos diferentes de crecimiento: crecimiento por difusión controlada y crecimiento por reacción controlada, donde el paso limitante de la velocidad de crecimiento es la difusión del soluto desde el seno de la solución hacia las partículas crecientes y la condensación de monómeros en la superficie de estas partículas. La forma de la partícula, determinada durante la etapa de crecimiento, depende fuertemente de estos procesos. El crecimiento de partículas puede ser explicado en términos de la teoría de LaMer y Denegar [10], una de las más aceptadas para describir el mecanismo de crecimiento y formación de monopartículas. Este concepto se ilustra esquemáticamente en la figura 12.

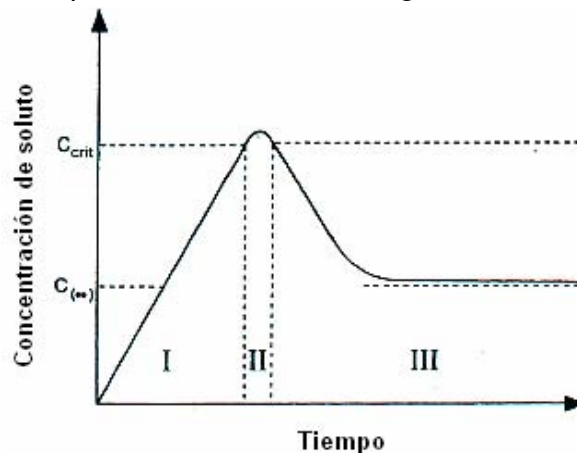


Figura 12. Diagrama de LaMer que ilustra la concentración de las especies precipitantes antes y después de la nucleación.

La supersaturación del soluto (monómero hidrolizado) se incrementa continuamente hasta llegar a una concentración crítica C_{crit} (I), donde la nucleación es extremadamente rápida (II). La precipitación de partículas reduce la supersaturación por debajo de C_{crit} , donde la nucleación es poco probable. Finalmente, el crecimiento de los núcleos existente continua hasta que la concentración se reduce para llegar a un equilibrio de solubilidad $C_{(\infty)}$.

Dado que la nucleación está directamente relacionada con la hidrólisis, la disponibilidad de moléculas de agua para reaccionar con las moléculas de alcóxido de titanio no es la misma en todos los casos. En términos del cociente $H_2O / Ti(OC_4H_9)_4$ (ver tabla 5), una menor proporción de agua hará que la hidrólisis del precursor de titanio y consecuentemente la condensación (polimerización) no sea completa. El grado de polimerización depende fuertemente del número de moles de agua adicionada. Si la cantidad es subestequiométrica, la hidrólisis del alcóxido no es completa, lo que da paso a la formación de oligómeros. En cambio, si la cantidad de H_2O es mayor ocurre una completa polimerización.

Tabla 5. Relaciones molares

Caso	Ti(OC₄H₉)₄ (M)	H₂O / Ti(OC₄H₉)₄
A	0.003	66.7
B	0.03	6.67
C	0.3	0.67

Cuando en el seno de reacción las condiciones son de baja concentración de monómero hidrolizado, el proceso que domina es el consumo de monómeros para dar lugar al crecimiento de las partículas, que a su vez depende de la disponibilidad de monómero en el medio. Dado que la cantidad de agua para cada caso es la misma,

existe un mayor número de moléculas de agua a bajas concentraciones de $Ti(OC_4H_9)_4$. Esto promueve la hidrólisis y da un mayor número de monómeros que pueden reaccionar para nuclearse (ver figura 13). Por tanto, la velocidad relativa de la nucleación y crecimiento de partícula se ve afectada por la hidrólisis: a menor hidrólisis menor nucleación y por tanto mayor tamaño (más crecimiento).

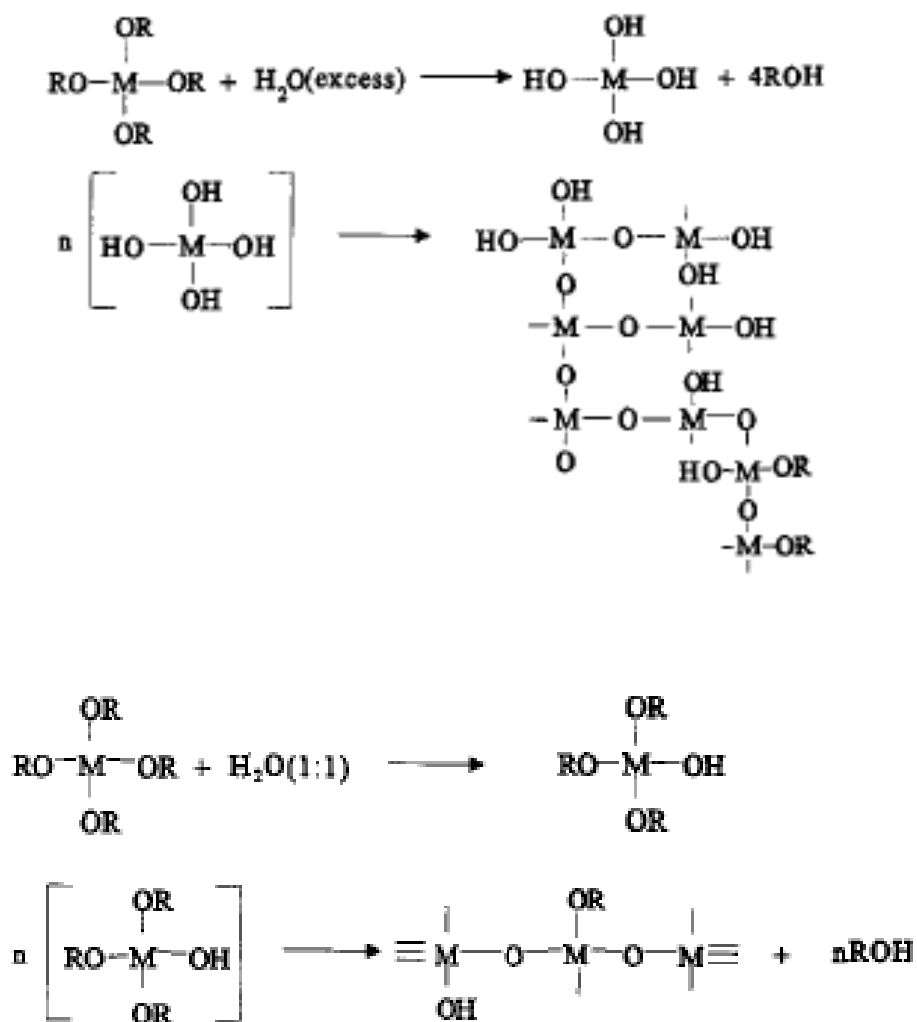


Figura 13. Influencia de la cantidad de agua sobre la hidrólisis de alcóxidos metálicos..

3.3 INFLUENCIA DEL DISOLVENTE

Como ya se vió, para la síntesis de nanopartículas esféricas de TiO_2 , el conocer las condiciones de reacción adecuadas para lograr el producto deseado es elemental. En particular, el medio de reacción juega un papel importante para el control de la forma que adquiere la partícula. En este caso, la reacción fue realizada en un medio polar con el uso de la mezcla etanol-acetonitrilo. Se realizaron tres pruebas diferentes en donde se varió el % de acetonitrilo CH_3CN en la mezcla de reacción. En todos los casos se preparó un volumen total de 40 mL, y las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla 6:

Tabla 6

	A	B	C
Reactivo	Concentración	Concentración	Concentración
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	0.03M	0.03M	0.03M
H_2O	0.2M	0.2M	0.2M
NH_4OH	0.01M	0.01M	0.01M
CH_3CN	15% vol	42% vol	85% vol
Etanol	85% vol	58% vol	15% vol

La figura 14 muestra las micrografías obtenidas por SEM y se puede observar que a baja y alta concentración de acetonitrilo ocurre la formación de partículas esféricas de tamaño no uniforme.

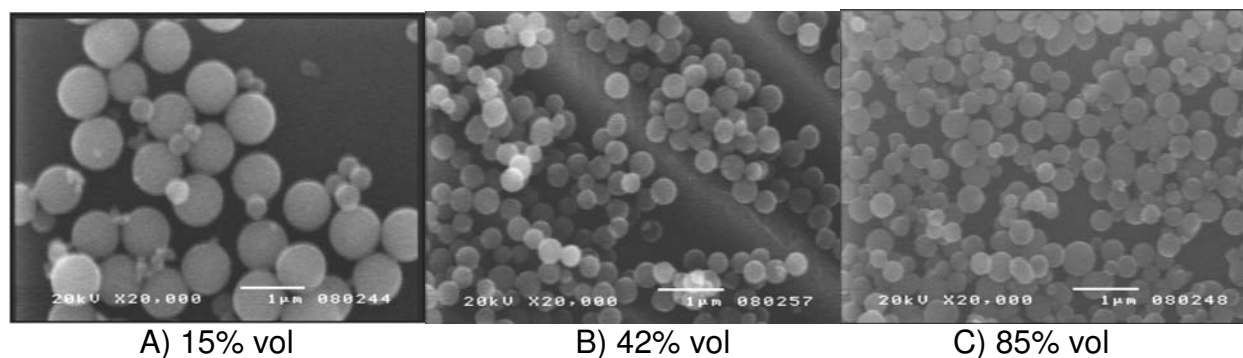


Figura 14. Fotografías por SEM de nanopartículas de TiO_2 preparadas a diferentes concentraciones de acetonitrilo.

El acetonitrilo es un disolvente aprótico que aún siendo muy polar no se ioniza de manera considerable, es un buen disolvente coordinante, posee una permisividad relativa (constante dieléctrica, ϵ/ϵ_0) de 36 comparada con la del agua que es de 81.7. Debido a su carácter polar, es altamente miscible con etanol al formar interacciones por puentes de hidrógeno y puede formar un azeótropo. Un azeótropo es una mezcla de dos o más componentes, cuya proporción es tal que el vapor producido por evaporación parcial tiene la misma composición que el líquido. Cuando una mezcla se encuentra en el punto del azeótropo (mezcla azeotrópica), dicha mezcla no puede ser destilable o separada en sus componentes.

En el *Handbook of Chemistry and Physics* [25] se encuentra la relación entre la fracción molar (X_n) y el punto de ebullición del azeótropo para el sistema binario etanol-acetonitrilo, y los datos se muestran en la tabla 7:

Tabla 7

Componente	Etanol	Acetonitrilo
Punto de ebullición componente puro (°C)	78.5	82
Fracción molar	0.5415	0.4585
Punto de ebullición del azeótropo (°C)	72.9	

La fracción mol de un componente para una mezcla de disolventes está dada por:

$$x = \frac{n}{n + n_2 + n_3 + \dots n_i} \quad (18)$$

donde n_2 , n_3 , n_i , representan los moles de los otros componentes presentes en la mezcla, y si se calculan las fracciones molares de los disolventes para cada muestra se tiene:

Tabla 8

	A	B	C
X_{EtOH}	0.84	0.56	0.14
$X_{\text{acetonitrilo}}$	0.16	0.44	0.86

Se puede observar que para el caso B, las fracciones molares son muy cercanas a las necesarias para formar un azeótropo, lo que sugiere que bajo estas condiciones de reacción se tienen moléculas de etanol y acetonitrilo altamente asociadas de tal manera que su comportamiento es como si fuera un sólo disolvente (ver figura 15).

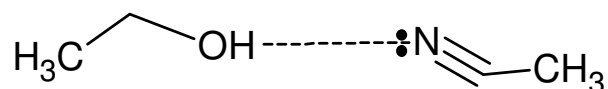


Figura 15. Asociación etanol-acetonitrilo.

Durante el crecimiento de partícula, esta interacción puede modificar el proceso de difusión de los monómeros hacia la superficie de la partícula, haciéndolo más lento y controlado. Asimismo, algunas moléculas de acetonitrilo, dado su carácter nucleofílico, pueden solvatar y adsorberse físicamente a la partícula por la interacción entre el par electrónico del átomo de nitrógeno del acetonitrilo y el grupo hidroxilo de moléculas del precursor de titanio hidrolizado en la superficie de la partícula, impidiendo que todos los sitios de reacción de la superficie de la partícula estén disponibles para que ocurra condensación (ver figura 16). Cuando la cantidad de acetonitrilo en el medio de reacción es baja, como en el caso A, entonces la disponibilidad de los sitios de reacción es tanta que la incorporación de monómeros a la superficie ocurre por todos lados, dando como resultado un crecimiento de partículas al azar, y como consecuencia la formación de partículas polidispersas se ve favorecida. Para el caso opuesto, la agregación se debe a la inestabilidad de la partícula por la disminución de su capa eléctrica causada por la asociación de los hidroxilos con moléculas de acetonitrilo.

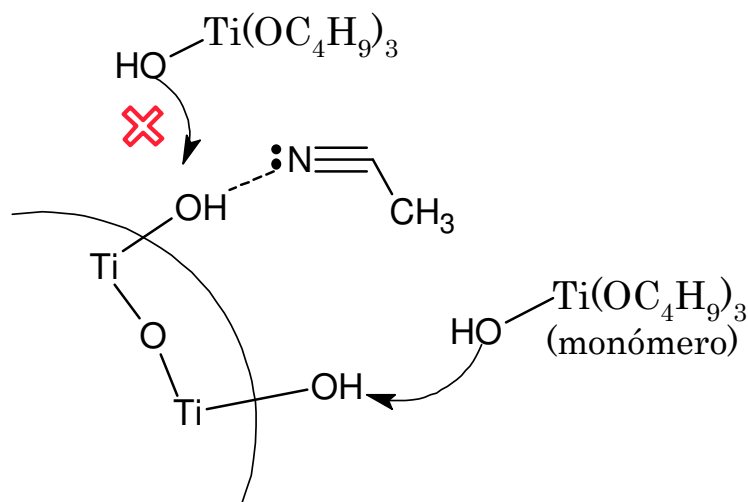


Figura 16. Influencia del acetónitrilo durante el crecimiento de partícula.

Por otro lado, como ya se había mencionado una de las reacciones involucradas en el proceso de sol-gel para sintetizar TiO_2 es la hidrólisis del alcóxido de titanio mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular. Este tipo de reacción, comúnmente se ve desfavorecida en disolventes próticos como el etanol, ya que tienden a desacelerar la reacción al agruparse en torno del nucleófilo reactivo, en este caso de $\text{Ti(C}_4\text{H}_9\text{O)}_4$. Las moléculas del solvente forman puentes de hidrógeno con el nucleófilo, orientándose y formando una "jaula" a su alrededor, y esto reduce la energía del estado fundamental del nucleófilo, con lo que disminuye su reactividad. En el caso de disolventes apróticos como el acetónitrilo, aumentan la energía del estado fundamental del nucleófilo y aceleran la reacción. Por tanto, una mezcla de etanol-acetónitrilo forma un disolvente con una nucleofilicidad menor que la de acetónitrilo puro, pero mayor que el etanol. Minegishi et. al [26] reportan dentro de una escala de reactividad nucleofílica para disolventes en el rango de $-4.47 \leq N \leq 23.43$ algunos valores para el sistema etanol-acetónitrilo como se muestran en la tabla 9.

Resultados. Influencia del disolvente

Tabla 9. Reactividad nucleofílica para el sistema etanol-acetonitrilo

% vol Etanol	% vol Acetonitrilo	<i>N</i>
20	80	5.77
50	50	6.37
67	33	6.74
80	20	6.94

Estos valores fueron obtenidos a partir del modelo de Mayr-Patz: $\log k_{20^\circ\text{C}} = s(N+E)$, donde k es una constante de velocidad de una reacción de segundo orden a 20°C relacionada con los parámetros de carácter nucleófilo N , carácter electrófilo E y una constante s definida a partir del 2-metil-1-pentano como nucleófilo de referencia [26]. Esta tabla nos indica que a mayor cantidad de acetonitrilo en la mezcla, el medio se vuelve más nucleófilo favoreciendo la hidrólisis del precursor de titanio en un tiempo corto.

Sin embargo, para la obtención de monopartículas esféricas de TiO_2 , se requiere que la reacción proceda de tal manera que la formación de intermediarios como $(\text{OH}_9\text{C}_4)_3\text{Ti-OH}$ necesarios para la condensación sea controlada. Por dicha razón, un medio de reacción altamente prótico o aprótico como en los casos A y C, respectivamente, no son tan convenientes. Por lo que la condición B es la más adecuada. Experimentalmente, el aumento en la velocidad de reacción de hidrólisis y consecuentemente de condensación al aumentar la cantidad de acetonitrilo en el medio, se comprobó por el tiempo en que se observó la aparición de turbidez en la mezcla de reacción y por el tamaño de partícula mostrado en las micrografías. La mezcla con 85% vol. de acetonitrilo mostró una turbidez casi instantánea después de haber adicionado las primeras gotas del precursor de titanio, indicando que la reacción fue rápida dando como resultado que durante la fase de crecimiento de partícula se

favoreciera la formación de partículas predominantemente pequeñas. Por el contrario, la mezcla con 15% vol. de acetonitrilo tardó algunos minutos más después de haber agregado todo el $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, obteniéndose partículas predominantemente grandes a consecuencia de un tiempo largo de reacción. Este efecto pudo deberse a una contribución entre el carácter nucleófilo del disolvente y por la viscosidad del medio que puede dificultar la movilidad de los monómeros desde el seno de la reacción hacia la superficie de la partícula.

3.4 TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO

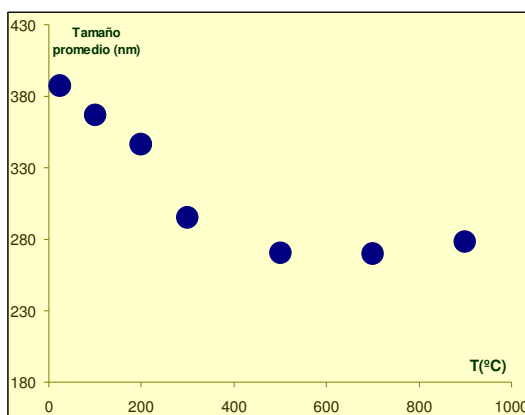
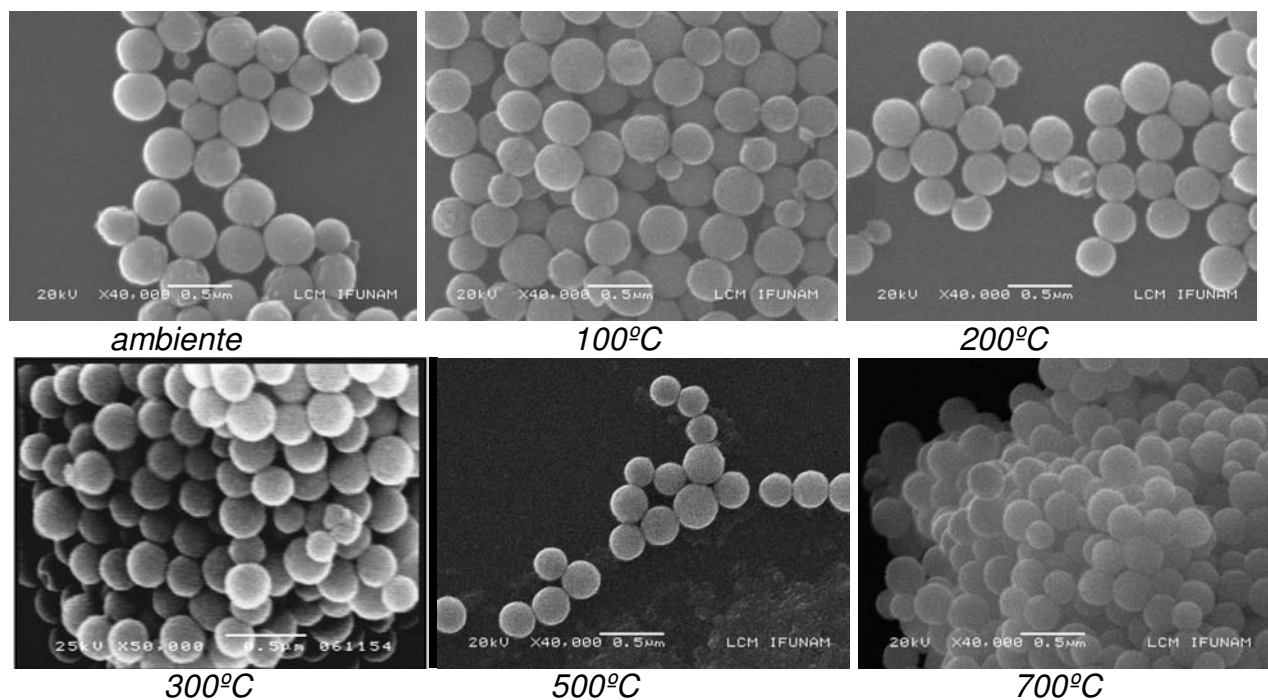


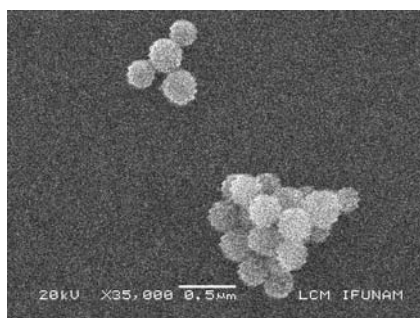
Figura 17. Efecto de la temperatura de calentamiento sobre el tamaño de partícula.

Muestras obtenidas a partir de utilizar 0.03M $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 0.2M H_2O , 0.01M NH_4OH , 58% vol de EtOH, 42% vol de CH_3CN se calentaron durante 3 horas. La figura 17 muestra el efecto de la temperatura de calentamiento sobre el tamaño de partícula, en donde se observa que el tamaño disminuye al aumentar la temperatura, hasta llegar a un valor casi constante. Esto debido a que durante el tratamiento térmico pueden ocurrir cambios en el material: desorción de agua, evaporación del solvente, eliminación de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales.

Resultados. Temperatura de calentamiento

Se ha observado [4] que si el TiO_2 obtenido a partir de un proceso de sol-gel es calentado en un intervalo de 25-100°C ocurre un proceso de desorción de agua que se encuentra físicamente asociado a la superficie de las partículas y evaporación del disolvente. Si se calienta entre 150-350°C ocurre la eliminación de materia orgánica remanente de la síntesis. Arriba de 350°C el calentamiento da lugar a reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales relacionados con la transformación de amorfo a estructuras cristalinas. Como se aprecia con las imágenes obtenidas por SEM (figura 18), la superficie de las partículas coloidales de TiO_2 se vuelve rugosa como resultado de la cristalización. Esto sugiere que el tratamiento térmico no sólo sirve para remover materia orgánica remanente, sino también para lograr la difusión de los átomos en el material para dar lugar a la cristalización de anatasa y posteriormente de rutilo.





900°C

Figura 18. Fotografías por SEM de nanopartículas de TiO_2 calentadas a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: 0.03M $Ti(OC_4H_9)_4$, 0.2M H_2O , 0.01M NH_4OH , 58%vol EtOH, 42% CH_3CN , temperatura de reacción 10°C, calentamiento por 3 hrs.

TiO_2 amorfo puede convertirse a anatasa o a rutilo mediante calentamiento. Los estudios de difracción de rayos X demuestran (ver figura 19) que sin calentamiento la muestra es amorfa y si se calcina puede adquirir arreglos cristalinos dependiendo de la temperatura. Como se aprecia en la figura, las muestras obtenidas a 300, 700 y 900°C corresponden a TiO_2 amorfo, anatasa y rutilo respectivamente. A partir de 500°C se puede observar el incremento en la intensidad del pico localizado en 25° indicando que la fase cristalina anatasa comienza a crecer poco a poco debido al calentamiento.

Para poder entender el comportamiento de TiO_2 —amorfo a TiO_2 —cristalino cuando se somete a cambios de temperatura es importante conocer los factores que controlan la estabilidad de fase, el crecimiento cristalino, y la cinética por la cual ocurren estos fenómenos. Estos factores incluyen tamaño de partícula, tensión en la superficie, presión en el sistema e impurezas. Los factores termodinámicos indican el comportamiento que puede observarse bajo condiciones de equilibrio. Cinéticamente, el cambio de fase depende de la velocidad en que ocurre la nucleación y crecimiento del cristal, siendo normalmente lentos debido a que el paso limitante de la reacción depende de la nucleación que es energéticamente desfavorable.

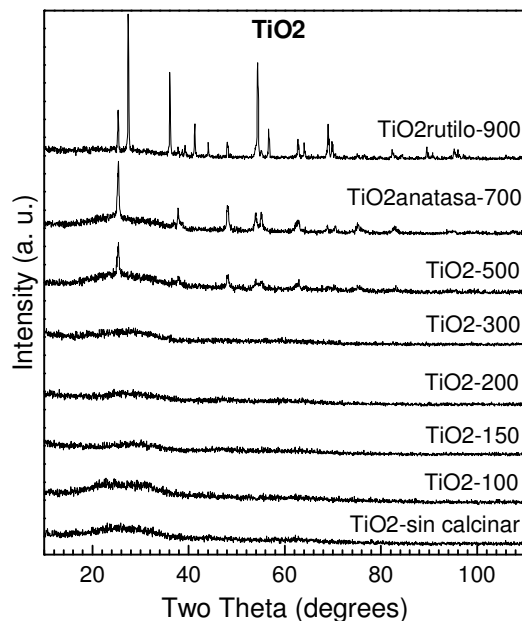


Figura 19. Patrones de difracción de rayos-X para muestras de TiO₂ calentadas a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: 0.03M Ti(OC₄H₉)₄ 0.2M H₂O, 0.01M NH₄OH, 58% vol EtOH, 42% CH₃CN, temperatura de reacción 10°C, calentamiento por 3 hrs.

El tamaño de partícula es claramente importante para la cinética de la transformación y la estabilidad de la fase. Se ha encontrado que para partículas de TiO₂ con diámetro abajo de 14 nm la fase anatasa es más estable que rutilo. Esto explica porqué con métodos para sintetizar partículas de tamaño ultrafino se encuentra preferencialmente esta fase. Si TiO₂ de tamaño nanométrico es calentado, el crecimiento del cristal altera la estabilidad de la fase y promueve una conversión de la anatasa y/o brookita a rutilo. Estudios calorimétricos para medir entalpías de transformación [24] sugieren que la estabilidad termodinámica de los polimorfos de TiO₂ es rutilo > brookita > anatasa; por dicha razón la anatasa puede transformarse directamente a rutilo o a brookita.

Para materiales nanocristalinos, el crecimiento de grano puede ser visto como movimientos en los enlaces por difusión atómica durante la coalescencia de algunos

granos pequeños. La velocidad de transformación de anatasa a rutilo está limitada por la nucleación de rutilo y la formación de agregados de la nueva fase, y esto disminuye la barrera de la energía de activación en anatasa. También se sabe que la transformación de anatasa a rutilo en polvos cristalinos nanoestructurados mejora significativamente el proceso de crecimiento de grano. Por consiguiente, los defectos formados en la interfase de cristales de anatasa sirven como sitios de nucleación y el factor que limita la velocidad de crecimiento es su concentración. El cambio de fase está restringido únicamente a cambios estructurales y no a cambios en la composición. Además de obtener dicha transición cristalina por cambios de temperatura, puede darse por variaciones de presión.

Las estructuras cristalinas de rutilo y anatasa consisten en octaedros conectados por esquinas y bordes (ver figura 20). En rutilo, dos bordes opuestos de cada octaedro son compartidos para formar una cadena lineal. Cada cadena está unida con otras a través de las esquinas. En anatasa, no hay compartición con las esquinas, pero se asocian 4 bordes por octaedro. La estructura de la anatasa puede ser vista como cadenas de octaedros en zigzag, unidos unos con otros por los bordes. Rutilo (grupo espacial $P4_2/mmm$) y anatasa (grupo espacial $I4_1/amd$) son tetragonales con dos y cuatro bordes compartidos por octaedro, respectivamente. Brookita (grupo espacial $Pbca$) es ortorrómbico y $Z= 8 [TiO_2]$ cada octaedro comparte tres bordes. La densidad para rutilo es 4.25 g/cm^3 , 3.89 g/cm^3 para anatasa y 4.12 g/cm^3 para brookita.

Se sabe que debajo de 500°C [23], el crecimiento de cristales de anatasa es lento debido a la gran energía de activación que requieren los átomos para dejar la matriz y moverse para llegar a la fase de crecimiento. Arriba de 600°C , el tamaño de los cristales aumenta como resultado de la baja energía de activación para la movilidad de los átomos. Como ya se había mencionado, cuando un butóxido de titanio reacciona

con agua, el metal incrementa su número de coordinación a seis al utilizar orbitales d vacantes para aceptar dos pares electrónicos provenientes de átomos oxígeno de los ligantes. Este arreglo promueve la condensación y genera octaedros que son incorporados a las partículas crecientes. Esta asociación de los octaedros se da en las esquinas y/o los bordes con otros octaedros que se encuentran ya unidos a la partícula.

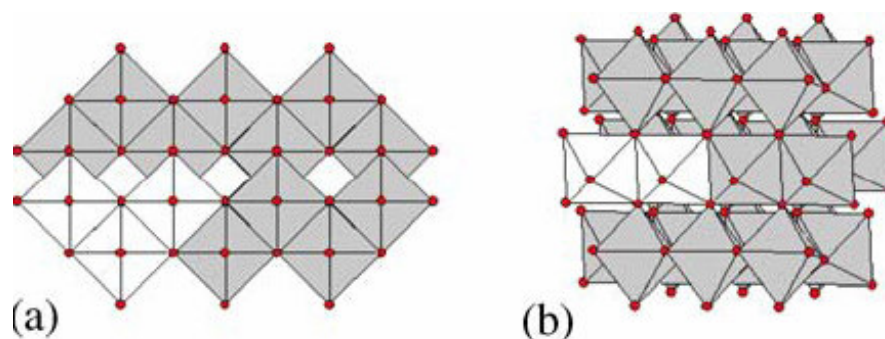


Figura 20. Estructura cristalina de (a) anatasa y (b) rutilo. Los octaedros no sombreados representan su agrupamiento octaédrico fundamental.

A pesar que las partículas coloidales de TiO_2 aparecen amorfas antes de ser calentadas existe un pequeño rango de ordenamiento similar a anatasa, rutilo e inclusive brookita. Algunos estudios basados en el modelo de carga parcial revelan que dependiendo de cómo ocurra la condensación, se forma una estructura cristalina determinada. Si ocurre deoxolación ($\text{O}=\text{Ti}-\text{OH}_2 \rightarrow \text{HO}-\text{Ti}-\text{OH}$) antes de la nucleación, la condensación puede producir una orientación de cadenas cis-asimétrica característica de la fase anatasa. Si por el contrario ocurre deoxolación después de la nucleación, entonces se produce un arreglo translineal característico de la estructura rutilo. Por otro lado, cuando dos octaedros se unen a lo largo de un borde después de iniciada la compartición de los bordes durante la condensación, el acomodo de un tercer octaedro determinará si el núcleo a formarse será de anatasa, rutilo o brookita. Si el tercer

octaedro se une a los dos octaedros formando una cadena entonces se formarán núcleos con polimorfismo característico de rutilo. Pero si el tercer octaedro se une de tal manera que forme un ángulo recto entonces la estructura anatasa puede obtenerse. La configuración de rutilo es termodinámicamente estable porque su linealidad conlleva a la relajación de los enlaces Ti -Ti, dando una baja energía de activación para la nucleación. En contraste, un ángulo recto da una mayor tensión en dicho enlace, pero estadísticamente se favorece la formación de anatasa.

Basado en lo anterior, puede pensarse que en la mezcla de reacción pueden existir diferentes tipos de núcleos (anatasa y rutilo). La competición entre ellos y sus relativas estabilidades (desde un punto de vista energético y de configuración geométrica) dependen fuertemente de las condiciones de reacción. La probabilidad a que se forme un polimorfo específico depende del número y tipo de núcleo presente. Si la mezcla coloidal se deja reposar por un tiempo menor a 3 horas, se favorece la formación de anatasa a bajas temperaturas. Pero a tiempos mayores la formación rutilo es más probable

De acuerdo a la clasificación de Buerger, existen dos tipos de transiciones de fase: *reconstructiva* y *desplazativa* [22]. En la primera, involucra una mayor organización de la estructura cristalina, para ello es necesario romper y formar nuevos enlaces. Necesita energías de activación altas y por tanto ocurre lentamente. En la transición de fase *desplazativa* ocurren distorsiones en los enlaces más que su rompimiento y los cambios estructurales son pequeños, por dicha razón este tipo de transición ocurre fácilmente, con energías de activación pequeñas o nulas y pueden ser reversibles. Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. La transformación de fase de anatasa a rutilo depende del tamaño inicial de la partícula que gobierna su estabilidad

termodinámica. Zhang y Banfield [24] encontraron que en partículas con tamaños menores a 11 nm, la fase anatasa es más estable y arriba de 35 nm rutilo es favorecido. Sin embargo para la transformación A→R (anatasa→rutilo), no sólo es factor determinante el tamaño inicial de partícula, sino también lo es el tiempo de reposo y la temperatura de reacción. La transformación A→R es reconstructiva, y es gobernada por la nucleación interfacial y superficial. Como ya se demostró, en el proceso de sol-gel, la cantidad de agua determina el grado de hidrólisis y el tipo de especies formadas al inicio, influyendo como consecuencia en la polimerización, que involucra la polimerización de los alcóxidos metálicos hidrolizados en la solución acetonitrilo/alcohólica. Esto afecta la estructura superficial del polvo resultante de TiO₂ y puede ser responsable en la disminución de la temperatura de cambio A→R.

3.5 PARTÍCULAS MONODISPERSAS

Con los estudios realizados al variar el tipo de catalizador, la concentración del precursor de titanio, del disolvente y la temperatura durante el tratamiento térmico, se establecen en una primera serie, las condiciones óptimas de reacción para lograr partículas esféricas de TiO₂ que se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de reacción 1^o serie

Reactivo	Concentración
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.03 M
H ₂ O	0.2 M
NH ₄ OH	0.01 M
CH ₃ CN	42% vol
Etanol	58% vol

Temperatura de reacción 10°C
 Temperatura de calentamiento 100°C (3 hrs)
 Volumen total 60 mL

Resultados. Partículas monodispersas

De esta forma, se prepararon una serie de muestras de TiO_2 utilizando las concentraciones de la tabla anterior para un volumen total de 200 mL de la mezcla de reacción. A partir de las imágenes obtenidas por SEM (figura 21) de la muestra obtenida bajo estas condiciones de reacción, se midió el diámetro de 1027 partículas, resultando un tamaño promedio de 366 nm con coeficiente de variación de 14.3% (desviación estándar relativa).

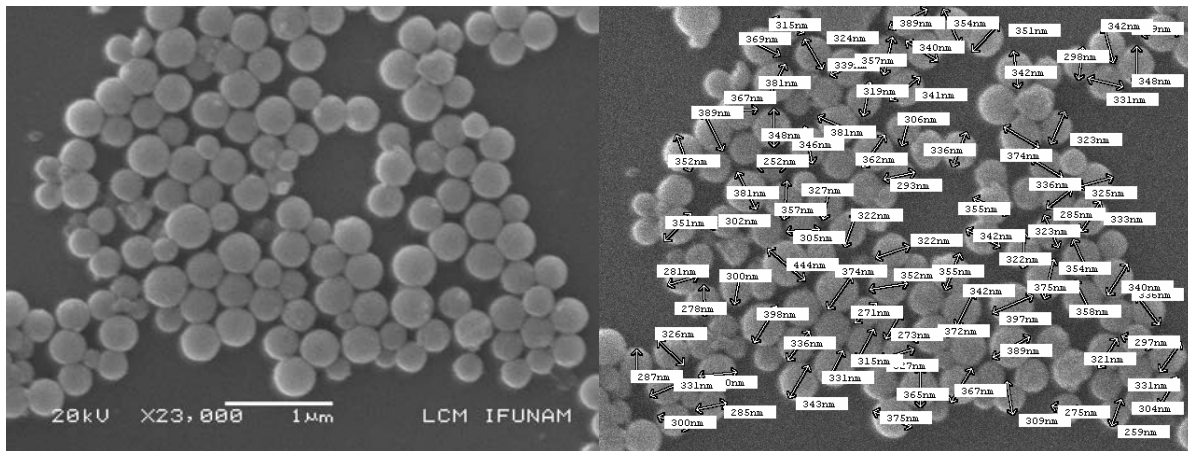


Figura 21. Fotografías por SEM de nanopartículas de TiO_2 preparadas bajo condiciones de reacción óptimas.

El histograma (ver figura 22) de los datos obtenidos indica claramente que la muestra posee una amplia distribución de tamaños, lo que sugiere que a pesar de haber obtenido partículas esféricas, durante la síntesis las condiciones de reacción no fueron completamente controladas para obtener un sistema monodisperso.

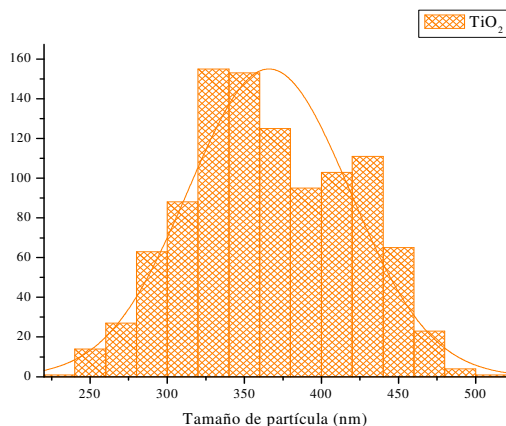


Figura 22 Distribución de tamaños de partícula para la 1ª serie.

Partiendo del hecho de que las reacciones de hidrólisis y condensación siguen siendo tan rápidas aún para las concentraciones de H₂O y de precursor de titanio utilizadas, las partículas crecieron tanto como les fue posible ser estables en el medio de dispersión: para un mismo potencial de superficie, la barrera de repulsión es grande para partículas grandes. Después de la nucleación, las partículas pudieron ser inestables, pero una vez que crecieron lo suficiente la barrera energética de repulsión se volvió lo suficientemente más grande para prevenir la coagulación. Sin embargo, si después del periodo de nucleación, se produjeron otros núcleos que consumieron el exceso de soluto, entonces pudieron formarse partículas con un tamaño diferente dando como resultado una variedad de tamaños. Por lo tanto, se preparó una segunda serie de muestras modificando algunos parámetros de síntesis, como se indica en la tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de reacción 2^o serie

Reactivo	Concentración
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.05 M
H ₂ O	0.1 M
NH ₄ OH	0.005 M
CH ₃ CN	42% vol
Etanol	58% vol

Volumen total 60 mL

Temperatura de reacción 10°C

Temperatura de calentamiento
100°C (3 hrs)

Para la segunda muestra se disminuyó la cantidad de agua y de catalizador, y se aumentó la cantidad de precursor de titanio. Bajo estas condiciones se espera que al disminuir el número de moléculas de agua para un mayor número de moléculas de Ti(OC₄H₉)₄ se generen partículas más grandes. Las micrografías obtenidas (figura 23) muestran que se obtuvieron partículas esféricas con diámetro promedio de 1.12 µm, con desviación estándar relativa de 9.8% para un número de 1430 partículas medidas.

Resultados. Partículas monodispersas

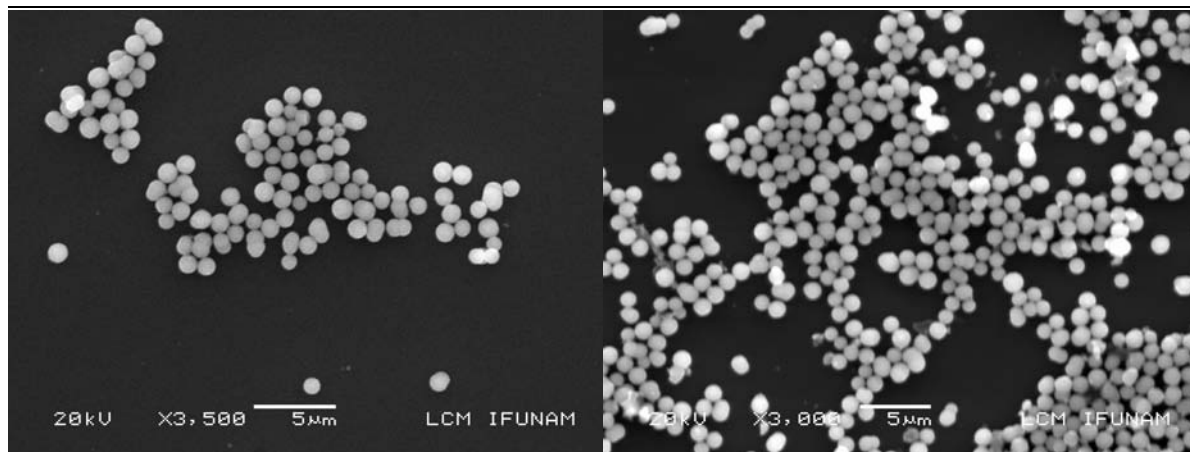


Figura 23 Fotografías por SEM de la segunda serie de nanopartículas de TiO_2 .

El histograma de los datos (figura 24), indica que la distribución de tamaños es menor. Esto sugiere que las condiciones de reacción establecidas permiten la exitosa obtención de partículas esféricas que podrían considerarse como monodispersas.

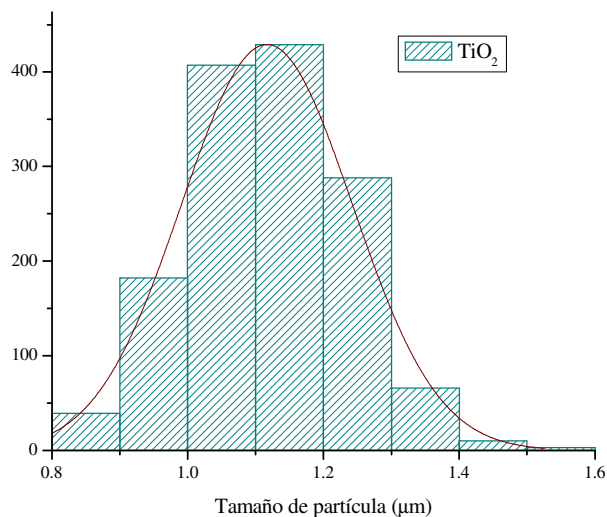


Figura 24 Distribución de tamaños de partícula de la segunda serie de muestras

El histograma de los datos (figura 24), indica que la distribución de tamaños es menor. Esto sugiere que las condiciones de reacción establecidas permiten la exitosa obtención de partículas esféricas que podrían considerarse como monodispersas.

Por último, sintetizamos otras muestras al utilizar una menor cantidad de precursor de titanio (0.04M) para las mismas condiciones de reacción (ver figura 25), lo

que nos permitió obtener partículas monodispersas de tamaño nanométrico; es decir, con un tamaño promedio de 424 nm (para 360 partículas) con una desviación estándar relativa de 7.5%.

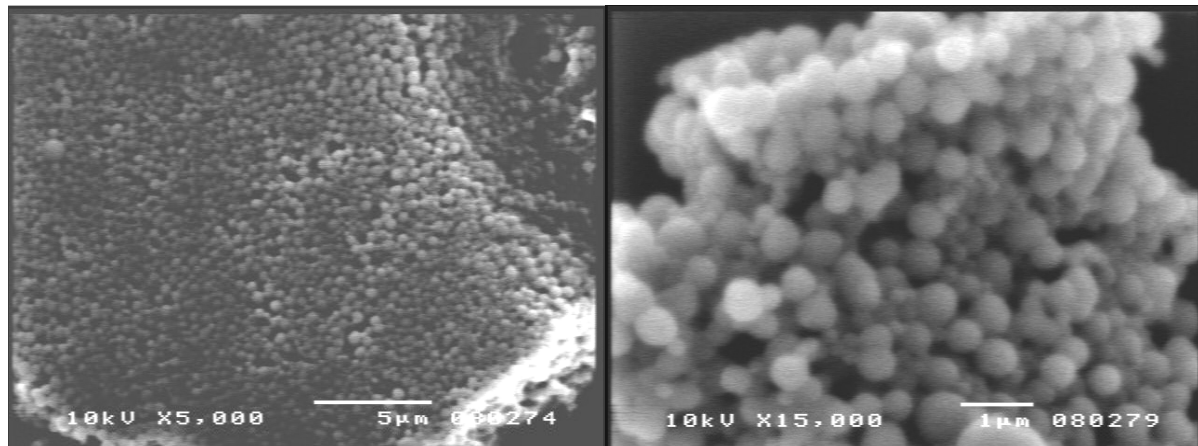


Figura 25. Fotografías por SEM de la tercera serie de nanopartículas de TiO_2 .

Este hecho puede apreciarse mejor al observar que el histograma de los datos muestra una distribución de tamaños estrecha (figura 26). Como se había mencionado anteriormente, para considerar a un sistema como monodisperso, la variación de tamaños debe ser menor a un 10% en términos de desviación estándar relativa.

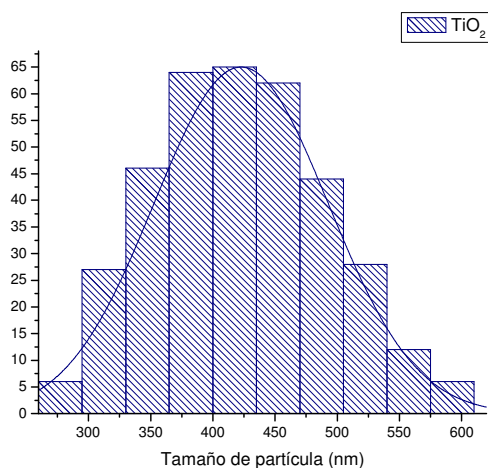


Figura 26. Distribución de tamaños de partícula de la tercera serie de muestras.

3.6 CONSTRUCCIÓN DE MONOCAPAS

Como ya se había mencionado, uno de los objetivos de esta tesis es la formación de películas delgadas (de ser posible monocapas) de nanopartículas de TiO_2 indispensables para lograr una adecuada caracterización y posteriormente poder cambiar su forma mediante irradiación y así estudiar sus propiedades.

Para lograrlo, se implementó un dispositivo, basado en los estudios de Yu Lu *et al* [21], que consiste en la construcción de un celda capaz de acomodar partículas coloidales con un arreglo periódico sobre una gran área superficial. Como puede observarse en la figura 27, la celda está formada por dos placas de lucita (plexiglás). La placa inferior posee una cavidad cuya profundidad corresponde al grosor del sustrato de silicio utilizado, mientras que la superior tiene una horadación del tamaño del diámetro del capilar por donde se inyecta la muestra.

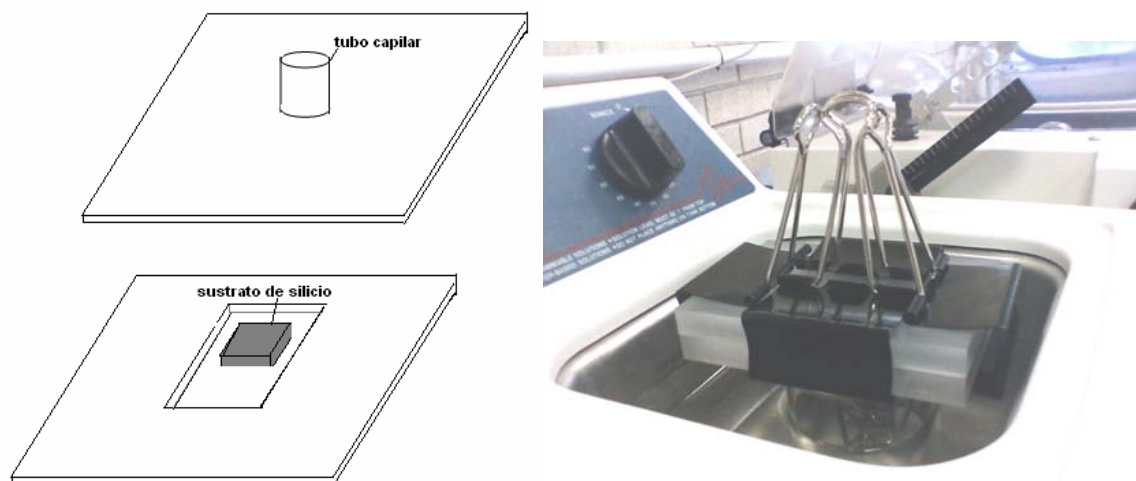


Figura 27. Dispositivo experimental usado para formar monocapas de nanopartículas de TiO_2 .

Una vez colocado el sustrato de silicio en la cavidad, se aprisiona con la otra placa de tal manera que el agujero coincida con la zona donde se encuentra el sustrato y se sujeta con pinzas de presión. La muestra, previamente resuspendida en agua, se inyecta y baja a través del capilar por sonicación. Después de 60 minutos de sonicar, se

elimina el exceso de muestra por succión y se deja evaporar el disolvente. Como se observa en las micrografías con este dispositivo se logra un acomodo uniforme de las partículas (figura 28), por lo que podemos decir que se cumplió el objetivo de formar una monocapa de partículas monodispersas de TiO_2 .

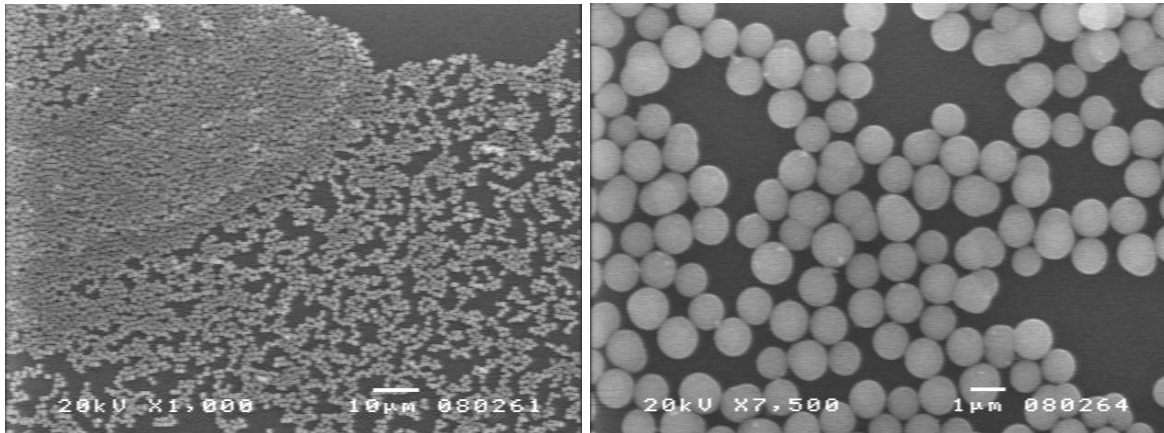


Figura 28. Fotografías por SEM del acomodo de partículas de TiO_2 obtenidas con el dispositivo para formar monocapas



CAPITULO 4
CONCLUSIONES

Conclusiones

Para la síntesis de materiales nanoestructurados, uno de los mayores logros consiste en encontrar la metodología experimental ideal que permita su obtención con las características deseadas. Debido a esto un método puede en algunos casos ser exclusivo para un sólo material. El objetivo principal alcanzado a partir de las investigaciones realizadas para esta tesis fue haber sintetizado dióxido de titanio en forma de partículas coloidales, monodispersas y de forma esférica por la técnica de sol-gel.

Se observó que para la obtención de TiO_2 con las características deseadas a través del método de sol-gel, la velocidad de hidrólisis juega un papel muy importante para que el crecimiento y precipitación sea adecuado. Esta velocidad fue controlada mediante la variación de los diferentes parámetros de síntesis. La reacción procedió lo suficientemente rápido para asegurar un crecimiento y precipitación adecuado de las partículas, pero no tan rápido como para que la precipitación ocurriera inmediatamente después de la adición de los reactivos.

Los diferentes estudios consistieron en modificar sistemáticamente algunas condiciones experimentales, tales como el tipo de catalizador, precursor de titanio, disolvente y temperatura de calcinación, para poder establecer correlaciones entre las propiedades (físicas, químicas) y los mecanismos de preparación, de crecimiento y de modificación de las nanopartículas. A partir de los resultados obtenidos encontramos que los mecanismos de nucleación y crecimiento de las partículas están ligados a las condiciones experimentales de la síntesis. Por lo tanto, son factores determinantes para explicar dichos mecanismos: la fuerza básica del catalizador, el carácter nucleofílico del disolvente, la disponibilidad del precursor de titanio en el medio, además de los fenómenos que ocurren dependiendo de la temperatura de calcinación (desorción de

Conclusiones

agua, deshidroxilación, eliminación de residuos orgánicos hasta el proceso de transformación de fase cristalina desde amorfo a anatasa y finalmente a rutilo).

Por lo tanto, las condiciones experimentales necesarias para controlar el tamaño y forma de partícula ideales para formar películas delgadas semejantes a monocapas de nanopartículas de TiO_2 fueron:

Tabla 12

Reactivo	Concentración
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	0.04 M
H_2O	0.1 M
NH_4OH	0.005 M
CH_3CN	42% vol
Etanol	58% vol
Temperatura de reacción 10 °C Temperatura de calentamiento 100 °C (3hrs) Volumen total 60 mL	

Esto no quiere decir que sean las únicas condiciones, pero las obtenidas se encuentran dentro de un rango de concentraciones que permite obtener TiO_2 con las características deseadas.

Es importante señalar que el estudio para obtener un determinado material, no sólo se limita en encontrar un método experimental adecuado, sino también en buscar técnicas de preparación de muestras y caracterización que permitan conocer los atributos del material formado (tamaño, forma, textura, y detalles superficiales de partículas). Una vez definido el modo de caracterización, es fundamental saber preparar la muestra para facilitar su estudio. Para el sistema estudiado fue necesario realizar

Conclusiones

diferentes pruebas para depositar la muestra sobre silicio, donde se buscó el disolvente, cantidad de muestra y modo de deposición ideales para lograr en todo lo posible monocapas.

Así, la síntesis de un material con características muy específicas implica estudiar y conocer perfectamente todos los factores que pudieran influir en las propiedades finales del producto obtenido, no sólo de parámetros que influyen directamente en la síntesis como tipo de catalizador, cantidad de precursor, medio de reacción, temperatura de calcinación, etc. Asimismo, hay que tener en cuenta algunos parámetros externos, que podrían no tener relación alguna e inclusive podrían parecer absurdos. Por ejemplo la temperatura y humedad del laboratorio, siendo importante mencionar que la solución de precursor de titanio tenía que prepararse una vez que se tenían listos todos los reactivos a la temperatura de reacción y usándola lo mas rápido posible para evitar su hidrólisis. Otro factor puede ser el control adecuado de la temperatura de reacción que en este caso fue impuesto con el uso de un baño de agua-hielo (para evitar fluctuaciones grandes de temperatura), la técnica de adición del precursor de titanio (si es lenta, rápida, por goteo o de una sola dosis, etc.), limpieza rigurosa del material y reactivos, cuyas impurezas pueden servir como núcleos para el crecimiento de la partícula, sequedad total del material ya que el agua actúa como reactivo y no como disolvente, velocidad adecuada de agitación, para asegurar una mezcla homogénea. Medición lo más exacta posible de los volúmenes de reactivos en especial del agua y amoniaco que normalmente eran de algunos microlitros.

Finalmente, como perspectiva de aplicación de las nanopartículas coloidales de dióxido de titanio (esféricas y monodispersas) sintetizadas para este trabajo de tesis sería su posterior deformación mediante la irradiación con iones acelerados. Esto

Conclusiones

permitiría obtener muy diversas formas geométricas (diferentes a la esférica) que pudieran contribuir a la fabricación de nanoestructuras para estudios fotocatalíticos, ya que en general las propiedades de las nanoestructuras dependen no solamente del tamaño, sino también de la forma. Todo esto abre una infinidad de nuevas líneas de investigación y de aplicaciones tecnológicas.

REFERENCIAS

- [1] J. C. Cheang-Wong. *Revista Digital Universitaria* 6 (7) (2005).
<http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/int65.htm>
- [2] Xu Ming-Fang, Lin Shan, Chen Xin-man, Peng Yan-zhi, *J. Zhejiang Univ. Science B* 7 (2006). 586-590.
- [3] H. Xing-Gang, H. Feng-Huan, Bin Fan. *Nucl. Instr. and Meth. B* 243 (2006) 99-102.
- [4] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater* 15 (2003) 1205.
- [5] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci* 259 (2002) 43-52.
- [6] J. C Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L Rodríguez-Fernández, J. Rickards. *Nucl. Instr. and Meth B* 242 (2006) 452-454.
- [7] M.T. Toral. *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, URMO, España, 1973.
- [8] Laidler J. Keith; Meiser H. John. *Fisicoquímica*. Compañía Editorial Continental. 1º edición, México, 2002.
- [9] G. Castellan, *Fisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, 2º edición, México, 1998.
- [10] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*. Academic Press, New York, 1990.
- [11] Hari-Bala, Y. Guo, X. Zhao, *Materials Letters* 60 (2006) 494-498.
- [12] N. Zhang, C. Wang, B. Lu, J. Li, Q. Cheng, G. Xi, J. Henan, *Nature Sci* 23 (1995) 4.
- [13] Eiichi Mine, Mitsuaki Hirose, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 162-168.
- [14] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci* 252 (2002) 339-346.
- [15] M.C. Cordero-Cabrera, G.S. Walter, D.M. Grant. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3709-3714.
- [16] T. Sugimoto, D. Shindo, *Electron Microscopy of Particles. Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker Inc., 2002.
- [17] Aballe M; López Ruiz J; *et al. Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*, Rueda. Madrid, 1996.
- [18] Callister D. William, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté. España, 1995.
- [19] R.D. González, Tessie López, Ricardo Gómez, *Catalysis Today* 35 (1997) 293-317.

-
- [20] D.C. Bradley, *Adv. Chem. Ser.*, 23 (1959).
- [21] Y. Lu, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, *Langmuir*, 17 (2001) 6344-6350.
- [22] W.R. Anthony. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, USA, 1984.
- [23] Y. Li, T.J. White, S.H. Lim. *Journal of Solid State Chemistry*. 177 (2004) 1372–1381.
- [24] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481–3487
- [25] D. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 72^o ed. USA, 1991.
- [26] S. Mineguishi, S. Kabayashi, H. Mayr. *J. Amer. Chem. Soc.* 126 (2004) 5174-5181.