

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

División de Materiales Avanzados

**Síntesis de nanoestructuras a base de  $\text{TiO}_2$   
obtenidas por el método hidrotérmico asistido  
con microondas**

Tesis que presenta:

**M. en T.A. Imperio Anel Perales Martínez**

Para obtener el grado de:

**Doctora en Ciencias Aplicadas**

En la opción de:

**Ciencia de Materiales**

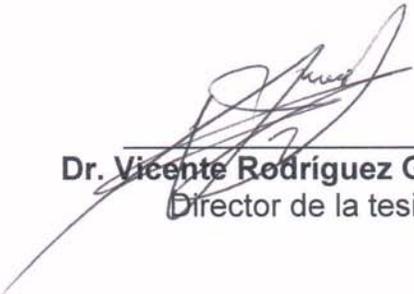
Director de tesis:

**Dr. Vicente Rodríguez González**

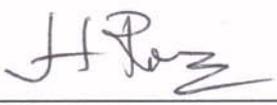


## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Síntesis de nanoestructuras a base de  $TiO_2$  obtenidas por el método hidrotérmico asistido con microondas***" presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Imperio Anel Perales Martínez** y aprobada el **diez de julio del dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



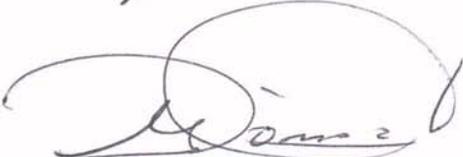
Dr. **Vicente Rodríguez González**  
Director de la tesis



Dr. **Haret-Codratian Rosu Barbus**  
Miembro del Comité Tutorial



Dr. **Juan Manuel Peralta Hernández**  
Miembro del Comité Tutorial



Dr. **Ricardo Gómez Romero**  
Miembro del Comité Tutorial



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 004 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de julio del año 2015, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Ricardo Gómez Romero</b>	<b>Presidente</b>	<b>UAM-I</b>
<b>Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Juan Manuel Peralta Hernández</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UGTO</b>
<b>Dr. Vicente Rodríguez González</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCIÓN DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó la C.

**Imperio Anel Perales Martínez**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis de nanoestructuras a base de  $TiO_2$  obtenidas por el método hidrotérmico asistido con microondas*

que se desarrolló bajo la dirección de

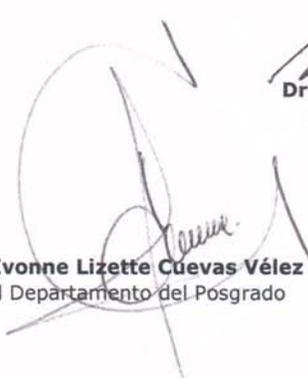
**Dr. Vicente Rodríguez González**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 13:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de julio de 2015.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico

  
INSTITUTO POTOSINO  
DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.  
**IPICYT**  
SECRETARIA ACADEMICA

## **Créditos institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Heterogénea Ambiental de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González.

Durante la realización de este trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Numero de registro: 226299) y del comité de becas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.

Adicionalmente, este trabajo se realizó con el apoyo del Proyecto de Ciencia Básica: Desarrollo de materiales semiconductores nanoestructurados para la degradación de contaminantes disruptores endocrinos recalcitrantes SEP CONACYT-CB-2011/169597, Proyecto CONACYT Fondo de infraestructura 2014 No. 225945; Adquisición de equipo para el estudio de las interacciones soportadas in-situ en materiales nanoestructurados en la producción catalítica de hidrógeno en fase gas y acuosa y Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología.



## Productos académicos resultantes de este trabajo de tesis

### Artículos de investigación en revistas indexadas internacionalmente

“Insights into nanocube-like morphological transformation of P25 by microwave-assisted hydrothermal method”

**I. Anel Perales-Martínez, Vicente Rodríguez-González\*, Soo-Wohn Lee<sup>b</sup>**

*Materials Letters* 123 (2014) 10–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.068>

“Facile synthesis of InVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic properties under UV–vis irradiation”

I. A. Perales-Martínez<sup>a</sup>, V. Rodríguez-González<sup>a,\*\*</sup>, Soo-Wohn Lee<sup>b</sup>, S. Obregón<sup>c,\*</sup>

*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 299 (2015) 152–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.02>

“Facile synthesis of decahedral particles of anatase TiO<sub>2</sub> with exposed {001} facets”

I. A. Perales-Martínez<sup>1,\*</sup>, V. Rodríguez-González<sup>1,\*</sup>, S. Obregon-Alfaro<sup>2</sup>, Soo-Wohn Lee<sup>3</sup>

*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 15 (2015) 1–6. doi:10.1166/jnn.2015.10578

“Rapid microwave-assisted synthesis of hierarchical structures of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub>: role of sulfate ions on the surface properties of titanium dioxide”

EN REDACCIÓN

I. Anel Perales-Martínez, Vicente Rodríguez-González

Revista: Chemistry of nanomaterials for energy, biology and more.

.....

### Memorias de congreso con registro ISBN

“Microwave-induced hydrothermal synthesis of hierarchically structured anatase TiO<sub>2</sub> microspheres”

I. Anel Perales-Martínez, Vicente Rodríguez-González, Irani Margarita Muñoz

*3rd Latin-America Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology*

ISBN: 04-2014-091511184100-203

## Comunicaciones en congresos

“Microwave-assisted synthesis and photocatalytic activity of cube-like nanocrystals based TiO<sub>2</sub> promoted with silver” PONENCIA

I. A. Perales-Martínez, V. Rodríguez-González, Soo-Wohn Lee

*2nd Latin-America Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology*

“Síntesis de heteroestructuras de InVO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, su caracterización y evaluación fotocatalítica en la degradación de fenol” PONENCIA

I. A. Perales-Martínez, S. Obregón, V. Rodríguez-González, Soo-Wohn Lee,

Primer Simposio “Procesos Solares de Oxidación Avanzada”

Microwave-induced hydrothermal synthesis of hierarchically structured anatase TiO<sub>2</sub> microspheres” PONENCIA

I. Anel Perales-Martínez, Vicente Rodríguez-González, Irani Margarita Muñoz

*3rd Latin-America Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology*

ISBN: 04-2014-091511184100-203

## Dedicatoria

*A mis padres:*

*Ángel Perales Reyes  
Nicolasa Martínez Rivera*

*A mis hermanos:*

*Argelia Perales Martínez  
Sergio Eduardo Perales Martínez*

*A mi hija:*

*Anel Sofía Ibarra Perales*

## **Agradecimientos**

### **Al IPICYT**

Por ser la institución donde realice mis estudios de doctorado, por su apoyo y facilidad de los recursos necesarios para la culminación de este proyecto que contribuyó a mi formación profesional.

### **Al CONACYT**

Por el apoyo económico de beca nacional y beca mixta de estancia en el extranjero.

### **A LA DIVISION DE MATERIALES AVANZADOS**

Por el apoyo y facilidades otorgadas para el uso de la infraestructura.

### **AL COMITÉ DE BECAS DE LA DIVISION DE MATERIALES**

Por todos los apoyos económicos en el transcurso de la realización de este proyecto.

### **Al asesor**

Dr. Vicente Rodríguez González, por su confianza, apoyo, paciencia, tiempo, asesorías y dirección en el presente trabajo de tesis.

### **Al comité tutorial**

Dr. Ricardo Gómez Romero

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández,

Por sus valiosas correcciones, aportaciones, atenciones y orientaciones las cuales ayudaron a mejorar el presente trabajo de tesis.

### **A Sun Moon University**

Por darme la oportunidad de realizar una estancia de investigación y por todas las facilidades brindadas en el uso de sus instalaciones.

**Al Profesor Soo-Whon Lee,**

Y a todo su grupo de trabajo por la experiencia y conocimientos transmitidos durante la estancia realizada en la Universidad de Sun Moon, Corea del Sur.

**Al Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro**

Por su tiempo y disposición, sus apreciables aportaciones y orientaciones para mi formación académica.

**A LOS TECNICOS ACADEMICOS**

Dra. Gladis Judith Labrada Pecina

M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto

Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra

M. en C. Ana Iris Peña Maldonado

Dr. Nicolás Cayetano Castro

M. en C. Dulce Partida Gutiérrez

M. en C. Guillermo Vidriales Escobar

Por todas las facilidades otorgadas para el uso de los equipos y las caracterizaciones realizadas.

**AL GRUPO CATALISIS BETA**

A todos mis compañeros de laboratorio: Jackeline Iturbe, Marcelo Lozano, Mariana Hinojosa, Jonatan Andrade, Sandra Clavijo, Blanca Núñez, Silvia Mares y Claudia Espinoza por todas las experiencias acumuladas a lo largo de este tiempo y por los conocimientos compartidos; en especial a Reinaldo David por sus valiosas asesorías y aportaciones en el trabajo de tesis.

***De manera personal:***

**A MIS PADRES Y HERMANOS**

Por todo el amor y el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida, en especial a mis padres por su apoyo incondicional porque a pesar de las circunstancias siempre me han apoyado a seguir con mi formación profesional, por alentarme siempre a ser una mejor persona, por ser un ejemplo vida, por todo sus cuidados y amor, en especial a mi madre, por ser la persona más cálida y amorosa que conozco.

**A MI ESPOSO**

Hugo Gerardo Ibarra, por ser mi compañero de vida, por todo su amor y paciencia.

**A MI HIJA**

Anel Sofía, por darle un nuevo significado a mi vida con su llegada. *Eres el regalo más maravilloso que he recibido.*

**A MIS AMIGOS**

Jaki, Lupita, Marcelo, Alan, Salena y Blanca, por su amistad y todas las inigualables experiencias compartidas.

## Contenido

Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tablas.....	xix
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo 1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>8</b>
1.1 Descripción del problema y soluciones potenciales.....	9
1.1.1 Estrategias de síntesis de TiO <sub>2</sub> con planos expuestos.....	10
1.1.1.1 Síntesis de TiO <sub>2</sub> con compuestos a base de flúor como Agente Controlador de Planos Expuestos.....	11
1.2 Justificación.....	22
1.3 Objetivos.....	22
1.3.1 Objetivo General.....	22
1.3.2 Objetivos específicos.....	22
<b>Capítulo 2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>24</b>
2.1 Dióxido de Titanio.....	25
2.1.1 Propiedades del TiO <sub>2</sub> .....	26
2.1.2 Estructura cristalina de TiO <sub>2</sub> .....	26
2.1.3 Morfologías a base de TiO <sub>2</sub> .....	29
2.2 Métodos de síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	30
2.2.1 Método hidrotérmico asistido con microondas.....	38
2.2.2 Estrategias de síntesis de TiO <sub>2</sub> con alto porcentaje de planos {001}.....	40
2.2.2.1 HF como Agente Controlador de Planos Expuestos.....	40
2.2.2.2 Otros compuestos como Agentes Controladores de Planos Expuestos.....	41 42

<b>Capítulo 3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>43</b>
1.1 Materiales empleados .....	44
1.2 Depósito fotoquímico de nanopartículas de Ag sobre TiO <sub>2</sub> .....	44
1.3 Método hidrotérmico asistido con microondas.....	45
1.4 Síntesis de TiO <sub>2</sub> usando HF como Agente Controlador de Planos Expuestos.....	46
1.4.1 Material cristalino de TiO <sub>2</sub> como precursor de titanio.....	46
1.4.2 TiF <sub>4</sub> como precursor de titanio.....	46
1.4.3 TTIP como precursor de titanio.....	47
1.5 Síntesis de TiO <sub>2</sub> usando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como Agente Controlador de Planos Expuestos.....	47
1.5.1 Material cristalino de TiO <sub>2</sub> como precursor de titanio.....	47
1.5.2 TiF <sub>4</sub> como precursor de titanio.....	48
1.5.3 TTIP como precursor de titanio.....	48
1.6 Depósito fotoquímico de CuO sobre TiO <sub>2</sub> .....	49
1.7 Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno.....	49
1.8 Técnicas de caracterización.....	50
1.8.1 Difracción de rayos X.....	50
1.8.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	50
1.8.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo...	51
1.8.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	52
1.8.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	52
1.8.6 Fisisorción de nitrógeno.....	53
1.8.7 Espectroscopía ultravioleta-visible.....	54
1.8.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	54
 <b>Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	 <b>55</b>
4.1 Material cristalino de TiO <sub>2</sub> y HF.....	56
4.2 TiF <sub>4</sub> y HF.....	70
4.3 Material cristalino de TiO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	81
4.4 TiF <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	82

4.5	TTIP y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
4.5.1	Efecto de la concentración de ácido.....	83
4.5.2	Efecto del contenido de cobre.....	89
4.6	Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno.....	95
<b>Capítulo 5. CONCLUSIONES.....</b>		<b>97</b>
	Perspectivas.....	100
	Referencias.....	101
Anexos		
	Anexo 1. Cartas de difracción.....	115
	Anexo 2. Isotermas de adsorción.....	120
	Anexo 3. Energía de banda prohibida.....	125
	Anexo 4. Publicaciones.....	128

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b>	Cristal de anatasa $\text{TiO}_2$ bajo condiciones de equilibrio.....	5
<b>Figura 2.</b>	Imagen de SEM de cristales de anatasa $\text{TiO}_2$ .....	12
<b>Figura 3.</b>	(a) Patrón de XRD, (b, c y d) Imágenes de SEM de cristales de anatasa $\text{TiO}_2$ obtenidos a 210 °C durante 90 min por el MWA-H ...	12
<b>Figura 4.</b>	(a) Patrón de XRD, (b y c) Imágenes de SEM y (c) Imagen de TEM y su correspondiente patrón de SAED de microesferas de $\text{TiO}_2$ ...	13
<b>Figura 5.</b>	(a) Patrón de XRD, (b, c y d) Imágenes de SEM y (e) representación esquemática de los cristales de anatasa $\text{TiO}_2$ ...	14
<b>Figura 6.</b>	Esquema representativo de la morfología de cristales de anatasa $\text{TiO}_2$ sintetizados con diferentes precursores de titanio.....	14
<b>Figura 7.</b>	(a) Patrón de XRD, (b) Imagen de SEM, (c) Imagen de HRTEM y (d) Esquema representativo de la morfología de los cristales anatasa sintetizados.....	15
<b>Figura 8</b>	Coordinación octaédrica del grupo $\text{TiO}_6$ .....	28
<b>Figura 9.</b>	Estructura cristalográfica anatasa y rutilo.....	29
<b>Figura 10.</b>	(a) Energías superficiales calculadas de los planos {001} y {101} para los átomos adsorbidos en la superficie (X = H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br y I), (b) Grado de truncación (B/A) y porcentaje de planos expuestos {001} en cristales de anatasa con diferentes átomos adsorbidos en la superficie.....	41
<b>Figura 11.</b>	(a) Reactor de teflón recubierto de una coraza de metal y (b) Microondas utilizado en la síntesis por el MWA-H.....	45
<b>Figura 12</b>	Patrón de difracción de las muestras AF-Ag/P25 sintetizadas a 5 h, 8 h y 12 h por el MWA-H.....	57

<b>Figura 13.</b> Imágenes de SEM de las muestras AF-Ag/P25 sintetizadas a (a y b) 5 h, (c) 8 h y (d) 12 h por el MWA-H.	57
<b>Figura 14.</b> Patrón de difracción de las muestras Ag/P25, AF-Ag/P25 y AF-Ag/P25 calcinada a 400 °C.....	59
<b>Figura 15.</b> (a) Imagen de TEM de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> P25, (b) Imagen de TEM de nanocristales de AF-Ag/P25 sintetizados por el MWA-H a 190 °C durante 5h, (c) Imagen de HRTEM de una partícula de AF-Ag/P25, (d) Imagen de HRTEM obtenida de un cristal de anatasa TiO <sub>2</sub> , (e) Patrón de FFT obtenido del área señalada en (d), y (f) Esquema representativo de un cristal tipo cúbico elongado de anatasa .....	60
<b>Figura 16.</b> Imagen de SEM que muestra la morfología tipo cúbica de AF-Ag/P25 sintetizado a 5 de reacción.....	61
<b>Figura 17.</b> Histograma de tamaño de partícula de la muestras AF-Ag/P25 obtenida a 5 h por el MWA-H.....	62
<b>Figura 18.</b> Análisis EDX de la muestra AF-Ag/P25 obtenida a 5 h de reacción por el MWA-H.....	63
<b>Figura 19.</b> (a) Espectro general de XPS, (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) Ag 3d y (e) F 1s de AF-Ag/P25 obtenida a 5 h por el MWA-H.....	64
<b>Figura 20.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para las muestras de TiO <sub>2</sub> P25 modificado con plata, después del MWA-H y después de su calcinación.....	66
<b>Figura 21.</b> Distribución de tamaño de poro para las muestras de TiO <sub>2</sub> P25 modificado con plata, después del MWA-H y después de su calcinación.....	67

<b>Figura 22.</b> Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de las muestras de TiO <sub>2</sub> P25 modificado con Ag antes, después del MWA-H y después de su calcinación.....	67
<b>Figura 23.</b> Patrón de difracción del material cristalino comercial TiO <sub>2</sub> Degussa P25 tratado hidrotérmicamente con HF.....	69
<b>Figura 24.</b> Imagen de SEM de la muestra sintetizada a partir de un material cristalino TiO <sub>2</sub> P25 y HF sin presencia de plata.....	70
<b>Figura 25.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas con TiF <sub>4</sub> .....	71
<b>Figura 26.</b> Espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas con TiF <sub>4</sub> en medio ácido.....	72
<b>Figura 27.</b> Imágenes de SEM de TiO <sub>2</sub> obtenido por el MWA-H utilizado TiF <sub>4</sub> ....	74
<b>Figura 28.</b> Imágenes de TEM de partículas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes tiempos de reacción: (a y b) Sin irradiación de microondas, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 12 h y (f) 16 h....	75
<b>Figura 29.</b> Partículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas sin irradiación de microondas: (a y b) Imágenes de TEM mostrando la forma de la partícula y sus ejes, (c y d) Imágenes de HRTEM que muestran las líneas marcadas de la distancia entre planos, (e y f) Patrones de FFT obtenidos de (c) y (d), respectivamente, y (g) Esquema representativo del crecimiento preferencial de un cristal de anatasa TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>Figura 30.</b> Partículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas a 4 h por el MWA-H: (a) Imagen de TEM mostrando la forma de la partícula y sus ejes, (b y c) Patrones de FFT obtenidos de (d) y (e), y (d y e) Imágenes de HRTEM que muestran las líneas marcadas de la distancia entre planos.....	78

<b>Figura 31.</b> Partículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas a 8 h por el MWA-H: (a) Imagen de TEM mostrando la forma de la partícula y sus ejes, (b y c) Patrones de FFT obtenidos de (d) y (e), y (d y e) Imágenes de HRTEM que muestran las líneas marcadas de la distancia entre planos.....	79
<b>Figura 32.</b> Imagen de SEM que revela el proceso de fusión superficial de los planos {001} TiO <sub>2</sub> , (Region1 y 2) Micro partículas resultado de la fusión superficial, (Región 3) Partículas desordenadas que no pueden fusionarse unas con otras sin la presencia de planos {001}.	80
<b>Figura 33.</b> Representación esquemática del crecimiento cristalino de las partículas decaedrales con planos expuestos {001}.....	81
<b>Figura 34.</b> Imagen de SEM de TiO <sub>2</sub> P25 tratado por el MWA-H con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como ACPE.....	82
<b>Figura 35.</b> Imagen de SEM de estructuras jerárquicas sintetizadas a partir de TiF <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
<b>Figura 36.</b> Patrón de XRD de las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
<b>Figura 37.</b> Imágenes de SEM de muestras sintetizadas por el MWA-H a 2 h, donde: (a) AS-0.0M-TiO <sub>2</sub> , (b) AS-0.5M-TiO <sub>2</sub> , (c) AS-1.0M-TiO <sub>2</sub> , (d) AS-2.0M-TiO <sub>2</sub> , (e) AS-3.0M-TiO <sub>2</sub> y (f) AS-3.5M-TiO <sub>2</sub> .....	85
<b>Figura 38.</b> Resultados de la energía de banda prohibida de las muestras sintetizadas a diferente concentración de ácido.....	87
<b>Figura 39.</b> Espectros EDX de (a) AS-0.0M-TiO <sub>2</sub> y (b) AS-0.0M-TiO <sub>2</sub> .....	88

<b>Figura 40.</b>	Espectros FTIR característicos de los polvos de AS-0.0M-TiO <sub>2</sub> y AS-2.0M-TiO <sub>2</sub> .....	88
<b>Figura 41.</b>	Patrón de XRD de la muestra AS-2.0M-TiO <sub>2</sub> modificada con diferentes contenidos de cobre.....	90
<b>Figura 42.</b>	Patrón de UV-Vis de las muestra AS-2.0M-TiO <sub>2</sub> modificadas con diferentes contenidos de cobre.....	91
<b>Figura 43.</b>	Espectro XPS de la muestra AS-2.0M-TiO <sub>2</sub> -1.0%Cu.....	92
<b>Figura 44.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para la muestra modificada con cobre y sus referencias.....	93
<b>Figura 45.</b>	Distribución de tamaño de poro para la muestra modificada con cobre y sus referencias.....	94
<b>Figura 46.</b>	Evolución de la producción de H <sub>2</sub> a partir de la fotodescomposición de etanol/agua con diferentes catalizadores de TiO <sub>2</sub> .....	95

## Índice de Tablas

<b>Tabla I.</b>	Resumen de las diferentes morfologías de TiO <sub>2</sub> obtenidas por diferentes métodos de síntesis.....	16
<b>Tabla II.</b>	Propiedades cristalográficas de TiO <sub>2</sub> .....	27
<b>Tabla III.</b>	Propiedades fisicoquímicas de muestras de TiO <sub>2</sub> P25.....	63
<b>Tabla IV.</b>	Valores de energía de banda prohibida para las muestras de material cristalino TiO <sub>2</sub> tratado hidrotérmicamente con HF.....	68
<b>Tabla V.</b>	Intensidad del pico (101) de anatasa para las diferentes muestras sintetizadas con TiF <sub>4</sub> y HF.....	71
<b>Tabla VI.</b>	Valores de energía de banda prohibida de muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a partir de TiF <sub>4</sub> en medio ácido.....	72
<b>Tabla VII.</b>	Valores de energía de banda prohibida de muestras sintetizadas a diferente concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> usando TTIP como precursor de titanio.....	86
<b>Tabla VIII.</b>	Principales bandas de absorción de las muestras sintetizadas a partir de TTIP y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	89
<b>Tabla IX.</b>	Valores de energía de banda prohibida de las muestras con diferente contenido de cobre.....	91
<b>Tabla X.</b>	Propiedades físicas de la muestra modificada con cobre.....	95
<b>Tabla XI</b>	Valores de la producción de H <sub>2</sub> de muestras modificadas con cobre.....	96

## Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis rápida de  $\text{TiO}_2$  cristalino en fase anatasa con planos  $\{001\}$  expuestos en superficie mediante el método hidrotérmico asistido con microondas. Dos diferentes catalizadores de hidrólisis ( $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), fueron utilizados como agentes controladores de planos expuestos. Como precursores de titanio, un material cristalino de dióxido de titanio, un alcóxido y  $\text{TiF}_4$  son reportados.

Nanoestructuras con morfología tipo cúbica elongada de anatasa  $\text{TiO}_2$  fueron sintetizadas a partir del material cristalino de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25) usando  $\text{HF}$  como agente controlador de planos expuestos durante 5 h de reacción. Un incremento en el tiempo de irradiación no mostró una mejora en los planos expuestos de las partículas. Las partículas tipo cúbicas elongadas exhibieron planos expuestos  $\{001\}$ ,  $\{100\}$  y  $\{101\}$ . Remanentes de flúor anclados en la superficie de los planos expuestos  $\{001\}$  fueron evidenciados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El  $\text{HF}$  actuó como agente controlador de planos expuestos al disminuir la energía superficial de los planos  $\{001\}$  promoviendo la formación de partículas tipo cúbicas elongadas en ambiente hidrotérmico a  $190^\circ\text{C}$ . Fue necesaria una calcinación posterior a  $400^\circ\text{C}$  para eliminar los remanentes de  $\text{HF}$ , sin que la morfología cúbica elongada fuera afectada.

Nanoestructuras decaedrales de bipirámide truncada fueron obtenidas a partir de  $\text{TiF}_4$  y  $\text{HF}$  como precursores. Las concentraciones de  $\text{HF}$  (10 %) y  $\text{TiF}_4$  (0.06 M) fueron las óptimas para la formación de partículas decaedrales sin irradiación de microondas. Estas partículas decaedrales de bipirámide truncada exhibieron tamaños promedios de  $\sim 250$  nm. Bajo irradiación de microondas de 4 h se favoreció el aumento en el tamaño de las partículas decaedrales a  $\sim 350$  nm. A 8 h de reacción arreglos jerárquicos de nanoestructuras decaedrales de bipirámide truncada fueron identificados por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Estructuras jerárquicas de microesferas autoensambladas por partículas tipo cúbicas fueron sintetizadas a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y TTIP como agente controlador de planos expuestos y precursor de titanio, respectivamente. Las estructuras jerárquicas fueron sintetizadas a una concentración de 2.0 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A concentraciones mayores las microesferas se aglomeraran formando estructuras tipo *coliflor*.

La actividad de las estructuras jerárquicas de microesferas autoensambladas fue evaluada en la producción de hidrógeno en la reacción de *water splitting*. Una producción de  $\text{H}_2$  de 1000  $\mu\text{mol}$  durante 6 h fue alcanzada con las estructuras jerárquicas de microesferas autoensambladas a las cuales previamente se les depositó nanopartículas de CuO en superficie.

La síntesis de planos expuestos de anatasa  $\text{TiO}_2$  es una estrategia relativamente joven para mejorar las propiedades catalíticas superficiales, el método hidrotérmico asistido por microondas permite crecer planos {001} que, de manera natural, no se crecen debido a su baja estabilidad termodinámica. Estos materiales prometen un buen desempeño para la producción de hidrógeno como fuente de energía alterna renovable que será de gran importancia en un futuro inmediato como se estudia en el presente trabajo de tesis.

## Abstract

In this work, we report the fast synthesis of crystalline  $\text{TiO}_2$  anatase phase with {001} exposed facets by means of microwave assisted hydrothermal method. Two different catalysts ( $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) of hydrolysis were used as the control agent of the exposed facets. As precursors of titanium, a crystalline material of titanium dioxide, an alcoxide, and  $\text{TiF}_4$  are reported.

Nanostructures with cubic-type morphology of anatase  $\text{TiO}_2$  were synthesized using the crystalline material of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25) and  $\text{HF}$  as the control agent of the exposed facets during 5 h of reaction. An increment in the duration of the reaction does not show an improvement of exposed facets of the particles. Elongated cubic-type particles presented exposed facets {001}, {100}, and {101}. Remaining anchored fluorines on surface of the {001} exposed facets were evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).  $\text{HF}$  act as the control agent of the exposed facets to decrease the surface energy of {001} facets and promotes the formation of elongated cubic-type particles in hydrothermal environment at 190 °C. Furthermore, a calcination at 400 °C is necessary to eliminate the remainings of hydrofluoric acid, which does not affect the elongated cubic morphology.

Decahedral nanostructures of truncated bipyramids are obtained from  $\text{TiF}_4$  y  $\text{HF}$  as precursors. The concentration of  $\text{HF}$  (10 %) and  $\text{TiF}_4$  (0.06 M) is found to be optimal for the formation of decahedral particles of truncated bipyramids without microwave irradiation. These decahedral particles of truncated bipyramid shape have average size of ~250 nm. Under microwave irradiation of 4 h favors the size increase of the decahedral particles to ~350 nm. For 8 h of reaction, hierarchical arrangements of decahedral nanostructures of truncated bipyramids are identified by SEM.

Hierarchical structures of self-assembling microspheres by cubic-type particles were synthesized with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and TTIP as the control agents of the exposed facets and precursor of titanium, respectively. Hierarchical structures have been

synthesized at 2.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . For bigger concentrations, the microspheres are agglomerated forming cauliflower-like structures.

The activity of hierarchical structures of self-assembling microspheres was evaluated in the hydrogen production in the water splitting reaction. A production of  $\text{H}_2$  of 1000  $\mu\text{mol}$  during 6 h was enhanced with hierarchical structures of self-assembling microspheres on which  $\text{CuO}$  nanoparticles have been previously deposited over their surfaces.

The synthesis of exposed facets of anatase  $\text{TiO}_2$  is a relatively new strategy to improve the catalytic properties of surfaces. The microwave assisted hydrothermal method permits the growth of  $\{001\}$  facets that naturally are not allowed because of their low thermodynamic stability. These materials promise a good performance to the hydrogen production as alternative source of renewable energy that will be of great importance in the immediate future as we prove in this thesis.

# INTRODUCCIÓN

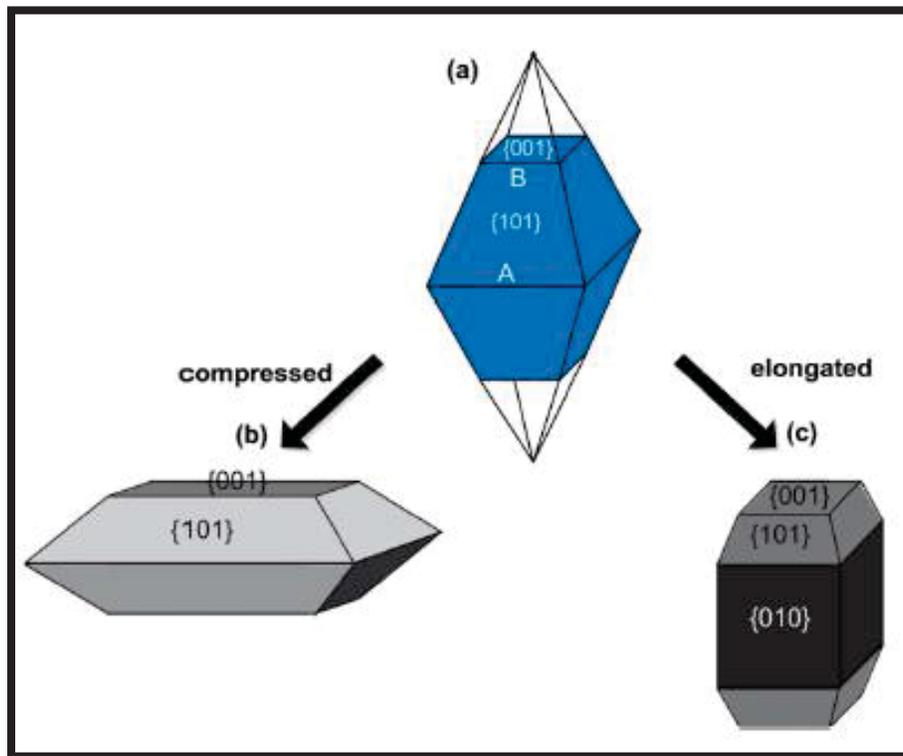


Imagen tomada de “*Highly reactive {001} facets of  $TiO_2$ -based composites: synthesis, formation mechanism and characterization*” [14].

---

## INTRODUCCIÓN

Los sectores civiles y comerciales de la mayoría de las naciones industrializadas avanzadas se enfrentan a un enorme conjunto de problemas ambientales relacionados con la purificación de las aguas subterráneas contaminadas, el control de los contaminantes tóxicos del aire y la escasez de energía. En los últimos 10 años los problemas relacionados con la remediación ambiental se han convertido en una prioridad nacional e internacional. Los problemas con los desechos tóxicos en la industria están relacionados, en parte, a la eliminación de los desechos químicos en lagunas, tanques de almacenamiento subterráneo, y vertederos. Como consecuencia de estas prácticas de eliminación, los alrededores del suelo y los acuíferos subterráneos subyacentes se han contaminado con una variedad de productos químicos recalcitrantes. Los residuos que son de preocupación incluyen metales pesados y compuestos orgánicos industriales, como disolventes, pesticidas, pinturas, barnices, etc. Por otra parte, las energías renovables, como la producción de hidrógeno, ofrecen la oportunidad de obtener energía útil para diversas aplicaciones y su aprovechamiento tiene menores impactos ambientales que el de las fuentes convencionales.

En este contexto, el desarrollo de tecnologías libres de contaminantes para el saneamiento ambiental y el suministro de energías alternas limpias es una tarea urgente para el desarrollo sustentable de la sociedad humana.

Entre las diversas tecnologías para remediación ambiental y fuentes de energía renovable en curso, la fotocatalisis vía semiconductores ha ganado considerable atención debido a su amplio potencial en aplicaciones energéticas como la generación de hidrógeno como fuente de energía alterna, y la degradación y/o mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes de aguas residuales y emisiones gaseosas. Las aplicaciones más importantes de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador se orientan hacia una variedad de problemas ambientales, como la descomposición fotoasistida de la molécula del agua para producción de hidrógeno mediante luz solar, la purificación de aire y purificación de agua en el abatimiento de contaminantes orgánicos hasta su mineralización. Se ha demostrado que es útil para la inactivación de células cancerosas, así como de microorganismos tales como bacterias y virus, para el control de olores y para la limpieza de derrames de petróleo [1-3].

En 1972, Fujishima y Honda lograron la descomposición de agua inducida por luz ultravioleta usando un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  en combinación con un contraelectrodo de platino inmersos en una solución electrolítica acuosa [4]. Desde entonces, el desarrollo de semiconductores fotocatalíticos efectivos y de alta calidad para la remediación ambiental ha sido una tarea de la ciencia y la tecnología. En los últimos años varios tipos de semiconductores fotocatalíticos, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{AgBr}$ , etc han sido reportados [1,5-7]. Entre estos, el  $\text{TiO}_2$  destaca para ser el fotocatalizador mas investigado debido a su bajo costo, fácil disponibilidad, naturaleza no tóxica, fuerte potencial de oxidación y alta resistencia química [8,9]. Éste ha sido ampliamente utilizado en fotocatalisis para la degradación de una gran variedad de contaminantes, celdas solares fotoquímicas, sensores de gas, materiales de pigmento blanco como cremas, bloqueadores, pastas dentales, dispositivos microelectrónicos, conversión de energía solar, etc. [10,11]. Por lo tanto,

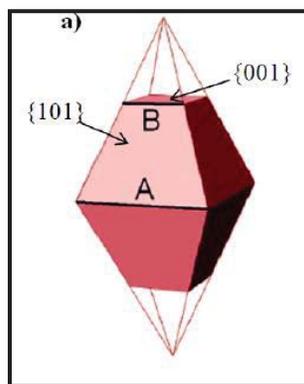
recientemente las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son objeto de un gran número de investigaciones científicas.

El dióxido de titanio tiene varios polimorfismos, de los cuales la anatasa, rutilo y brookita son las fases que crecen naturalmente. Tanto anatasa y rutilo pertenecen al mismo sistema cristalino (tetragonal), mientras que la brookita tiene estructura cristalina ortorrómbica. Ambas fases son catalíticamente activas, con una energía de banda prohibida de 3.2 y 3.0 eV, respectivamente [12]. Entre estas, la anatasa es la de mayor interés debido a que ha mostrado la mayor actividad en catálisis y fotocatalisis [13]. En comparación a la anatasa, la fase rutilo es la menos activa, propiamente por su alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco y a su baja afinidad superficial para muchos compuestos orgánicos [14].

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más usado y ha sido empleado en la degradación de moléculas orgánicas tóxicas a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y otras moléculas menos dañinas [15]. Esta propiedad ha sido aplicada en la remoción de bacterias y materiales orgánicos nocivos del agua y aire, así como en la auto-limpieza y auto-esterilización de superficies. Sin embargo, la aplicación práctica del  $\text{TiO}_2$  es inhibida por la baja eficiencia cuántica debido a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y debido a la energía de banda prohibida, su absorción se logra en la región del UV, la cual es una fracción muy pequeña de la luz solar (3-5%) [16-18]. Por lo tanto, es deseable mejorar las propiedades actuales del  $\text{TiO}_2$  para que tenga una alta eficiencia fotocatalítica bajo luz visible. Para resolver estas deficiencias, una serie de estrategias han sido desarrolladas para aumentar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio. Estas estrategias incluyen la incorporación de metales tanto en superficie como en la matriz de  $\text{TiO}_2$ , dopaje con elementos no metálicos, depósito de metales nobles, acoplaje de  $\text{TiO}_2$  con otros semiconductores y optimización de la morfología del  $\text{TiO}_2$  [4,14].

No obstante, a pesar de los esfuerzos que se han hecho para mejorar las propiedades del dióxido de titanio, aún hay mucho por hacer para desarrollar fotocatalizadores a base de  $\text{TiO}_2$  que tengan propiedades catalíticas y fotocatalíticas superiores a los materiales existentes comercialmente, como el

dióxido de titanio Degussa P25. En este sentido, un creciente interés se ha puesto en el  $\text{TiO}_2$  anatasa y muchas investigaciones han centrado su atención a la fabricación controlada de anatasa de tamaño nanométrico, debido a que una elevada área superficial se considera de gran utilidad para mejorar potencialmente las propiedades del  $\text{TiO}_2$ . Además de una elevada área superficial, la cristalinidad y los planos expuestos del  $\text{TiO}_2$  son otros dos importantes factores que influyen en sus propiedades catalíticas [19]. Es decir, restringirse a aumentar exclusivamente el área superficial no aumenta las propiedades del  $\text{TiO}_2$  debido a que éstas son todavía relativamente confinadas a su pobre cristalinidad y superficies menos reactivas. Por lo tanto, para mejorar considerablemente las propiedades del  $\text{TiO}_2$ , muchas investigaciones se centran en el diseño y fabricación de estructuras superficiales a nivel atómico controlando la morfología de los planos expuestos del  $\text{TiO}_2$  en el rango de microescala y nanoescala [20-23]. Desafortunadamente, la fabricación de anatasa  $\text{TiO}_2$  cristalina es difícil, debido a que la anatasa es una fase termodinámicamente metaestable. Generalmente, la anatasa  $\text{TiO}_2$  tiene fundamentalmente tres planos expuestos en la superficie:  $\{001\}$ ,  $\{010\}$  y  $\{101\}$  como se muestra en la Fig. 1. La energía superficial promedio de la anatasa  $\text{TiO}_2$  reportada en la literatura es  $0.90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  para  $\{001\}$   $>$   $0.53 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  para  $\{100\}$  y  $>$   $0.44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  para  $\{101\}$  [24-28]. Tradicionalmente, los cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  son dominados principalmente por los planos  $\{101\}$  debido a que crecen de manera natural por ser la superficie termodinámicamente más estable, pese a que es la que presenta menor reactividad [29,30].



**Fig. 1.** Cristal de anatasa  $\text{TiO}_2$  bajo condiciones de equilibrio [29].

Generalmente, basado en la construcción Wulff, según la cual la minimización de la energía superficial conduce a la composición óptima de la superficie del cristal, una bipirámide tetragonal ligeramente truncada, exponiendo ocho isósceles trapezoidales de los planos  $\{101\}$ , así como dos planos cuadrados  $\{001\}$ , una en la parte superior y otra en la parte inferior, como se representa en la Fig. 1, ha mostrado ser la forma termodinámicamente más estable de los cristales de anatasa, de acuerdo también con los minerales de la naturaleza [14,29,31]. Esto es debido a que durante el crecimiento cristalino bajo condiciones de equilibrio, la alta energía de los planos  $\{001\}$  disminuye rápidamente y así espontáneamente el cristal se transforma a su forma específica con ocho planos que minimizan la energía superficial libre total. El porcentaje de planos  $\{101\}$  es de 94% y aunque la energía superficial de los planos  $\{100\}$  es menor que la energía superficial de los planos  $\{001\}$ , sorprendentemente ningún plano  $\{100\}$  aparece en la forma de equilibrio de los cristales de anatasa [32]. De hecho, cada cristal tiene su relación de aspecto bien definida la cual se conoce como la relación entre el lado de truncación de los planos (B) y el lado de la bipirámide (A) (Fig. 1). El grado de truncación típico de B/A es 0.3-0.4 en un amplio rango de condiciones dando menos del 10% de planos expuestos  $\{001\}$  [14,29].

No obstante, estudios teóricos y experimentales demuestran que los planos  $\{001\}$  de anatasa  $\text{TiO}_2$  son más reactivos que el termodinámicamente más estable, el  $\{101\}$  [14,29,33]. Esto es debido a que el  $\{001\}$  es más eficiente para disociar a las moléculas reactantes comparado con el  $\{101\}$  a causa del bajo número de coordinación de átomos expuestos, la alta densidad de átomos insaturados de Ti coordinados y átomos de oxígeno de superficie activos con ángulos de enlace de Ti-O-Ti en el  $\{001\}$  [14,31,34].

Por lo anterior, en la actualidad el diseño y control morfológico de los planos expuestos de la anatasa  $\text{TiO}_2$  se considera de suma importancia en la investigación científica de  $\text{TiO}_2$ , además de ser un área de investigación relativamente joven. Aparte de las aplicaciones en fotocatalisis, muchas otras aplicaciones prometedoras como catálisis heterogénea, baterías de iones de litio,

celdas fotovoltaicas, sensores de gas, etc., son muy dependientes de la estructura atómica superficial, las cuales pueden ser obtenidas por control morfológico, específicamente controlando los planos expuestos del cristal. Por lo tanto, la síntesis de  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos de alta reactividad es deseable para mejorar sus propiedades y aumentar su eficiencia en diversas aplicaciones prácticas. Si bien es cierto que muchas investigaciones han dirigido sus esfuerzos en desarrollar materiales a base de  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos, aún existen un sinnúmero de oportunidades inexplorables respecto a las rutas de síntesis, los precursores a utilizar y las diferentes variables que se pueden manipular en una síntesis para obtener dióxido de titanio con propiedades superiores a los materiales que existen actualmente.

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

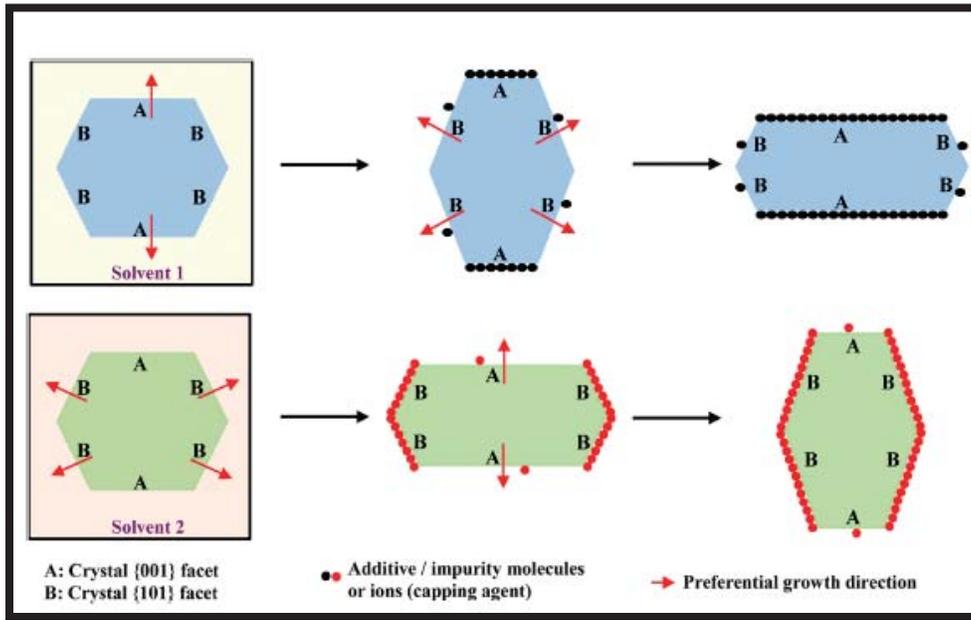


Imagen tomada de “Highly reactive {001} facets of TiO<sub>2</sub>-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization” [14].

## Capítulo 1. ANTECEDENTES

Esta sección aborda el estado del arte de las diferentes investigaciones de  $\text{TiO}_2$  en esfuerzo de desarrollar materiales a base de  $\text{TiO}_2$  con propiedades superiores para optimizar su actividad en aplicaciones diversas.

### 1.1 Descripción del problema y soluciones potenciales

La química de superficie desempeña un papel crucial en el equilibrio morfológico de monocristales inorgánicos y por lo tanto también es esencial en la síntesis de materiales con alta reactividad superficial. La anatasa  $\text{TiO}_2$ , comparada con los otros dos polimorfos del  $\text{TiO}_2$ , rutilo y brookita, ha mostrado ser la fase más activa en catálisis y fotocatalisis [29]. En particular, en relación con los planos expuestos de anatasa  $\text{TiO}_2$ , se ha encontrado que el más frecuente es el plano  $\{101\}$  por ser el más estable termodinámicamente, a pesar de ser menos reactivo que el  $\{001\}$  y  $\{100\}$ . En consecuencia, el plano  $\{101\}$  de anatasa  $\text{TiO}_2$  es más difícil de someterse a reducción en comparación con los otros dos planos,  $\{100\}$  y  $\{001\}$ . Por el contrario, el plano  $\{001\}$  de la anatasa es conocido por ser el de menor estabilidad pese a que presenta mayor reactividad superficial [22,24,35].

El origen de esta alta reactividad parece ser doble: la alta densidad de átomos de Ti no coordinados en la superficie y, probablemente la más importante, la tensa configuración de átomos en la superficie. En particular, hay ángulos muy grandes en los enlaces Ti-O-Ti en la superficie, lo que indica estados  $2p$  en átomos de oxígenos superficiales muy reactivos y desestabilizados. Por lo tanto, se espera una alta eficiencia fotocatalítica para partículas de anatasa con gran porcentaje de planos expuestos  $\{001\}$  [29], aunque la información respecto a su actividad fotocatalítica es todavía escasa y en ocasiones controversial.

Para este fin, un gran número de investigaciones han sido realizadas con el propósito de controlar selectivamente la estructura y morfología de los cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos mediante el empleo de diferentes rutas de síntesis, diferentes precursores de  $\text{TiO}_2$  y diferentes reactivos adicionales que actúan como Agente Controlador de Planos Expuestos (ACPE) que se adsorben en la superficie y cambian la estabilidad de los planos de la anatasa.

### 1.1.1 Estrategias de síntesis de $\text{TiO}_2$ con planos expuestos

La clave para controlar los planos expuestos del dióxido de titanio es alterando la estabilidad de los planos durante el crecimiento cristalino. Los diferentes planos de los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  son intrínsecamente determinados por diferentes energías superficiales. Es bien sabido que los solventes, impurezas y reactivos adicionales que intervienen en la reacción pueden afectar considerablemente la forma de los cristales. La adsorción superficial del ACPE (reactivo adicional que minimiza la energía superficial de ciertos planos, delimita el tamaño y forma de la partícula), ha mostrado ser una estrategia eficiente en el diseño de cristales con planos expuestos. El papel del ACPE es crucial para adsorberse selectivamente y así reducir la energía superficial de los planos con más sitios activos inhibiendo el crecimiento del cristal a lo largo de una dirección en particular. Lo cual resulta en la preservación de los planos expuestos altamente reactivos en un cristal, manipulando las velocidades de crecimiento de algunos planos específicamente.

Recientemente, los esfuerzos en explorar varias estrategias de síntesis se han incrementado. Específicamente, una variedad de diferentes tipos de ACPE han sido utilizados. Algunos de éstos contienen flúor, como son: ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ ), fluoruro de sodio (NaF), 1-butil-3-metilimidazolio, entre otros [33,36-43]. Por el contrario, otros reactivos utilizados como ACPE que no contienen flúor en su molécula son: ácido oleico (OA), urea, dietilentriamina (DETA), dietanolamina (DEA), poli(vinil pirrolidona) (PVP), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), etc.[45-50].

#### 1.1.1.1 Síntesis de $\text{TiO}_2$ con compuestos a base de flúor como Agente Controlador de Planos Expuestos

De todos los compuestos que contienen flúor en su molécula, el HF es el ACPE más utilizado en la síntesis de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos, debido a que disuelve los polvos de titanio y retarda la hidrólisis de los precursores de titanio, además que reduce la energía superficial de ciertos planos para facilitar el crecimiento de aquellos termodinámicamente menos estables [14,35]. Diferentes morfologías de anatasa  $\text{TiO}_2$  con superficies altamente reactivas han sido reportadas.

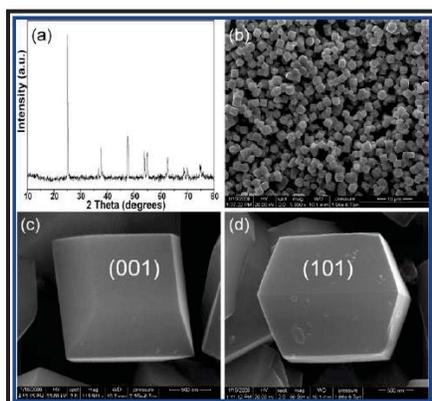
Yang y colaboradores [33] reportaron bipirámides truncadas de cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos {001}, como se muestra en la Fig. 2. La síntesis fue desarrollada mediante el método hidrotérmico convencional a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 h, a partir de una solución de  $\text{TiF}_4$  y HF. Las bipirámides presentaron dos superficies cuadradas planas, una arriba y otra abajo, las cuales corresponden a los planos {001}, mientras que el resto de los cuatro isósceles trapezoidales fueron asignados a los planos {101}. El porcentaje de planos {001} fue 47%.

Resultados similares fueron encontrados por Zhang y colaboradores [51]. Sin embargo los autores utilizaron el método hidrotérmico asistido con microondas (*MWA-H por sus siglas en inglés*) para sintetizar cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  en forma de bipirámide truncada. La síntesis fue llevada a cabo empleando  $\text{TiF}_4$  y un

líquido iónico (1-metil-imidazolio tetrafluoroborato) a 210 °C durante 90 min. Los cristales de bipirámide truncada exhibieron planos expuestos {001} y {101}, como se muestra en la Fig. 3. Estos resultados demostraron que es posible obtener cristales de anatasa de alta pureza con morfología específica de planos expuestos en cortos tiempos de reacción por el MWA-H.



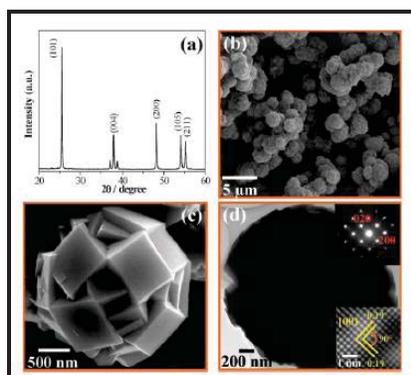
**Fig. 2.** Imagen de SEM de cristales de anatasa TiO<sub>2</sub> [33].



**Fig. 3.** (a) Patrón de XRD, (b, c y d) Imágenes de SEM de cristales de anatasa TiO<sub>2</sub> obtenidos a 210 °C durante 90 min por el MWA-H [51].

Zhang y colaboradores [39] reportaron microesferas de anatasa TiO<sub>2</sub>. La síntesis fue desarrollada mediante el método hidrotérmico convencional a partir de láminas de titanio y HF como ACPE a 180 °C durante 3 h. Ellos reportaron microesferas con tamaños de 1.5 a 2.1 μm, las cuales estaban cubiertas por planos cuadrados expuestos, como se muestra en la Fig. 4. El análisis por difracción de electrones de área seleccionada (*SAED por sus siglas en inglés*) reveló que estas superficies cuadradas tienen planos expuestos {001}.

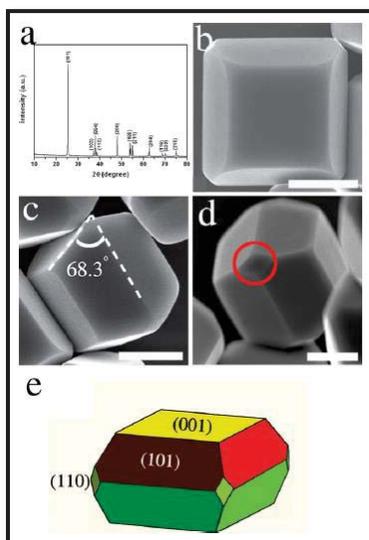
De igual manera, Liu y colaboradores [42] reportaron la síntesis de cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos  $\{001\}$  y  $\{110\}$  por el método hidrotérmico convencional a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h a partir de polvo de titanio y una solución de HF y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De acuerdo a la simetría de los cristales de anatasa, las dos superficies planas cuadradas (arriba y abajo) corresponden al plano  $\{001\}$  y las ocho superficies hexagonales corresponden al plano  $\{101\}$ . Curiosamente, a diferencia de otros trabajos, ellos observaron cuatro pequeñas facetas rombo verticales en las esquinas de los cristales individuales (Fig. 5 (d)), las cuales corresponden al plano de mayor energía superficial, el  $\{101\}$ .



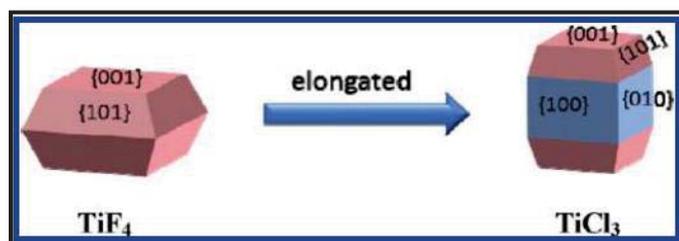
**Fig. 4.** (a) Patrón de XRD, (b y c) Imágenes de SEM y (d) Imagen de TEM y su correspondiente patrón de SAED de microsferas de  $\text{TiO}_2$  [39].

Nguyen y colaboradores [11] reportaron la síntesis de cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  de tamaño micrométrico con planos expuestos por el método hidrotérmico convencional a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h. En la síntesis de cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos  $\{001\}$  el  $\text{TiF}_4$  y HF fueron utilizados. En tanto, el  $\text{TiCl}_3$  y HF fueron utilizados en la síntesis de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos  $\{100\}$ . En la primera síntesis, los autores variaron la concentración de  $\text{TiF}_4$  mientras que el volumen de HF se mantuvo fijo, esto reveló que a concentraciones mayores de 5.33 mM la forma de la partícula transformó de cristales octaédricos truncados a aglomerados de policristales. En tanto, cuando el volumen de HF fue variado los resultados mostraron que a volúmenes mayores de 0.5 mL de HF los cristales son destruidos obteniendo partículas con morfología irregular. Respecto a los

precursores de  $\text{TiO}_2$ , la morfología de la partícula se ve afectada dependiendo del precursor. El uso de  $\text{TiF}_4$  favorece la formación de cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  en forma de bipirámide truncada con planos expuestos  $\{001\}$  y  $\{101\}$ , mientras que el  $\text{TiCl}_3$  favorece la formación de cristales elongados de anatasa con planos expuestos  $\{001\}$ ,  $\{101\}$  y  $\{100\}$ , como se muestra en la Fig. 6.



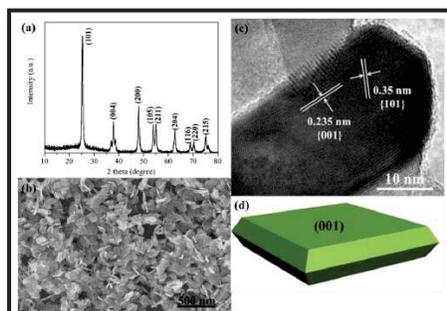
**Fig. 5.** (a) Patrón de XRD, (b, c y d) Imágenes de SEM y (e) Representación esquemática de los cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  [42].



**Fig. 6.** Esquema representativo de la morfología de cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  sintetizados con diferentes precursores de titanio [11].

Estudios similares fueron reportados por Wang y colaboradores [52] al utilizar sec-butoxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) y HF para sintetizar cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos. La síntesis fue realizada mediante el método hidrotérmico convencional a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Los resultados por microscopía electrónica

de barrido, mostrados en la Fig. 7, dieron evidencia que los cristales tienen forma de bipirámide truncada con planos expuestos {001} y {101}.



**Fig. 7.** (a) Patrón de XRD, (b) Imagen de SEM, (c) Imagen de HRTEM) y (d) Esquema representativo de la morfología de los cristales anatasa sintetizados [52].

Un gran número de trabajos han sido reportados para la obtención de morfologías de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos de alta reactividad y su comportamiento en diferentes aplicaciones como degradación fotocatalítica de contaminantes, descomposición de agua para producción de hidrógeno, baterías de iones de litio, entre otras. Los resultados son controversiales, pues variables tales como el método de síntesis, solvente, ACPE, tiempo de reacción, temperatura, volumen y concentraciones, han sido manipuladas como estrategia para la obtención de diferentes morfologías. Debido a que existe una cantidad considerable de trabajos publicados y todos tienen la misma importancia para el objeto de estudio de este trabajo, y para facilitar al lector el estado del arte de los trabajos reportados, la Tabla I presenta algunas de las propiedades físicas de partículas de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos obtenidos con diferentes métodos de síntesis.

**Tabla I.** Resumen de las diferentes morfologías de anatasa TiO<sub>2</sub> obtenidas por diferentes métodos de síntesis.

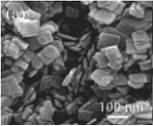
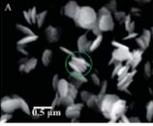
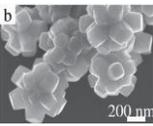
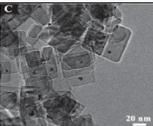
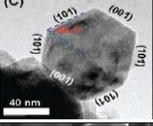
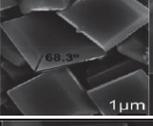
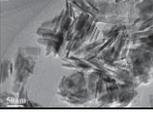
Imagen SEM/TEM	Precursor de Ti	ACPE y solvente	Condiciones de reacción	Morfología	Tamaño de partícula	% de planos expuestos {001}	Ref.
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 24 h	Estructuras en forma de laminas	Longitud: ~100 nm y espesor: ~6 nm	80%	[53]
	TBOT	HF y HAc	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Nanoplatos con bordes redondeados	Longitud: ~600 nm y espesor: ~100 nm	75%	[54]
	Polvo de Ti	HF y H <sub>2</sub> O	Síntesis hidrotérmica a 120 °C, 10 h	Nanoestructuras tipo flor compuestas de pirámide tetragonal truncada	Nanoestructuras de 300-700 nm; longitud de pirámide tetragonal: 100-200 nm	10-30%	[55]
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Estructuras en forma de laminas	Longitud: 50-80 nm y espesor: ~6 nm	75%	[56]
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Estructuras en forma de laminas	Longitud: 50 nm y espesor: ~5 nm	80%	[57]
	TBOT	HF y propanol	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 20 h	Superestructuras formadas por nanolaminas ultradelgadas	Longitud: 1.5–2 μm y espesor: 2–4 nm.	Sin datos disponibles	[58]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 22 h	Nanopartículas octaédricas truncadas	Nanopartículas de 30-85 nm	18%	[59]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Bipirámide truncada	Tamaño promedio de 3.1 μm y espesor de 1.8 μm	40%	[60]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Bipirámide truncada	Tamaño promedio de 1.1 μm y espesor de 1.6 μm	24%	[60]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 2 h	Bipirámide truncada alargada separada por una columna	Tamaño promedio de 1.7 μm	14%	[60]
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Estructuras en forma de nanolaminas	Longitud: 50 nm y espesor: 10 nm	71%	[61]

Tabla I. Continuación

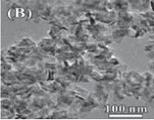
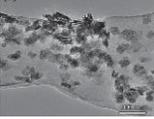
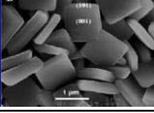
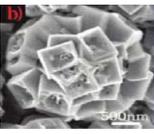
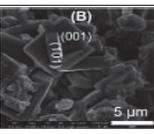
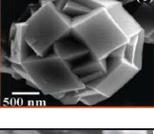
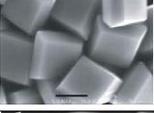
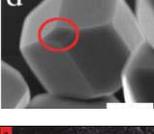
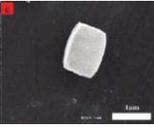
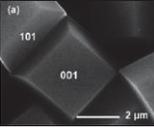
Imagen SEM/TEM	Precursor de Ti	ACPE y solvente	Condiciones de reacción	Morfología	Tamaño de partícula	% de planos expuestos {001}	Ref.
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Estructuras en forma de nanoláminas	Longitud: 40 nm y espesor: 6 nm.	77%	[20]
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Nanoláminas	Longitud: 28 nm y espesor: 3 nm.	80%	[62]
	TiF <sub>4</sub>	HF, propanol	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 11 h	Nanoláminas de bipyramides altamente truncadas	Tamaño promedio de 1.09 μm y espesor de 260 nm.	64%	[63]
	NTs TiO <sub>2</sub>	HF, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 5 h	Microesferas autoensambladas de estructuras de pirámides truncadas huecas	Diámetro promedio de las esferas: 2.5 μm	Sin datos disponibles	[19]
	TiN	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 30 h	Nanoláminas de bipyramides truncadas	Sin datos disponibles	60%	[64]
	Láminas de Ti	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 3 h	Estructuras esféricas cubiertas por cristales en forma de cuadro	Microesferas con tamaños de 1.5 a 2.1 μm	Sin datos disponibles	[39]
	TiF <sub>4</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 20 h	Cristales de bipyramide truncada	Longitud de un lado: 1.7 μm	47%	[33]
	Polvo de Ti	HF, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 10 h	Bipirámide truncada con 4 superficies rómbicas verticales	Tamaños promedio de 2 μm	Sin datos disponibles	[42]
	TiF <sub>4</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 10 h	Cristales de bipyramide truncada	Sin datos disponibles	Sin datos disponibles	[11]
	TiCl <sub>3</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 10 h	Cristales de bipyramide truncada alargada separada por una columna	Sin datos disponibles	Sin datos disponibles	[11]
	TiF <sub>4</sub>	HF, propanol	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Cristales de bipyramide truncada	Sin datos disponibles	64%	[65]

Tabla I. Continuación

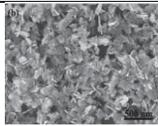
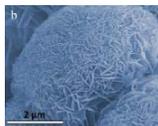
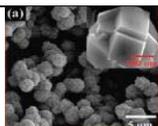
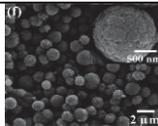
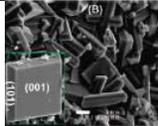
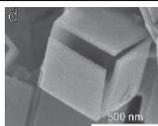
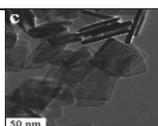
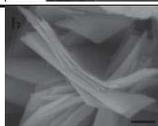
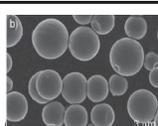
Imagen SEM/TEM	Precursor de Ti	ACPE y solvente	Condiciones de reacción	Morfología	Tamaño de partícula	% de planos expuestos {001}	Ref.
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Nanoláminas de bipyramides truncadas	Longitud: 100 nm y espesor: 20 nm.	Sin datos disponibles	[52]
	TBOT	HF, etanol	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Estructuras tipo flor ensambladas por microláminas	Decenas de nanómetros de espesor de las nanoláminas	80%	[66]
	Láminas de Ti	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 3 h	Microesferas cubiertas por cristales en forma de cuadro	Tamaño promedio de las microesferas 2.1 μm	Sin datos disponibles	[43]
	Láminas de Ti	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Microesferas cubiertas por nanoláminas	Tamaño de las microesferas: 1.1–1.8 μm	Sin datos disponibles	[67]
	TiB <sub>2</sub>	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Nanoláminas de bipyramides truncadas	Longitud: 4 μm y espesor: 1 μm	56%	[68]
	TBOT	HF, HAc	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 12 h	Cubos huecos ensamblados de nanoplatos	Longitud de los cubos de 400-500 nm, espesor de los nanoplatos 40-50 nm	83%	[69]
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Nanoláminas de bipyramides truncadas	Longitud: 70-80 nm y espesor : 4 nm	75%	[40]
	TiF <sub>4</sub>	HF, butanol	Síntesis hidrotérmica a 210 °C, 24 h	Nanoláminas tipo papel	Longitud: ~4 μm y espesor: ~30 nm	99%	[24]
	TBOT	HF, etanol	Síntesis alcotérmica a 180 °C, 5.5 h	Microesferas ensambladas por nanoláminas	Diámetro de las microesferas: 3-6 μm, longitud de las nanoláminas: 40 nm y espesor: 4 nm	83%	[70]
	TBOT	HF, butanol	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 20 h	Estructuras jerárquicas tipo flor ensambladas por nanoláminas	Estructuras jerárquicas de 2 μm; nanoláminas: longitud: 1.2 μm y espesor: 10-20 nm.	97%	[71]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HF, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Cristales huecos de anatasa	Tamaño de los cristales 160 nm	Sin datos disponibles	[72]

Tabla I. Continuación

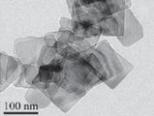
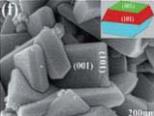
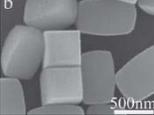
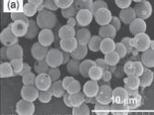
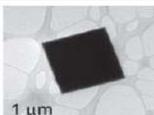
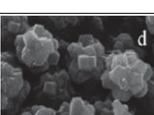
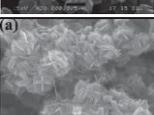
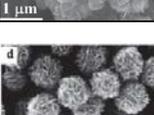
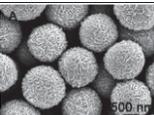
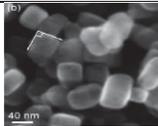
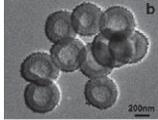
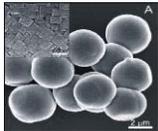
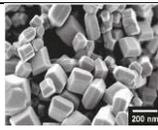
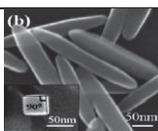
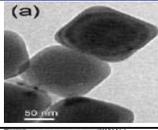
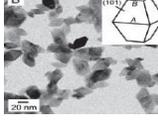
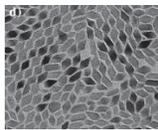
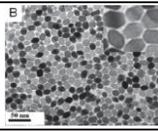
Imagen SEM/TEM	Precursor de Ti	ACPE y solvente	Condiciones de reacción	Morfología	Tamaño de partícula	% de planos expuestos {001}	Ref.
	TBOT	HF	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 24 h	Nanoláminas de bipyramides truncadas	Longitud: 130 nm y espesor: 5 nm	93%	[73]
<i>Control morfológico usando otros compuestos que contienen flúor</i>							
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 12 h	Microcristales en forma de tabla	Sin datos disponibles	Sin datos disponibles	[74]
	TTIP	[BMIM][BF <sub>4</sub> ], HAc	Síntesis solvotérmica	Nanocuboides tetragonales	Longitud: 660 nm y anchura: 370 nm.	22%	[75]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> F, etanol	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Microesferas huecas	Tamaño de las microesferas: 1-2 μm	20%	[23]
	TiF <sub>4</sub>	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Síntesis hidrotérmica asistida con MW a 210 °C, 90 min	Microláminas	Longitud: 2 μm	80%	[36]
	TiF <sub>4</sub>	[BMIM][BF <sub>4</sub> ], HAc	Síntesis hidrotérmica asistida con microondas a 210 °C, 90 min.	Cristales de bipyramide truncada	Tamaños promedio de 2.2 μm	27%	[51]
	TiF <sub>4</sub>	EDTA	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 10 h	Autoensamblado de bipyramides altamente truncadas	Tamaño promedio de 1.2 μm	23%	[76]
	TiF <sub>4</sub>	Etanol, alcohol bencílico, OA	Sencillo método a 200 °C, 40 min	Estructuras jerárquicas de nanoláminas ultradelgadas	Tamaño promedio 70 x 70 nm y espesor: 2 nm	95%	[34]
	TiF <sub>4</sub>	DEG, HAc	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 8 h	Estructuras jerárquicas formadas por nanoláminas ordenadas aleatoriamente	Diámetro de las esferas de 200 nm y espesor de las nanoláminas de 7nm	90%	[77]
<i>Control morfológico usando otros compuestos libres de flúor</i>							
	TTIP	EDTA, propanol	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 24 h	Esferas autoensambladas de nanoláminas de orden aleatorio	Nanoláminas de 100-300 nm y espesor de 3 nm	95-99%	[44]

Tabla I. Continuación

Imagen SEM/TEM	Precursor de Ti	ACPE y solvente	Condiciones de reacción	Morfología	Tamaño de partícula	% de planos expuestos {001}	Ref .
	TTIP	Me <sub>4</sub> NOH DVMT	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 10 h	Nanocuboides con lados rectangulares	Longitud: 40 nm y anchura de borde: 45 nm	Sin datos disponibles	[45]
	TTIP	PHS, Propanol, EDTA	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 24 h	Esferas huecas formadas por nanoláminas	Diámetro interno: 300 nm y externo: 500 nm	Sin datos disponibles	[22]
	TBOT	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 5 h	Microesferas formadas por nanovarillas alineadas radialmente	Diámetro promedio de las microesferas: 3.60 μm. Diámetro y longitud de las nanovarillas: 20 nm y 0.5-1.5 μm	Sin datos disponibles	[78]
	TiCl <sub>4</sub>	Vapor de TiCl <sub>4</sub>	Reacción en fase gas. Oxidación de TiCl <sub>4</sub> a 1300 °C.	Partículas decaedrales de bipyramides truncadas	50-250 nm	Sin datos disponibles	[79]
	NT's de Titanato de Na	Agua desionizada	Síntesis hidrotérmica a 200 °C, 24 h	Nanobarras tetragonal de planos expuestos	Diámetro de ~96 nm	Sin datos disponibles	[21]
	TTIP	DEA, TBAH	Síntesis hidrotérmica a 225 °C, 48 h	Nanocristales tipo cúbico	Tamaño promedio: 150 a 170 nm	35%	[28]
	TTIP	Etanol, HAC, PVP	Electrospinning digestión ácida y síntesis hidrotérmica a 150 °C, 20 h	Nanocristales de bipyramide tetragonal truncada	Sin datos disponibles	9.6%	[27]
	TTIP	Alcohol bencílico, OA	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 24 h	Nanocristales de láminas con forma rómbica	Longitud de un lado: 11.2 nm, y longitud de la diagonal mayor : 21 nm,	Sin datos disponibles	[49]
	TBOT	OA, AO, etanol	Síntesis hidrotérmica a 180 °C, 18 h	Nanocristales con forma rómbica truncada	Longitud. 18 nm y espesor : 9.5 nm	Sin datos disponibles	[80]

TiCl<sub>4</sub> es tetracloruro de titanio, TiCl<sub>3</sub> es tricloruro de titanio, TBOT es butóxido de titanio (IV), TiF<sub>4</sub> es tetrafluoruro de titanio, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> es sulfato de titanio, TTIP es tetraisopropóxido de titanio, NTs TiO<sub>2</sub> es nanotubos de dióxido de titanio, TiN es nitruro d titanio, TiB<sub>2</sub> es boruro de titanio, HF es ácido fluorhídrico, HAC es ácido acético, EDTA es ácido etildiaminotetraacético, OA es Oleilamina, AO es ácido oleico, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> difluoruro hidrogeno de amonio, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es ácido sulfúrico, [BMIM][BF<sub>4</sub>] es 1-butil, 3-metilimidazolio tetrafluoroborato, DEA es dietaniolamina, TBAH es hidróxido tetrabutilamonio, PVP es polivinil pilorridona, NH<sub>4</sub>F es fluoruro de amonio, Me<sub>4</sub>NOH es hidróxido tetrametilamonio, DVMT es ácido delaminado vermiculita, PHS es esferas huecas de poliestireno, DEG dietilenglicol, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es fosfato de sodio.

Es bien sabido que existe un gran número de reactivos utilizados como ACPE en medio ácido y precursores de Ti para la obtención de morfologías de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos de alta reactividad. Particularmente, compuestos que contienen flúor en su molécula han sido utilizados y los resultados han mostrado un buen control en el crecimiento de los planos expuestos de anatasa. Sin embargo, la gran mayoría de las publicaciones reportadas utilizan métodos de síntesis, los cuales requieren largos tiempos de reacción, traducándose en alto costo energético, entre éstos el más utilizado es la síntesis hidrotérmica convencional. Por esta razón, recientemente la síntesis por el MWA-H ha venido ganando campo para la producción de materiales debido a que ofrece una serie de ventajas como son mayor velocidad de reacción, menores tiempos de reacción y disminución de costo energético, brindando materiales con elevadas propiedades físico-químicas, tamaño uniforme y morfología específica de planos expuestos.

Por otra parte, en medio básico algunos compuestos como el NaOH han sido utilizados como reactivos adicionales al precursor de titanio, para la obtención de morfologías basadas en dióxido de titanio. Las diferentes morfologías reportadas en medio básico han sido nanotubos (NTs), nanobarras, nanoalambres (NWs), entre otras [93-97]. Sin embargo, las morfologías reportadas en medio básico, no presentan planos expuestos en superficie, al contrario de lo que ocurre en medio ácido utilizando HF, por ejemplo.

Rodríguez y colaboradores [134] reportaron la síntesis de NTs de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por el MWA-H utilizando NaOH y  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25. Los autores evaluaron el efecto que tienen las nanopartículas de plata en superficie para la obtención de los nanotubos y concluyeron que las nanopartículas de Ag promueven la formación de los NTs más definidos.

Por esta razón el presente trabajo está enfocado en la síntesis en medio ácido de diferentes morfologías de anatasa  $\text{TiO}_2$  que exhiban planos expuestos.

## 1.2 Justificación

El MWA-H ofrece ventajas en comparación al método convencional. Un gran número de investigaciones se han enfocado en la síntesis de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos altamente reactivos. Sin embargo, la gran mayoría de los trabajos publicados reportan largos tiempos de reacción por el método hidrotérmico convencional. Por esta razón, la síntesis de anatasa con control morfológico de crecimiento de planos expuestos puede ser llevada a cabo mediante el MWA-H debido a que utiliza menores tiempos de reacción que el método convencional ofreciendo materiales con propiedades físico-químicas superiores. Por otro lado, la síntesis de anatasa  $\text{TiO}_2$  con control morfológico se ha llevado a cabo utilizando una variedad de ACPE que contienen flúor y otros libres de flúor, razón por la cual la síntesis de anatasa con morfología de planos expuestos puede ser llevada a cabo utilizando diferentes tipos de ACPE. Es por eso que el presente trabajo está dirigido a la síntesis de diferentes morfologías de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos por el MWA-H utilizando diferentes tipos de ACPE.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo General

Desarrollar diferentes morfologías a base de dióxido de titanio que exhiban planos expuestos utilizando el método hidrotérmico asistido con microondas.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Tratamiento por el MWA-H de material cristalino de  $\text{TiO}_2$  como precursor de titanio utilizando HF como ACPE

- Síntesis por el MWA-H utilizando  $\text{TiF}_4$  como precursor de titanio y HF como ACPE
- Síntesis por el MWA-H utilizando TTIP como precursor de titanio y HF como ACPE
- Tratamiento por el MWA-H de material cristalino de  $\text{TiO}_2$  como precursor de titanio utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como ACPE
- Síntesis por el MWA-H utilizando  $\text{TiF}_4$  como precursor de titanio y HF como  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Síntesis por el MWA-H utilizando TTIP como precursor de titanio y HF como  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Caracterización de las diferentes muestras sintetizadas
- Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno

---

## Capítulo 2

# MARCO TEÓRICO

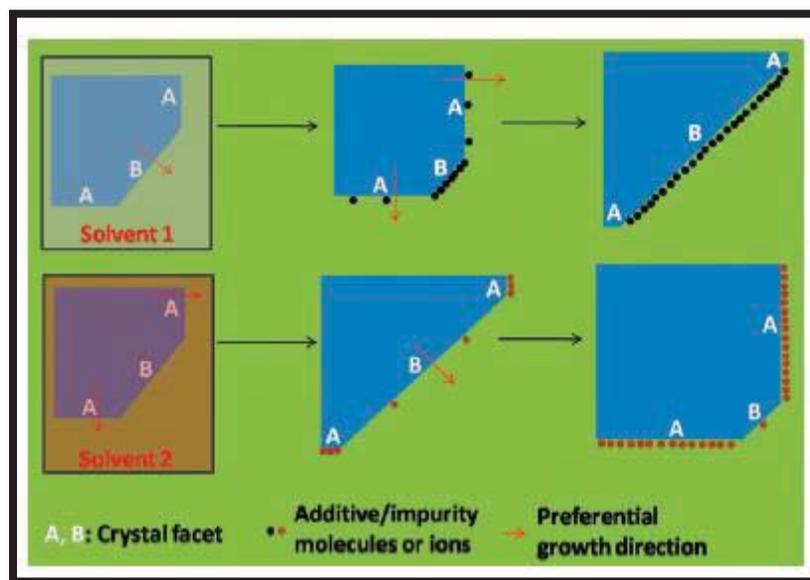


Imagen tomada de “Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties” [32].

---

## Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Dióxido de Titanio

Los materiales nanoestructurados (MNs) como un tema en el desarrollo científico de la nanotecnología, son materiales de baja dimensionalidad los cuales son la base para construir estructuras mayores de este tipo de materiales. El desarrollo de MNs de óxidos metálicos ha atraído gran atención por parte de investigadores en diversos campos debido a sus numerosas aplicaciones tecnológicas. Particularmente, la producción de las formas de los MNs funcionales a morfologías deseables ha sido ampliamente estudiada en los últimos años [14,32]. Esto es debido a que muchas aplicaciones tales como catálisis heterogénea, sensores de gas, conversión y almacenamiento de energía son muy sensibles a la superficie de estructuras atómicas las cuales pueden tener morfología finamente controlada.

A partir de las investigaciones respecto a la morfología controlada de los nanomateriales en las últimas décadas, los avances se han incrementado. Específicamente, el dióxido de titanio ha sido uno de los materiales más atractivos en la investigación experimental de los últimos tiempos debido a su importancia científica y tecnológica.

Una fuerza que impulsa la investigación del  $\text{TiO}_2$  es su uso industrial en el presente y probablemente en el futuro, y la expectativa en las propiedades superficiales sobre el fundamento que contribuye a mejorar las propiedades de otros materiales y el funcionamiento de dispositivos en muchos campos.

### 2.1.1 Propiedades del $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV (~350 nm). Su estequiometría real es  $\text{TiO}_{2-x}$ , lo que lo convierte en un semiconductor *tipo n* con un valor de energía de banda prohibida de 3.03 eV para el rutilo y 3.2 eV para la anatasa [2,4,81]. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. La superficie del  $\text{TiO}_2$  es polar y, por lo tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidrolización superficial del  $\text{TiO}_2$  generando grupos  $\text{OH}^*$  de diferentes grados de reactividad en función de su localización [82].

Asimismo, tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. Es inocuo, no implicando riesgo alguno para la salud relativa a su manejo y manipulación.

### 2.1.2 Estructura cristalina del $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  ocurre en la naturaleza en varias formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Existen otras estructuras del dióxido de titanio, como la  $\beta\text{-TiO}_2$  y la comunita, ésta última es uno de los materiales policristalinos que más dureza presenta [83]. Las estructuras del  $\text{TiO}_2$  se pueden encontrar bajo diferentes condiciones de síntesis y cada una presenta propiedades específicas útiles para diversas aplicaciones. El rutilo y anatasa tienen aplicación tecnológica, en donde la mayoría de estas aplicaciones están basadas en su contaste dieléctrica y su

índice de refracción [84]. Sin embargo, las aplicaciones recientes están relacionadas con sus propiedades superficiales y cristalinas. En la Tabla II se presentan algunas especificaciones cristalográficas de las fases más comunes del  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla II.** Propiedades cristalográficas del  $\text{TiO}_2$  [41,84-86].

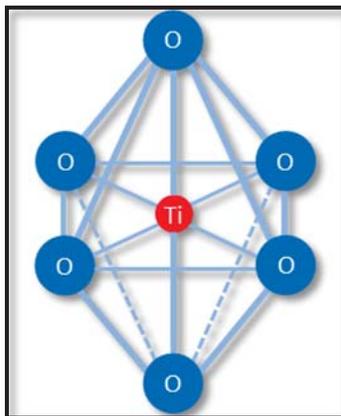
Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)				
			a	b	c	c/a	$\beta$ (°)
Anatasa	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$	0.373	---	0.937	2.510	---
Rutilo	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0.458	---	0.295	0.640	---
Brookita	Ortorrómbica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0.543	0.916	0.513	0.944	---
$\beta$ - $\text{TiO}_2$	Monoclínica	$C2/m (12)$	1.216	0.373	0.651	0.533	107.3
Radio atómico (nm)		Radio iónico (nm)					
O	0.066 (covalente)	O (-2)	0.140				
Ti	0.146 (metálico)	Ti (+4)	0.064				

La estructura del  $\text{TiO}_2$  se basa en la coordinación octaédrica del  $\text{Ti}^{4+}$  que se encuentra rodeado de átomos de  $\text{O}^{2-}$ ; un grupo de  $\text{TiO}_6$  donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) situados en las esquinas formando un octaedro (Figura 8), Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las cuatro modificaciones cristalinas mencionadas anteriormente. De este modo, la anatasa y rutilo cristalizan en el sistema tetragonal mientras que la brookita lo hace en el ortorrómbico y la  $\beta$ - $\text{TiO}_2$  en la monoclínica [84].

Las estructuras cristalinas de la anatasa y rutilo se describen mediante el mismo octaedro de diferentes arreglos. La celda unitaria de la anatasa y rutilo se presentan en la Fig. 9. En ambas estructuras existen seis átomos por celda unitaria y todos los átomos del mismo elemento son equivalentes por simetría.

Particularmente en la estructura de rutilo, cada átomo de Ti está rodeado por ocho átomos de oxígeno que forman un entorno octaédrico alrededor del metal. De igual manera, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio (Fig. 9). El conjunto forma cadenas infinitas de octaedros  $\text{TiO}_6$  unidos por las aristas. Cada

octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) [84].



**Fig. 8.** Coordinación octaédrica del grupo  $\text{TiO}_6$  [84].

La anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos). En la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos, cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice. Estas dos estructuras son las más estables [41,84,87].

Los parámetros de red del rutilo son  $a=b=0.458 \text{ nm}$  y  $c=0.295 \text{ nm}$ , mientras que los de anatasa son  $a=b=0.373 \text{ nm}$  y  $c=0.937 \text{ nm}$ . Esta diferencia en el parámetro  $c$  de la estructura de anatasa y rutilo resulta en la formación de octaedros ligeramente distorsionados, los cuales son el bloque constructor de ambas estructuras (ver Fig. 9).

La estructura del rutilo es más densamente empaquetada que la de anatasa. Siendo la densidad de anatasa y rutilo de  $3.83 \text{ g/cm}^3$  y  $4.24 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente [88]. Estas densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, por lo tanto, esta última presenta una estructura abierta siendo 10% menos densa que el rutilo. La diferencia en las densidades de ambas

estructuras desempeña un factor importante en las propiedades de cada fase, como actividad fotocatalítica [89].

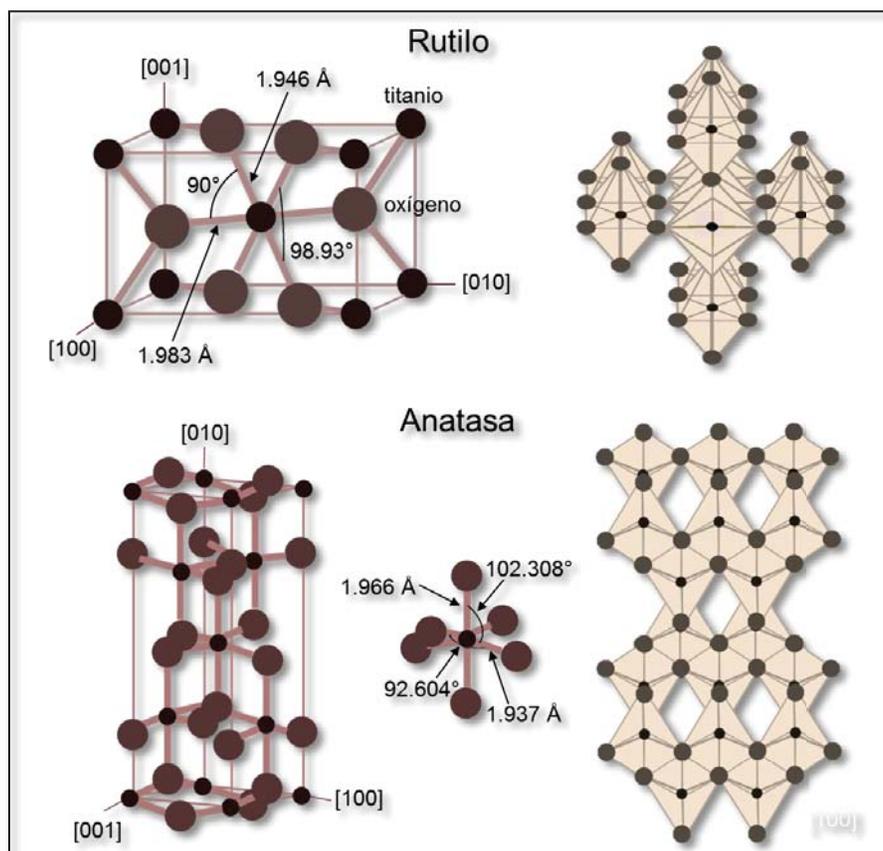


Fig. 9. Estructura cristalográfica de anatasa y rutilo [84].

### 2.1.3 Morfologías a base de $\text{TiO}_2$

En las últimas décadas, los materiales de tamaño nanométrico derivados del  $\text{TiO}_2$  han sido ampliamente investigados para grandes aplicaciones, incluyendo celdas solares, dispositivos híbridos electroluminiscentes y fotocátalisis entre otras, propiamente por su peculiar comportamiento físico y químico. Además, el descubrimiento de los nanotubos de carbono intrigó una extensiva investigación sobre nanoestructuras uni-dimensionales, tales como nanotubos [89-93], nanobarras [94-96], nanoalambres [97-99] y nanocintas [100-102]. Por lo tanto, los nanotubos basados en  $\text{TiO}_2$  atrajeron un gran interés, a pesar de que su

estructura cristalina es aun controversial [103,104]. El área superficial, capacidad de intercambio iónico y capacidad fotocatalítica de los nanotubos a base de  $\text{TiO}_2$  han sido consideradas para aplicaciones extensivas.

Recientemente, diferentes morfologías de dióxido de titanio han atraído gran interés, debido a que éstas presentan superficies de planos expuestos, las cuales han mostrado mejores propiedades que el  $\text{TiO}_2$  en *bulto* [32,39,40,105]. Estas morfologías incluyen nanoláminas, microesferas huecas, bipirámides truncadas, nanocristales tipo flor autoensamblados de pirámide tetragonal truncada, microesferas compuestas de nanoláminas, estructuras jerárquicas tipo flor compuestas por nanoláminas, nanocristales tipo cuboides, entre otras [14,32]. La forma y el tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  han mostrado una fuerte influencia en las propiedades físico-químicas del material, lo que se traduce en intervenir de gran manera en la eficiencia de las diferentes aplicaciones del dióxido de titanio. En este sentido el método de síntesis juega un papel crucial en la forma, tamaño y estructura cristalina del producto obtenido. Las diferentes morfologías de dióxido de titanio han sido obtenidas por diferentes métodos de síntesis [14,31,52,79,106].

## 2.2 Métodos de síntesis de $\text{TiO}_2$

**Método sol-gel.** Este método es un proceso versátil utilizado para hacer varios tipos de materiales cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. En un típico proceso sol-gel, una suspensión coloidal o un *sol*, es formado de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores. El *sol* formado es sometido a una serie de operaciones: gelificado y secado, lo que resulta en diversas transformaciones estructurales y de fase. Esto permite la formación de polvos, fibras, recubrimientos, productos monolíticos en *bulto*, etc., [107,108].

Para entender con más detalle el método sol-gel, debemos conocer cada una de sus etapas. Es una técnica que se basa en transformaciones químicas de una suspensión para generar coloides, los cuales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. En estas suspensiones, la fase dispersada es tan pequeña que las

fuerzas gravitacionales son nulas y las interacciones son dominadas por las fuerzas de Van der Waals y las cargas de superficie. Existen 3 tipos de coloides: *sol*, *aerosol* y *emulsión*. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas líquidas o sólidas muy finalmente subdivididas en un gas, y una *emulsión*, es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido. Estos tres tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de materiales cerámicos (óxidos, nitruros y carburos), los cuales pueden ser cristalinos o amorfos.

La obtención del *sol* requiere precursores como las moléculas metal-orgánicas, las cuales contienen moléculas con enlace metal-oxígeno, llamados metal alcóxidos  $M(OR)_n$ , oxo-alcóxidos  $MO(OR)_n$ , (donde R equivale al grupo orgánico saturado o no saturado, alquil),  $\beta$ -diquetonatos  $M(\beta\text{-dik})_n$  ( $\beta\text{-dik} = RCOCHCOR$ ) y metal-carboxilatos  $M(O_2CR)_n$ . Esta suspensión se forma por una mezcla de partículas coloidales en agua a un pH que previene la precipitación, o mediante un precursor líquido alcóxido como  $Ti(OR)_4$ , donde R es  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , o  $C_3H_7$ , el cual se hidroliza para generar enlaces O-H.

El *sol* siendo un líquido de baja viscosidad puede ser depositado en un molde y puede ocurrir la gelación. Un *gel* es una interconexión de una red rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, con una longitud promedio mayor a  $1 \mu m$ . En la gelación la viscosidad incrementa súbitamente. El término *Ageing* (envejecimiento) se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. El envejecimiento involucra la condensación, disolución, re-precipitación y transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas. Algunos geles exhiben una reducción espontánea, llamada sinéresis (formación de enlace o atracción entre partículas que inducen a la contracción de la red y expulsión del líquido de los poros). El *gel* debe ser depositado por un periodo de tiempo, horas o días. Durante esta etapa, la poli-condensación continúa a lo largo con la solución y la re-precipitación del *gel*. La resistencia del *gel* incrementa con el envejecimiento. Un *gel* envejecido debe desarrollar suficiente fuerza para resistir el rompimiento durante el secado.

El secado por evaporación bajo condiciones normales incrementa la presión capilar que causa la disminución de la red del *gel*, dando como resultado un *gel* seco llamado *xerogel*, el cual algunas veces reduce su volumen por un factor de 5 a 10 comparado con el *gel* húmedo original. Durante el secado, el líquido es removido de la red porosa interconectada.

Un tratamiento térmico a altas temperaturas del *gel* poroso favorece una densificación eliminando la mayor cantidad de poros. La temperatura de densificación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de los poros y el área superficial de la estructura. El tratamiento térmico de un *gel* poroso se lleva a cabo a temperaturas relativamente elevadas (~500 °C), denominándose sinterización viscosa. En caso de que éste último paso sea realizado de manera efectiva y completa, la porosidad puede ser eliminada por completo, lo que llevará al *gel* poroso a transformarse en un vidrio. Así como se tiene este tipo de poros también se tienen poros con cierto líquido guardado adentro, a los cuales se les llaman “poros líquidos”, que dependiendo de lo que les ocurra o la forma en cómo se eliminan, el *gel* tendrá diferentes características y a su vez distintos nombres.

Dependiendo del procedimiento experimental empleado (tipo de precursores, tipo de depósito “*dip-coating*”, “*spin-coating*” o “*drain-coating*”, tratamiento térmico, etc.), el método de sol-gel presenta algunas diferencias, las cuales influyen en el producto final: películas delgadas, polvos o monolitos. Algunas de las ventajas que ofrece este proceso frente a los métodos convencionales son:

- Mayor homogeneidad de la solución
- Mayor pureza
- Menor temperatura de preparación lo que implica: ahorro energético, minimización de las pérdidas por evaporación, minimización de la contaminación ambiental, entre otras.
- Mejores productos vítreos a partir de las propiedades especiales del *gel*
- Productos especiales como por ejemplo películas o recubrimientos.
- Bajo costo

**Síntesis química (plantilla).** El método de síntesis de plantilla (*template synthesis*) de materiales nanoestructurados se ha convertido muy popular en la última década [109]. El método utiliza las propiedades morfológicas conocidas de materiales caracterizados (plantillas) para construir materiales con una morfología similar por métodos que incluyen deposición reactiva o disolución. Este método es muy general; mediante el ajuste de la morfología del material plantilla es posible preparar numerosos nuevos materiales con morfología regular y controlada a escala manométrica y micrométrica. Una desventaja de este método es que en muchos casos, el material plantilla es sacrificado y necesita ser destruido después de la síntesis, resultando en un aumento en el costo de los materiales. Como en el caso de todas las técnicas de acabados superficiales, también es importante mantener un alto nivel de limpieza de la superficie para asegurar una buena adherencia entre el sustrato y el revestimiento de la superficie.

La síntesis de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por el método de plantilla usualmente involucra la hidrólisis controlada sol-gel de soluciones de compuestos que contienen titanio en presencia de un agente plantilla, seguido por la polimerización de  $\text{TiO}_2$  en las moléculas plantilla autoensambladas o depósito de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de los agregados de plantilla. La siguiente etapa es la remoción selectiva del agente plantilla y la calcinación de la muestra. Sin embargo su aplicación industrial puede ser limitada por el costo de los materiales.

**Síntesis electroquímica (anodización de Ti).** La síntesis electroquímica se desarrolla haciendo pasar corriente eléctrica entre dos o más electrodos separados por un electrolito. Algunas de las características que distinguen a la síntesis electroquímica de otros métodos son:

1. La síntesis electroquímica toma lugar cercano al electrodo dentro de la doble capa eléctrica, la cual tiene un gradiente de potencial alto de  $10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Bajo esas condiciones, las reacciones a menudo conducen a productos, los cuales no pueden ser obtenidos en una síntesis química.

2. El producto es depositado sobre el electrodo en forma de una película delgada o recubrimiento. Una interface sólido-líquido facilita el crecimiento de recubrimientos sobre sustratos de cualquier forma especialmente si se emplea un contraelectrodo de forma adecuada para proporcionar la polarización uniforme.
3. Una síntesis electroquímica es una reacción de oxidación o reducción. Ajustando el potencial aplicado, la potencia de la oxidación o reducción puede ser continuamente manipulada.
4. Los experimentos son simples y los instrumentos son de bajo costo. Sin embargo, al ser una técnica de síntesis a temperatura ambiente a menudo conduce a la obtención de productos mal ordenados haciendo equívoca la caracterización estructural. Además la electrodeposición sólo puede ser llevada a cabo en la obtención de sustratos [109].

En la anodización de Ti, nanotubos con un arreglo en la misma dirección perpendicular a la superficie del electrodo, formando una película, han sido obtenidos [110].

A diferencia de las técnicas de síntesis antes mencionadas, el método hidrotérmico se ha convertido en una de las herramientas más importantes para el procesamiento de materiales avanzados, particularmente por sus ventajas en el procesamiento de materiales nanoestructurados para una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas.

**Síntesis solvotérmica.** Es una técnica para sintetizar una gran variedad de materiales tales como, semiconductores, cerámicos y polímeros. El proceso involucra el uso de un solvente diferente al agua bajo condiciones de altas presiones y temperaturas (típicamente entre 1 atm -10,000 atm y 100 °C - 1000°C, respectivamente), lo cual facilita la interacción de los precursores durante la síntesis. Cuando el agua es usada como solvente, el método es llamado “síntesis hidrotérmica”. La síntesis bajo condiciones hidrotérmicas es usualmente desarrollada por debajo de la temperatura supercrítica del agua (374 °C) [111].

La síntesis solvotérmica puede ser usada para preparar muchos materiales incluyendo películas delgadas, polvos en *bulto*, cristales y nanocristales. Además, la morfología de los cristales formados puede ser controlada manipulando la

supersaturación del solvente, concentración química y control cinético. También puede ser usada para preparar materiales termodinámicamente estables y metaestables que no pueden ser fácilmente formados por otras rutas de síntesis.

**Método hidrotérmico.** El procesamiento hidrotérmico se define como una reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos bajo condiciones de alta presión y temperatura para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones ordinarias. Por definición “hydros” significa agua y “thermos” calor. Sin embargo, para algunos investigadores la palabra hidrotérmica describe a una reacción química heterogénea en presencia de un solvente (acuoso o no-acuoso) bajo condiciones de temperatura mayor que la ambiental y presiones mayores que 1 atm en un sistema cerrado. No obstante, aún existe confusión con el término hidrotérmico. Por ejemplo, algunos químicos prefieren usar la palabra solvotérmica la cual significa cualquier reacción química en presencia de un solvente no-acuoso o un solvente en condiciones súper críticas. Similarmente hay otros términos como glycotérmico, alcotérmico, etc. Hoy en día los autores utilizan sólo el término hidrotérmico para describir a todas las reacciones químicas heterogéneas que tienen lugar en un sistema cerrado en presencia de un disolvente acuoso (agua).

El término *procesamiento de materiales* se refiere a la preparación de materiales con una aplicación potencial. Entre las diversas tecnologías disponibles en la actualidad para el procesamiento de materiales avanzados, la técnica hidrotérmica ocupa un lugar único debido a sus ventajas frente a las tecnologías convencionales. La síntesis hidrotérmica de materiales avanzados tiene un gran número de ventajas como son alta pureza y homogeneidad del producto, simetría del cristal, compuestos metaestables con propiedades únicas, distribución de tamaño de partícula, amplia gama de composiciones químicas, bajos requerimientos de energía, tiempos de reacción rápidos, así como el crecimiento de cristales con modificaciones polimórficas, entre otras, lo que la coloca en una tecnología de primera línea para el tratamiento de materiales avanzados para la nanotecnología. En general, la tecnología hidrotérmica vincula todas las

tecnologías importantes como la geotécnica, biotecnología, nanotecnología y la tecnología de materiales avanzados.

Los nanomateriales requieren el control de sus características físico-químicas para ser utilizados como materiales funcionales. A medida que el tamaño es reducido a escala nanométrica, los materiales exhiben propiedades mecánicas y físicas peculiares e interesantes, como son aumento de la resistencia mecánica, aumento de la difusividad, mayor calor específico y resistividad eléctrica en comparación con los materiales en *bulk* debido a un efecto de cuantificación.

La síntesis hidrotérmica es ideal para el procesamiento de polvos muy finos que tienen alta pureza, estequiometría controlada, alta calidad, estrecha distribución de tamaño de partícula, morfología controlada, uniformidad, menos defectos, partículas densas, alta cristalinidad, excelente reproducibilidad, microestructura controlada, alta reactividad con la facilidad de sinterización, entre otras.

Específicamente en la nanotecnología, la síntesis hidrotérmica tiene la ventaja de desempeñar un gran papel para el procesamiento de partículas de diseño sobre otras técnicas de procesamiento de materiales. Las partículas de diseño son partículas con alta pureza, alta cristalinidad y calidad, monodispersas y con características físicas y químicas controladas. Hoy en día este tipo de partículas tienen una gran demanda en la industria.

La síntesis hidrotérmica requiere un recipiente a presión capaz de contener un disolvente altamente corrosivo a alta temperatura y presión. Este aparato es conocido como autoclave. El autoclave debe tener las siguientes características:

- Resistente a ácidos, bases y agentes oxidantes
- Facilidad de montaje y desmontaje
- Longitud suficiente para obtener un gradiente de temperatura deseado
- A prueba de fugas con capacidades ilimitadas a la gama de temperatura y presión requerida
- Suficiente resistencia para soportar la alta presión y temperatura durante largos tiempos de reacción
- Condiciones de seguridad propias de su manipulación.

Teniendo en cuenta los requisitos anteriores, un autoclave debe usar un cilindro (reactor) adecuado que tenga resistencia a la corrosión en el rango de temperatura y presión utilizadas con el solvente. Para el procesamiento de materiales a partir de medios acuosos utilizando ácidos a condiciones de pH extremos, se requiere reactores de Teflón para proteger el cuerpo del autoclave de los medios altamente corrosivos. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión de cualquier metal bajo condiciones hidrotermales es muy importante.

El método hidrotérmico consiste en colocar soluciones (solvente y precursor) en un autoclave sometidas a condiciones de presión y temperatura, el solvente al ser calentado por encima de su punto de ebullición, genera una presión superior a la atmosférica, donde se puede variar la temperatura y el tiempo. Para la síntesis hidrotérmica de  $\text{TiO}_2$  los precursores más utilizados son el  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{TiF}_4$ , TTIP, entre otros [59,65,74,75,112-115]. Algunas desventajas de este método son su disipación de energía y largos tiempos de reacción (24 a 70 h), lo que se traduce en mayor consumo energético.

Recientemente, el MWA-H ha mostrado que ofrece las mismas características que el método hidrotérmico convencional para la obtención de partículas con alta pureza, alta cristalinidad y calidad con características físicas y químicas controladas. La superioridad del MWA-H contra el método hidrotérmico convencional es que el primero tiene la capacidad de ofrecer menores tiempos de reacción debido a que utiliza mayores velocidades de reacción, disminuyendo el costo energético. La razón es porque las ondas electromagnéticas de alta frecuencia tienen la capacidad de concentrar su energía en iones cargados (o dipolos moleculares) en vez de una distribución convencional de la energía. Las moléculas dipolares tratan de orientarse o estar en fase con el campo. Sin embargo, su movimiento es restringido por las fuerzas de resistencia generando calor [116,117].

### 2.2.1 Método hidrotérmico asistido con microondas

El método hidrotérmico convencional utiliza soluciones (solventes y precursores) en medio ácido o básico. Posteriormente la mezcla acuosa es calentada en el autoclave a una cierta temperatura para cristalizar el material, y después es filtrada, lavada, secada, y calcinada para eliminar las impurezas. Sin embargo, existen algunas desventajas como alto consumo energético y disipación de energía.

En comparación con el método hidrotérmico convencional, el MWA-H tiene algunas ventajas como son rápida velocidad de respuesta, cortos tiempos de reacción reflejándose en bajo consumo de energía y producto de tamaño uniforme, es por eso que la síntesis asistida por microondas se ha convertido en una técnica muy útil.

Las microondas son ondas electromagnéticas que emiten radiación a longitudes de onda de 1 mm a 1 m y corresponden a frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz. Todos los experimentos de microondas reportados se realizan entre 0.915 GHz y 2.45 GHz. Esas frecuencias son seleccionadas debido a que la profundidad de penetración de las microondas es mayor para estas bajas frecuencias y la energía de absorción de las microondas por el agua líquida es cercana a esta frecuencia. La interacción de los materiales dieléctricos con las microondas es debido a una polarización neta de la sustancia. Hay varios mecanismos que son responsables de esto, incluyendo la polarización electrónica, iónica, molecular (dipolo) e interfacial (espacio-carga). En presencia de un campo oscilatorio, las moléculas dipolares tratan de orientarse o estar en fase con el campo. Sin embargo, su movimiento es restringido por las fuerzas de resistencia (interacción entre partículas y resistencia eléctrica), las cuales restringen su movimiento generando calor [115-118].

En comparación con los métodos convencionales, el calentamiento por microondas tiene las siguientes ventajas para la síntesis química: la introducción de la energía de microondas en una reacción química puede conducir a

velocidades de calentamiento mucho más altas; la energía de microondas es introducida sin que exista contacto directo entre la fuente de energía y los productos químicos que reaccionan; El calentamiento volumétrico es un efecto de la difusión de calor.

Un horno de microondas consiste de cuatro componentes principales: la fuente, las líneas de transmisión, el aplicador y reactor. La fuente genera radiación electromagnética y las líneas de transmisión entregan la energía electromagnética desde la fuente hasta el aplicador, mientras que la energía es absorbida o reflejada por el material en el reactor.

La síntesis hidrotérmica asistida con microondas ha sido probada para la obtención de diferentes tipos de materiales, como son materiales de fosforo, polvos cerámicos, varistores cerámicos basados en ZnO, preparación de nanomateriales, entre otros. Particularmente, diferentes morfologías basadas en dióxido de titanio han sido sintetizadas por este método; tubos, alambres, cintas, cubos, láminas, bipirámides truncadas, esferas, estructuras jerárquicas ensambladas por láminas, entre otras, con tamaños del orden nano y micrométrico [14,32,119].

El medio de reacción juega un papel primordial en la obtención de la morfología final del material sintetizado. Respecto al dióxido de titanio, es bien sabido que en medio básico se pueden obtener nanotubos [100,120-122]. Sin embargo, el medio ácido para la obtención de diferentes morfologías basadas en  $\text{TiO}_2$  ha sido recientemente investigado. Diferentes estrategias han sido investigadas y diversas morfologías a base de  $\text{TiO}_2$  han sido obtenidas dependiendo del precursor ácido del medio de reacción [42,59,114,115,123-125]. La particularidad de las morfologías de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en medio ácido es que tienen un crecimiento controlado de planos expuestos gobernado por el ACPE, el cual disminuye la energía superficial de los planos con elevada energía superficial. Diversas estrategias para la síntesis controlada de planos expuestos han sido revisadas y éstas se describen a continuación.

## 2.2.2 Estrategias de síntesis de TiO<sub>2</sub> con alto porcentaje de planos {001}

La estrategia para controlar el porcentaje de planos cristalográficamente expuestos en el TiO<sub>2</sub> es alterando la estabilidad de cada plano durante el crecimiento cristalino. Es bien sabido que los solventes, impurezas y aditivos en la solución pueden afectar en gran manera la forma de los cristales [14]. La adsorción superficial del ACPE, el cual actúa diferente con los distintos planos del cristal, ha mostrado ser una estrategia eficiente en el diseño de TiO<sub>2</sub> con crecimiento controlado de planos expuestos.

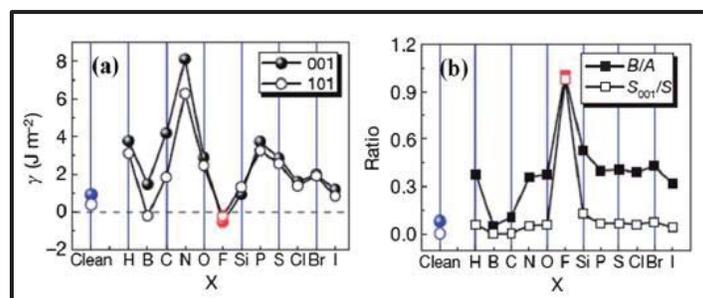
El papel del ACPE es crucial para la absorción selectiva y así reducir la energía superficial libre de los materiales con más sitios activos inhibiendo el crecimiento cristalino en una cierta dirección.

Numerosos métodos han sido desarrollados para la síntesis de nanocristales de anatasa TiO<sub>2</sub> con alto porcentaje de planos expuestos {001}. Particularmente, la adsorción superficial de flúor ha mostrado ser una estrategia efectiva para estabilizar los planos expuestos {001} en los cristales de TiO<sub>2</sub>. Recientemente, los esfuerzos en explorar varias trayectorias de síntesis de anatasa TiO<sub>2</sub> con gran porcentaje de planos {001} se han incrementado. En este contexto, los métodos de síntesis utilizan varios tipos de ACPE que contienen flúor, tales como HF, NH<sub>4</sub>F, NaBF<sub>4</sub>, NaF, 1-butil-3-metilimidazolio, entre otros [42,59,114,115,123-125].

### 2.2.2.1 HF como Agente Controlador de Planos Expuestos

Yang y colaboradores [33] estudiaron el efecto que tienen varios átomos no metálicos en preservar la estabilidad de los planos {001} de la anatasa TiO<sub>2</sub>. El estudio fue llevado a cabo realizando cálculos teóricos con átomos de H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br y I. Las energías superficiales calculadas ( $\gamma$ ) para los 12 átomos adsorbidos en la superficie son mostradas en la Fig. 10. Los autores concluyeron que entre los 12 átomos analizados, el flúor en la superficie de

cristales de anatasa  $\text{TiO}_2$  presenta una energía superficial más baja para los planos  $\{001\}$  y  $\{101\}$  en comparación con el resto de los átomos analizados, y los planos  $\{001\}$  son más estables que los  $\{101\}$  para los cristales que tienen flúor en la superficie. Los cristales de anatasa que contienen flúor en la superficie exhiben un mayor grado de truncación (B/A) de  $\sim 0.9$  y poseen más del 90% de planos expuestos  $\{001\}$  ( $S_{001}/S$ ).



**Fig. 10.** (a) Energías superficiales calculadas de los planos  $\{001\}$  y  $\{101\}$  para los átomos adsorbidos en la superficie ( $X=H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br$  y  $I$ ). (b) Grado de truncación (B/A) y porcentaje de planos expuestos  $\{001\}$  en cristales de anatasa con diferentes átomos adsorbidos en la superficie [33].

Entre todos los compuestos que contienen flúor, el HF es uno de los ACPE más comúnmente utilizado para la síntesis de anatasa con planos  $\{001\}$  altamente reactivos. El papel del HF es 1) disolver los polvos de titanio y retardar la hidrólisis de los precursores de titanio, 2) reducir la energía superficial para facilitar el crecimiento de los planos  $\{001\}$ , y 3) preservar el crecimiento de los planos  $\{001\}$  en medio hidrotérmico.

### 2.2.2.2 Otros compuestos como Agentes Controladores de Planos Expuestos

Es bien sabido que la mayoría de los métodos reportados para controlar la morfología de anatasa  $\text{TiO}_2$  utilizan HF o compuestos que contienen flúor como ACPE. Sin embargo, una de las desventajas de los compuestos que contienen flúor es que generan sustancias tóxicas y corrosivas a elevadas temperaturas, especialmente el HF. Además, la remoción de iones  $\text{F}^-$  de la superficie del cristal

es difícil debido a la formación de capas superficiales de los iones  $F^-$  sobre los planos del cristal.

De acuerdo a lo anterior, es deseable desarrollar métodos de síntesis que utilicen, como ACPE, a compuestos químicos que no contengan flúor en su molécula. En este sentido, pocos han sido los trabajos reportados para la síntesis de anatasa  $TiO_2$  con planos expuestos. Entre estos, el  $H_2SO_4$  ha sido utilizado como inducidor de la fase anatasa y como ACPE para la formación de planos expuestos {001} en microesferas de anatasa  $TiO_2$  [78]. Por otro lado, el  $TiCl_4$  y etilenglicol fueron utilizados para sintetizar nanoplaquetas octaédricas truncadas de anatasa  $TiO_2$ . La descomposición parcial de etilenglicol produjo agua *in situ* para la hidrólisis del  $TiCl_4$  y los derivados controlan la morfología del dióxido de titanio a través de la polimerización/condensación mediante la formación de los complejos de titanio [126]. Otros estudios han reportado el uso de aminas como ACPE, tales como dietanolamina, oleilamina, entre otras [28,49,80,127,128].

De acuerdo a todo lo anterior se debe tomar en cuenta que la morfología y los planos expuestos de la anatasa  $TiO_2$  están determinados no solo por el ACPE que se utilice, sino también por el precursor de titanio, el método de síntesis y las concentraciones tanto del precursor de titanio como del ACPE, además de la temperatura y el tiempo de reacción.

## Capítulo 3

# METODOLOGÍA

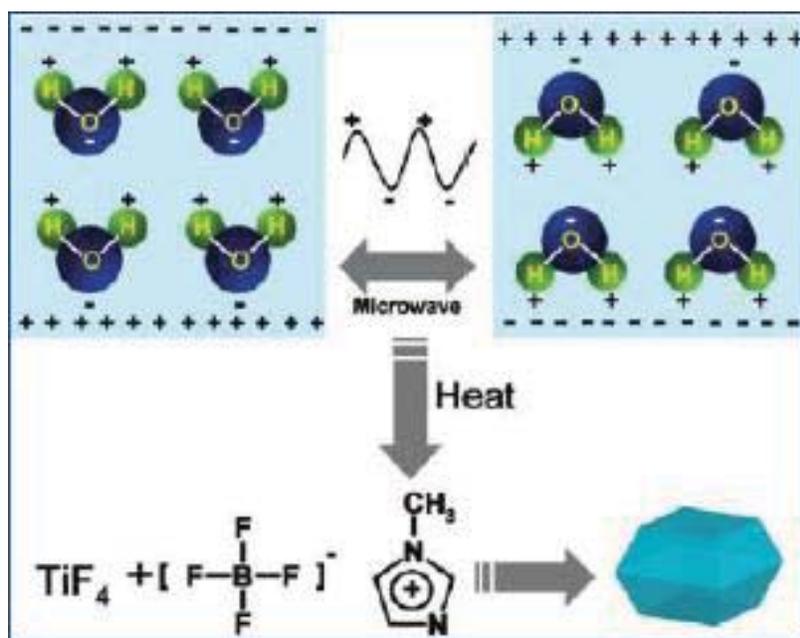


Imagen tomada de “Biocompatible anatase single-crystal photocatalysts with tunable percentage of reactive facets” [51].

---

## Capítulo 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Materiales empleados

Los precursores utilizados para la síntesis de las diferentes morfologías a base de  $\text{TiO}_2$  fueron los siguientes:

- $\text{TiO}_2$  P25 (75% anatasa, 25% rutilo), Degussa
- Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), Samchun (99.8% pureza)
- Tetrafluoruro de titanio ( $\text{TiF}_4$ ), Sigma Aldrich (99.99% pureza)
- Tetra-isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ), Sigma Aldrich (97% pureza)
- Ácido fluorhídrico (HF), Fermont (48% pureza)
- Ácido clorhídrico (HCl), J. T. Baker (36.5-38% pureza)
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Fermont (96.4% pureza)
- Hidróxido de sodio (NaOH), Sigma Aldrich (98% pureza)
- Nitrato de cobre ( $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Sigma Aldrich (99.8% pureza)
- Agua destilada

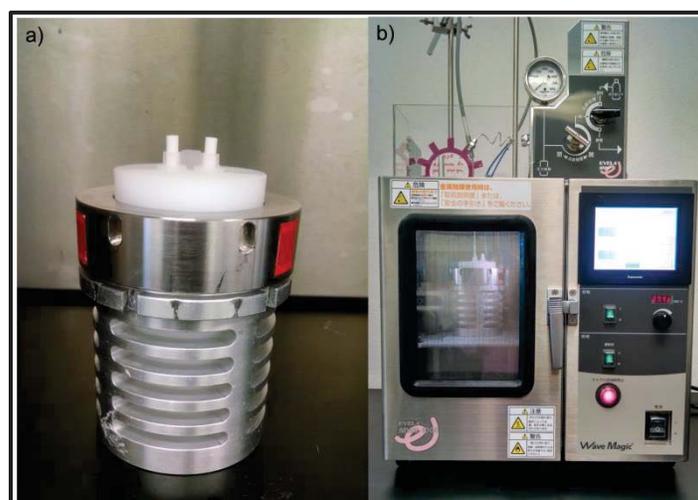
### 3.2 Depósito fotoquímico de nanopartículas de Ag sobre $\text{TiO}_2$

Para la deposición fotoquímica, el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 fue utilizado como precursor de titanio. Primero 29.7 g de polvo de  $\text{TiO}_2$  fueron agregados a 1 L de una solución que contenía 0.472 g de  $\text{AgNO}_3$ , la cual fue previamente agitada durante 15 min y entonces fue puesta en un baño ultrasónico durante 5 min para asegurar la

completa disgregación de los aglomerados de partículas. Posteriormente la solución lechosa fue mantenida en agitación continua durante 1 h para alcanzar el completo equilibrio de adsorción de los iones  $\text{Ag}^+$  sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Entonces la mezcla fue irradiada con dos lámparas de luz UV tipo A de 20 W (lámpara BL de luz negra, Sankyo Denky, Japón). Finalmente la solución fue estabilizada en un evaporador rotatorio a 80 °C por 4 h y secada durante 12 h a 100 °C en una estufa de vacío. El dióxido de titanio modificado con Ag fue identificado como Ag/P25. La concentración de las nanopartículas de plata fue 1% en peso.

### 3.3 Método hidrotérmico asistido con microondas

La síntesis de las diferentes morfologías a base de dióxido de titanio se llevaron a cabo mediante el MWA-H en un reactor de teflón de 150 mL, el cual se coloca dentro de un microondas modelo MWO-1000S de la marca EYELA, Japón, como se muestra en la Fig. 11.



**Fig. 11.** (a) Reactor de teflón recubierto de una coraza de metal y (b) Microondas utilizado en la síntesis por el MWA-H.

El método consiste en irradiar el vaso de teflón, el cual en su interior contiene a la muestra, con microondas con la potencia necesaria para ser capaz de calentar la

muestra a una determinada temperatura y mantenerla constante por un tiempo determinado. De este modo la potencia oscila en función de la temperatura que se quiere controlar en el sistema cerrado.

### **3.4 Síntesis de TiO<sub>2</sub> usando HF como Agente Controlador de Planos Expuestos**

#### **3.4.1 Material cristalino de TiO<sub>2</sub> como precursor de titanio**

Los nanocristales con morfología tipo cúbica fueron sintetizados por el MWA-H. Primero 2 gr de Ag/P25 fueron suspendidos en 50 mL de una solución 0.1M de HF (pH ~2). La solución lechosa fue colocada en un baño ultrasónico para eliminar los agregados y posteriormente agitada a temperatura ambiente durante 30 min. La mezcla fue colocada en un reactor de teflón de 150 mL y calentada por irradiación de microondas en un microondas modelo MWO-1000s marca EYELA, Japón. La reacción fue llevada a cabo a 190 °C, 400 rpm y una potencia de irradiación variable de 195 W. Posteriormente la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Entonces la solución fue neutralizada con una solución 5 M de NaOH. Finalmente la solución fue filtrada y el polvo blanco obtenido fue secado a 70 °C durante 12 h. El tiempo de reacción utilizado fueron 5, 8 y 12 h. Las muestras fueron identificadas como AF-Ag/P25.

#### **3.4.2 TiF<sub>4</sub> como precursor de titanio**

Primero una solución 1.5 M de HCl fue usada para ajustar el pH del agua desionizada a ~2. Entonces 100 mL de agua desionizada fueron utilizados para preparar una solución 0.06 M de TiF<sub>4</sub>. Posteriormente 2 mL de HF al 10% fueron agregados a la solución de TiF<sub>4</sub>. La mezcla fue colocada en un reactor de teflón de 150 mL y calentada por irradiación de microondas en un microondas modelo MWO-1000s marca EYELA, Japón. La reacción fue llevada a cabo a 180 °C a 400 rpm y una potencia de irradiación variable de 195 W. La síntesis fue realizada a

diferentes tiempos de reacción de 0 a 16 h. Posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto obtenido fue lavado con agua desionizada y secado a 100 °C durante 12 h. Para eliminar los remanentes de flúor de la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub> las muestras fueron tratadas térmicamente a 600 °C durante 90 min con una rampa de 5 °C/min. Las muestras fueron identificadas como TF-TiO<sub>2</sub>-X, donde X indica el tiempo de síntesis.

### 3.4.3 TTIP como precursor de titanio

A 50 mL de una solución 0.1M de HF fueron agregados 3 mL de tetraisopropóxido de titanio como precursor de titanio. La solución se mantuvo en agitación durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla fue colocada en un reactor de teflón de 150 mL y calentada por irradiación de microondas en un microondas modelo MWO-1000s marca EYELA, Japón. La reacción fue llevada a cabo a 190 °C, 400 rpm y una potencia de irradiación variable de 195 W. Sin embargo, debido a las altas presiones (> 2500 KPa) que se generaron en el sistema y por cuestiones de seguridad, no fue posible continuar con la reacción hidrotérmica. Por lo tanto, la síntesis a partir de TTIP y HF no fue reproducible y descartó.

## 3.5 Síntesis de TiO<sub>2</sub> usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como Agente Controlador de Planos Expuestos

### 3.5.1 Material cristalino de TiO<sub>2</sub> como precursor de titanio

Primero, 1 g de material cristalino comercial, TiO<sub>2</sub> Degussa P25, fueron suspendidos en 50 mL de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH < 1) durante 1 h. La mezcla fue colocada en un reactor de teflón de 150 mL y calentada por irradiación de microondas en un microondas modelo MWO-1000s marca EYELA, Japón. La reacción fue llevada a cabo a 180 °C durante 2 h a 400 rpm y una potencia de irradiación variable de 150 W. Posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto final, un precipitado blanco, fue recuperado por

centrifugación a 4000 rpm durante 5 min. Posteriormente el polvo blanco fue filtrado y lavado varias veces con agua desionizada. Finalmente fue secado durante 12 h a 80 °C. Las concentraciones de ácido fueron variadas de 0.0 mol/L a 3.5 mol/L. Las muestras fueron identificadas como AS-X-P25, donde X indica la concentración de ácido sulfúrico.

### 3.5.2 TiF<sub>4</sub> como precursor de titanio

Para la síntesis de TiF<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.26 g precursor de titanio fueron agregados a 50 mL de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH < 1) y la solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla fue colocada en un reactor de teflón de 150 mL y calentada por irradiación de microondas en un microondas modelo MWO-1000s marca EYELA, Japón. La reacción fue llevada a cabo a 180 °C durante 2 h a 400 rpm y una potencia de irradiación variable de 150 W. Posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto final, un precipitado blanco, fue recuperado por centrifugación a 4000 rpm durante 5 min. Posteriormente el polvo blanco fue filtrado y lavado varias veces con agua desionizada. Finalmente fue secado a 80 °C durante 12 h. Las concentraciones de ácido fueron variadas de 0.0 mol/L a 3.5 mol/L. Las muestras fueron identificadas como AS-X-TiF<sub>4</sub>, donde X indica la concentración de ácido sulfúrico.

### 3.5.3 TTIP como precursor de titanio

Primero 3 mL de TTIP fueron suspendidos en 50 mL de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH < 1) durante 1 h. La mezcla fue colocada en un reactor de teflón de 150 mL y calentada por irradiación de microondas en un reactor de microondas modelo MWO-1000s marca EYELA, Japón. La reacción fue llevada a cabo a 180 °C durante 2 h a 400 rpm y una potencia de irradiación variable de 150 W. Posteriormente la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto final, un precipitado blanco, fue recuperado por centrifugación a 4000 rpm durante 5 min. Finalmente el polvo blanco fue filtrado y lavado varias veces con agua

desionizada y secado a 80 °C durante 12 h. Diferentes concentraciones de ácido, de 0.0 mol/L a 3.5 mol/L, fueron utilizadas. Las muestras fueron identificadas como AS-X-TiO<sub>2</sub>, donde X indica la concentración de ácido sulfúrico.

### 3.6 Depósito fotoquímico de CuO sobre TiO<sub>2</sub>

Para la deposición fotoquímica de CuO las muestras de AS-X-TiO<sub>2</sub> fueron utilizadas como soporte. Entonces 0.6 g de polvo de AS-X-TiO<sub>2</sub> fueron agregados a 20 mL de una solución de etanol que contenía Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la cual previamente fue puesta en un baño ultrasónico durante 5 min para asegurar la completa disgregación de los aglomerados de partículas. Posteriormente la solución fue mantenida durante 1 h bajo agitación continua para alcanzar el completo equilibrio de adsorción de los iones Cu<sup>+</sup> sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>. Después la solución fue irradiada con una lámpara de luz ultravioleta tipo A de 15 W (lámpara BL de luz negra, Sankyo Denky, Japón) durante 2 h. Finalmente el producto resultante fue filtrado y secado durante 12 h a 80 °C. La cantidad de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usado en la reacción fue variado para alcanzar una concentración de 0.5, 1 y 3 % peso. Las muestras obtenidas fueron identificadas como AS-X-TiO<sub>2</sub>-Y%Cu, donde Y indica el porcentaje en peso de cobre sobre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

### 3.7 Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno

La evaluación para la producción en la reacción de *water splitting* (rompimiento de la molécula de agua) fue llevada a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio, al cual se le colocó en su interior una lámpara de mercurio UV Pen Ray con una longitud de onda de 254 nm y una intensidad de 4400 μW/cm<sup>2</sup> a 2.5 cm de distancia. El reactor fue conectado a un cromatógrafo de gas GC-TCD (Thermo Scientific TRACE GC Ultra) equipado con una columna TG-BOND Msieve 5A la cual permite cuantificar el hidrógeno producido usando nitrógeno como gas de arrastre.

En la reacción, 50 mg de catalizador fueron agregados a solución de 100 mL de etanol/agua y la mezcla fue mantenida bajo agitación a 700 rpm. El etanol fue usado como agente de sacrificio para el consumo de los huecos generados, favoreciendo una mayor concentración de electrones en la superficie del fotocatalizador e incrementar la producción de hidrógeno [15]. Entonces el N<sub>2</sub> fue inyectado a la reacción para asegurar una atmosfera inerte y purgar la línea conectada al GC-TCD. Después de que el sistema se encontrara libre de remanentes de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, la alimentación de N<sub>2</sub> fue detenida; el sistema se despresurizó y la lámpara UV fue encendida. El progreso en la producción de hidrógeno fue monitoreado cada hora por inyecciones en el GC-TCD de los gases del reactor. Los resultados fueron comparados a la producción de H<sub>2</sub> por fotólisis.

### **3.8 Técnicas de caracterización**

#### **3.8.1 Difracción de rayos X**

La caracterización por difracción de rayos X (*XRD por sus siglas en inglés*) permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el espectro de XRD es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, etc.

La caracterización estructural de las muestras obtenidas se llevó a cabo utilizando un equipo Bruker D8-Advance con radiación Cu-K $\alpha$ , cuya longitud de onda es de 1,54 Å, haciendo un barrido de 5° a 70° en 2 $\theta$ , bajo las siguientes condiciones: 35kV, 25mA, 0.020° de incremento y 1 s por paso.

#### **3.8.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier**

El espectro de vibración de una molécula se considera una propiedad física única y es característica de la molécula. Como tal, el espectro infrarrojo se puede utilizar como una huella dactilar para la identificación por comparación del espectro de

una molécula “desconocida” con su espectro de referencia. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (*FTIR por sus siglas en inglés*) es una técnica que se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula.

La caracterización por FTIR se realizó en un equipo marca Thermo Nicolet, modelo 6700, al cual se le colocó una pastilla de KBr de la muestra sólida. El barrido se realizó en un intervalo de 4000 a 525  $\text{cm}^{-1}$ . A todos los análisis se les realizó previamente una corrida de blanco (aire) para eliminar la contribución de agua y  $\text{CO}_2$  presente en el aire, la cual puede interferir en la interpretación de los resultados.

### **3.8.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo**

La microscopía electrónica de barrido (*SEM por sus siglas en inglés*) es una técnica que crea una imagen ampliada de las muestras explorando la superficie de la imagen punto por punto. El funcionamiento de esta técnica se basa en recorrer la muestra con un haz concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios, los cuales son detectados y contados por un dispositivo electrónico (sensor) situado en los extremos de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión; cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en el monitor. Este tipo de microscopios pueden ampliar la imagen 200,000 veces o más; los de mayor aumento son denominados de alta resolución.

El análisis por SEM se realizó para determinar la morfología, tamaño de los aglomerados y partículas, utilizando un Helios Double Beam 600 de alta resolución operado a 5 kV con una apertura de 86 pA.

### 3.8.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

El análisis de composición química elemental es indispensable para determinar los elementos que componen las estructuras sintetizadas y su reproducibilidad. Proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. Esto se debe al principio fundamental que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión de rayos X. El espectro de EDX, por sus siglas en inglés, se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos X.

En el presente trabajo el análisis de composición elemental se llevó a cabo por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución SEM, Helios Double Beam 600 operado a 5 kV con una apertura de 86 pA.

### 3.8.5 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (*TEM por sus siglas en inglés*) es una técnica que permite realizar la observación de la muestra en cortes ultrafinos. Un microscopio de transmisión dirige el haz de electrones hacia la muestra que se desea analizar; una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan. Estos últimos son denominados electrones transmitidos y son detectados por un sensor para formar una imagen aumentada de la muestra en una placa fotográfica o una pantalla fluorescente colocada detrás de ella. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces asegurando una adecuada resolución.

Adicionalmente a la técnica de XRD, la microscopía electrónica de transmisión fue utilizada en este estudio para evaluar la estructura cristalina y el tamaño de cristal utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución FEI Tecnai F30, equipado con un cañón de emisión de campo de tungsteno operado a 300 KeV.

La preparación de la muestra se realizó suspendiendo una pequeña cantidad de cada polvo en una solución de alcohol isopropílico y poniéndolo en un baño ultrasónico durante 15 min para lograr una completa dispersión de las partículas en la solución. Asegurando una adecuada dispersión se tomó una porción de muestra con una pipeta Pasteur y se dejó caer de 1 gota en una rejilla de cobre previamente recubierta con grafito. Esta operación se repitió de 2 a 3 veces para asegurar una cantidad suficiente de partículas atrapadas en la película de grafito y ser analizadas en el interior del microscopio.

### **3.8.6 Fisisorción de nitrógeno**

La técnica de caracterización BET (Brunauer, Emmet y Teller) es ampliamente usada para determinar el área superficial específica de un material. Éste parámetro expresa la relación de la superficie total del catalizador y el peso del mismo ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Esta técnica usa el principio físico de la adsorción de un gas inerte (nitrógeno) para variar la relación entre la presión parcial del gas y presión del vapor de la temperatura del nitrógeno líquido. El análisis BET también permite determinar la distribución de los poros en el campo de la mesoporosidad.

El análisis BET se realizó en un Quantachrome Nova 3200e, el cual tiene la flexibilidad para aplicar métodos múltiples de análisis en el mismo tiempo, como distribución del tamaño de poro, multipuntos BET y BJH a partir de las isothermas de desorción. Previo a las pruebas de adsorción, las muestras fueron desorbidas en vacío a 180 °C durante 21 horas.

### 3.8.7 Espectroscopía de ultravioleta-visible

El análisis por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) de reflectancia difusa, utiliza radiación electromagnética de la región visible (Vis) y ultravioleta cercana (UV) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD) es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis RD podemos obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido que se estudia, a través de los espectros de absorción.

Por medio del análisis UV-Vis se determinó el valor de la energía de banda prohibida (*band gap*) de los materiales, utilizando un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa.

### 3.8.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

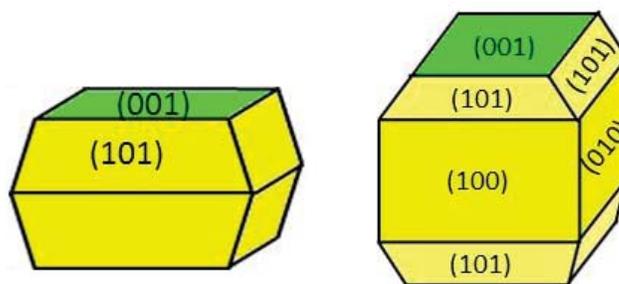
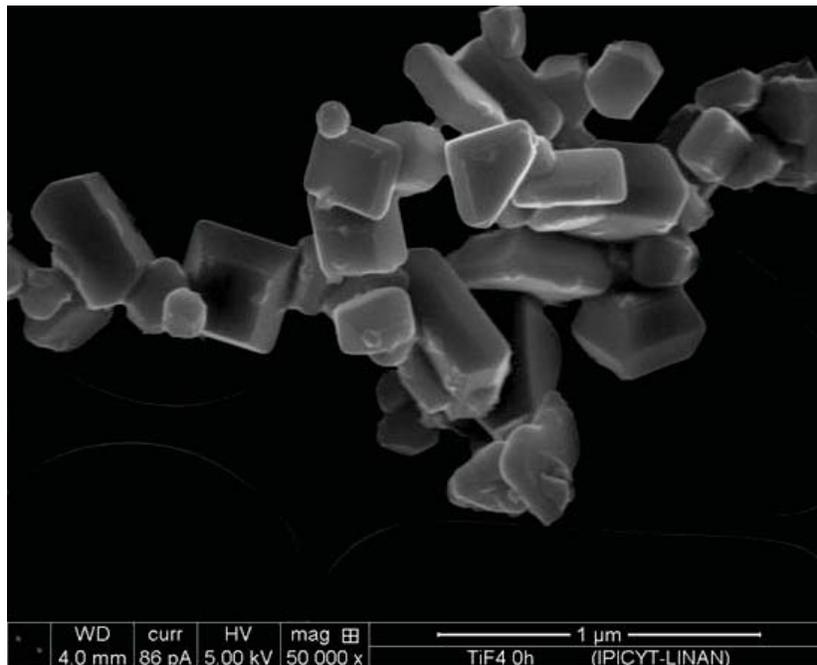
La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS por sus siglas en inglés*) es una técnica efectiva para la caracterización superficial de la composición elemental y estados químicos. La energía de enlace del elemento es influenciada por su densidad electrónica. Una disminución en la energía de enlace implica un incremento de la densidad electrónica [18].

El análisis XPS se llevó a cabo en un XPS PHI 5000 ESCA con radiación Mg-K $\alpha$  operado a 14 kV y 25 mA.

---

# Capítulo 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

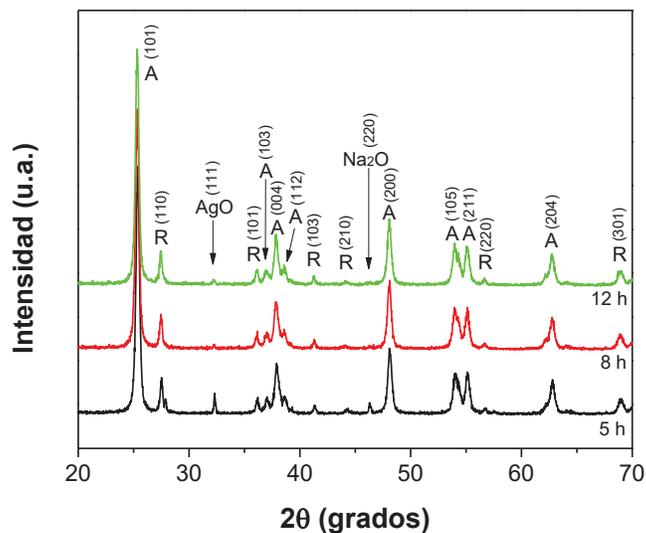


---

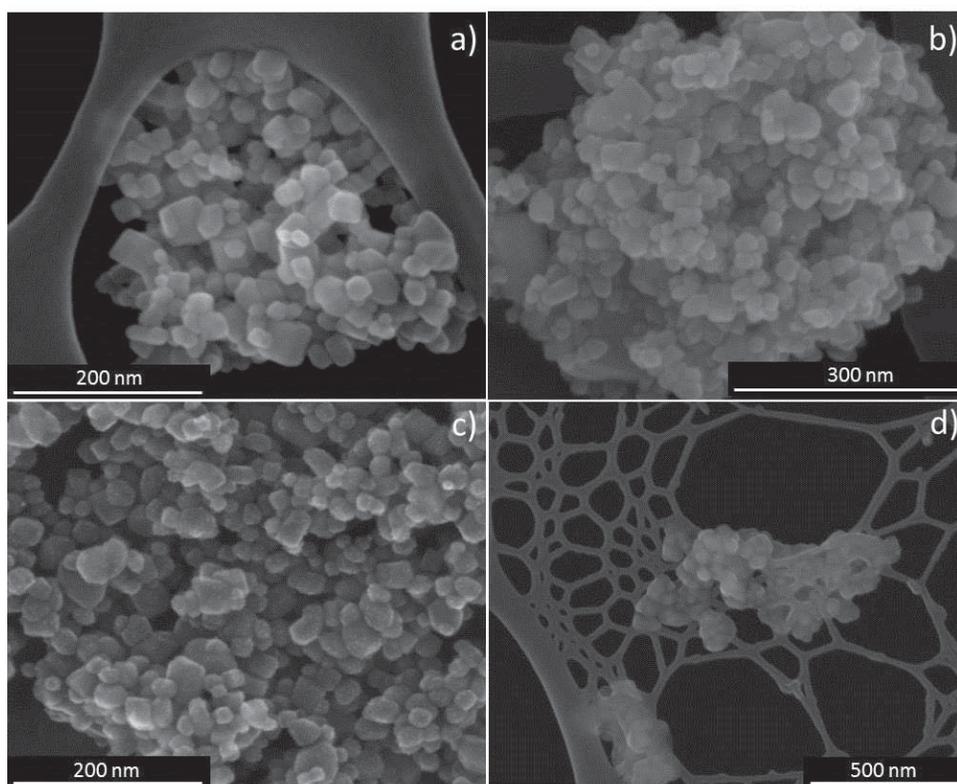
## Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Material cristalino de $\text{TiO}_2$ y HF

El patrón de difracción de las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción se muestra en la Fig. 12. Las reflexiones marcadas como A y R corresponden a las fases cristalinas de dióxido de titanio; anatasa (JCPDS 78-2486) y rutilo (JCPDS 72-1148) respectivamente. Esta abreviación se utilizará durante la discusión de resultados del presente trabajo. Se observa que la anatasa es la principal fase cristalina para las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción. Por otra parte, un pico a  $32.1^\circ$  en  $2\Theta$  (111) sugiere la formación de AgO (JCPDS 76-1489) durante el tratamiento hidrotérmico a 5 h de reacción. Adicionalmente un pico a  $46.2^\circ$  en  $2\Theta$  corresponde a  $\text{Na}_2\text{O}$ , el cual fue atribuido al sodio residual de la neutralización con NaOH. Un incremento en el tiempo de reacción a 8 y 12 h disminuye los picos atribuidos a AgO y  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sin embargo no se observó un cambio en la estructura cristalina de anatasa y rutilo con el incremento del tiempo de reacción de 5 a 12 h. Algunos investigadores han reportado que el uso de ácido fluorhídrico en el tratamiento hidrotérmico incrementa la orientación preferencial cristalográfica, la cual ha sido asignada a la modificación morfológica [11,30,32,39].



**Fig. 12.** Patrón de difracción de las muestras AF-Ag/P25 sintetizadas a 5 h, 8 h y 12 h por el MWA-H.



**Fig. 13.** Imágenes de SEM de las muestras AF-Ag/P25 sintetizadas a (a y b) 5 h, (c) 8 h y (d) 12 h por el MWA-H.

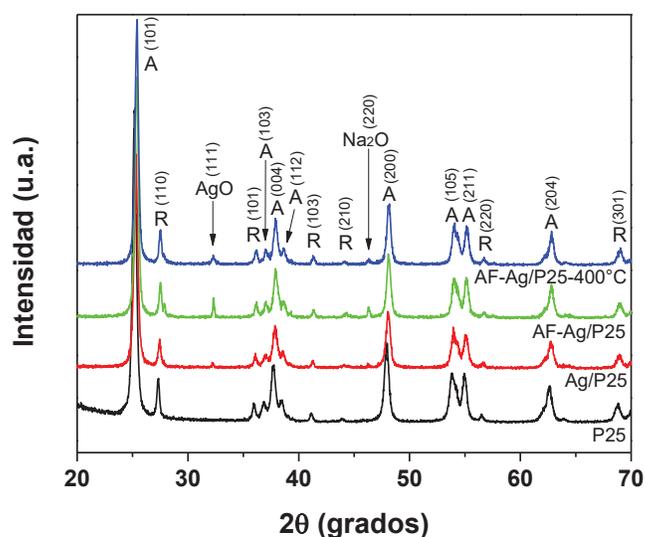
Las imágenes de las muestras AF-Ag/P25 sintetizadas a diferentes tiempos de reacción son presentadas en la Fig. 13. Es posible observar que el tratamiento hidrotérmico, utilizando HF como ACPE, tuvo un efecto en modificar la morfología del dióxido de titanio P25, pues es característico que este material exhibe una morfología irregular de aglomerados de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros. Después del MWA-H se observa que la morfología para todos los tiempos de reacción es tipo cúbica con aglomerados de partículas. No obstante también es posible observar partículas con morfología irregular.

En este caso el tiempo de reacción contribuyó a modificar la morfología, debido a que a medida que se incrementó el tiempo de reacción se observó que las partículas se vuelven más inestables. Cuando se hizo el análisis en el microscopio electrónico de barrido se observó que las muestras (8 y 12 h) se desintegraban cuando eran enfocadas por el haz. Por esta razón la muestra sintetizada a 5 h de reacción fue seleccionada para hacer un análisis microestructural más detallado (Fig. 13a). Las nanopartículas de AgO son observadas en la superficie del TiO<sub>2</sub> P25 (Fig. 13c).

Rodríguez y colaboradores [134] observaron que las nanopartículas de plata tienen influencia en la formación de NTs con morfología más definida. En este sentido las nanopartículas de plata fueron depositadas con el objetivo de ver si ejercen una influencia en la morfología obtenida.

Los patrones de DRX de las muestras Ag/P25 y AF-Ag/P25 sintetizadas por depósito fotoquímico y MWA-H a 5 h de reacción, respectivamente, son mostrados en la Fig. 14. Se observa que la anatasa es la principal fase cristalina para todas las muestras de la Fig. 14. Para la muestra Ag/P25 no se observaron reflexiones características de la plata metálica presumiblemente debido al tamaño pequeño de las nanopartículas de plata. Por otra parte, un pico a 32.1° y 46.2° en 2 $\theta$  sugiere la formación de AgO y Na<sub>2</sub>O, respectivamente durante el tratamiento hidrotérmico a 5 h de reacción.

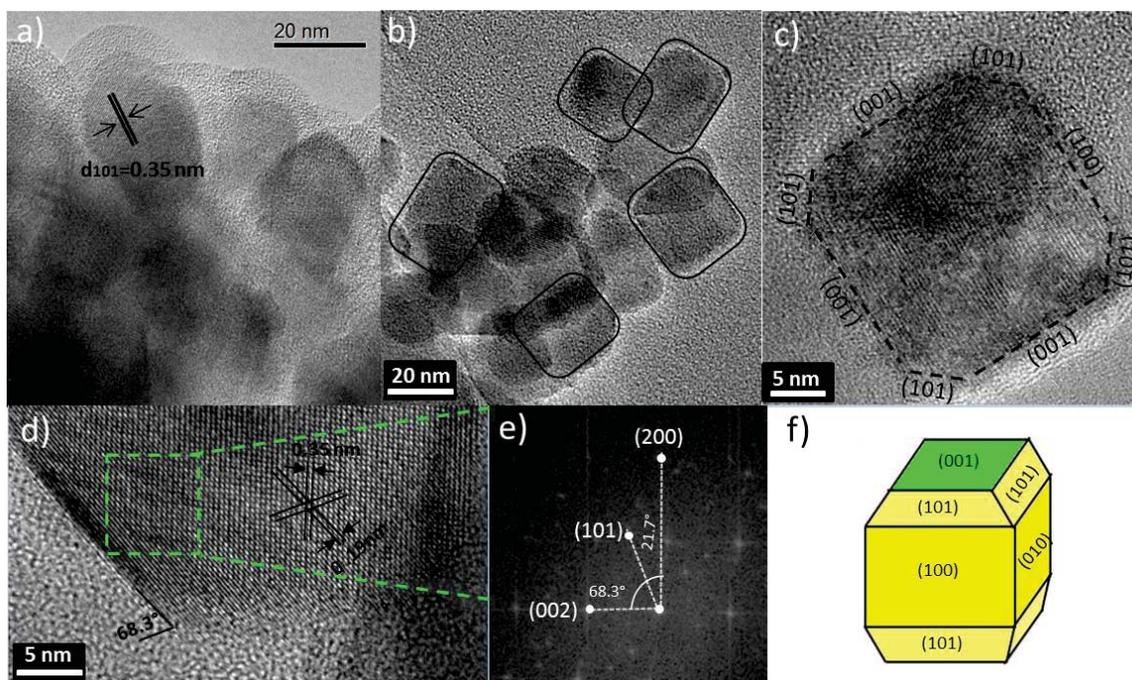
Por otro lado, después del tratamiento térmico a 400 °C, la muestra mostró estabilidad térmica en su patrón de XRD. Se observó que solamente disminuyeron algunas impurezas. La intensidad de las principales reflexiones de la fase anatasa no se alteró después del depósito fotoquímico, el tratamiento hidrotérmico y la calcinación. De acuerdo a los resultados de XRD, el HF utilizado en la síntesis como ACPE aparentemente no modificó la estructura cristalina de las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción. Sin embargo, si mostró un efecto en modificar la morfología del TiO<sub>2</sub> Degussa P25, debido a que partículas tipo cúbicas fueron observadas después del MWA-H a 5 h de reacción.



**Fig. 14.** Patrón de difracción de las muestras Ag/P25, AF-Ag/P25 y AF-Ag/P25 calcinada a 400 °C.

La morfología tipo cúbica del dióxido de titanio tratado hidrotérmicamente en medio ácido a 5 h de reacción y de su precursor el TiO<sub>2</sub> P25 Degussa son mostradas en la Fig. 15. Las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25, mostradas en la Fig. 15a, fueron transformadas a partículas tipo cúbicas con tamaños de ~24 nm, como se muestra en la Fig. 15b. La Fig. 15c muestra una partícula de AF-Ag/P25 con morfología tipo cúbica con las esquinas truncadas. El patrón de Transformada de Fourier rápida (*FFT por sus siglas en inglés*) es representado en la Fig. 15d, el cual fue obtenido usando el software Digital Micrograph™ (Gatan Inc.) de la región marcada en la Fig. 15e. El patrón FFT

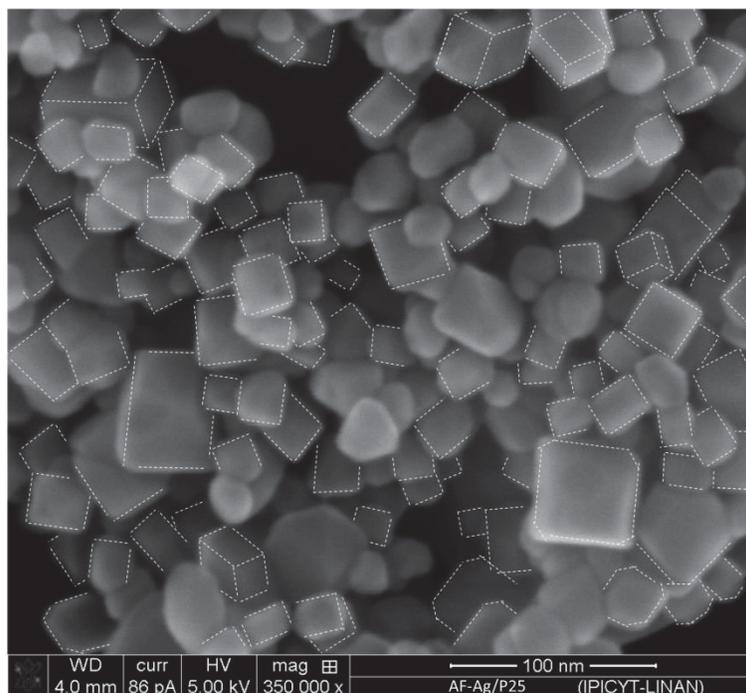
revela los puntos de difracción que pueden ser indexados a los planos atómicos (200), (101) y (002) con una distancia interplanar de 1.89 Å, 3.5 Å y 4.8 Å, respectivamente. Los ángulos de 21.7° y 68.3° entre los planos (200) y (101), y (101) y (002), respectivamente, también fueron determinados. La Fig. 15e revela que la distancia interplanar de las líneas visibles midió 1.89 Å y 3.5 Å, lo cual corresponde al espaciamiento interplanar de los planos (200) y (101), respectivamente. Ángulos de 68.3° y 21.7° consistentes con los valores teóricos sugiere que la partícula exhibe planos expuestos {001}, {100} y {101}. De acuerdo a las imágenes HRTEM, SEM y a las simetrías cristalográficas, se puede sugerir que las partículas de anatasa  $\text{TiO}_2$  tienen ocho planos expuestos {101}, cuatro {100} y dos {001}, como se representa en la Fig. 15f.



**Fig. 15.** (a) Imagen TEM de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P25, (b) Imagen TEM de nanocristales de AF-Ag/P25 sintetizados por el MWA-H a 190 °C durante 5h, (c); Imagen HRTEM de una partícula de AF-Ag/P25, (d) Imagen HRTEM obtenida de un cristal de anatasa  $\text{TiO}_2$ , (e) Patrón de FFT obtenido del área señalada en (d), y (f) Esquema representativo de un cristal de anatasa tipo cúbico elongado obtenido por el MWA-H.

Resultados similares fueron encontrados por Li y colaboradores [21], al observar nanobarras tetragonales con planos expuestos {001}, {100} y {101} con tamaños

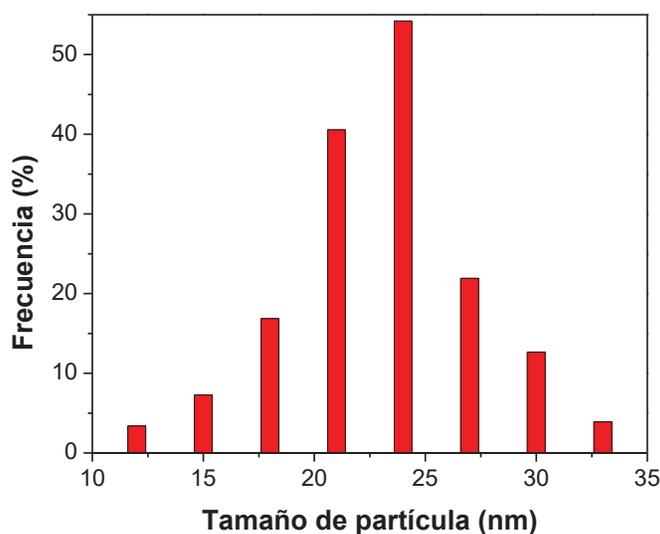
de ~400 nm de largo y ~90 nm de ancho. Cabe mencionar que la gran mayoría de autores reportan partículas de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos  $\{101\}$  y  $\{001\}$  con forma de bipirámide truncada. Ye y colaboradores [130] reportaron la síntesis de nanocristales de  $\text{TiO}_2$  con planos  $\{101\}$  y  $\{001\}$  usando titanato de potasio como precursor de Ti. Ellos reportaron nanoláminas con tamaños de ~200 nm por lado y ~10 nm de espesor. El principal problema con el uso de HF como ACPE es la remoción de grupos Ti-F de la superficie de láminas bien definidas [33]. Más tiempo en la reacción hidrotérmica es necesario para obtener anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos expuestos  $\{001\}$  más estables. Yang y colaboradores [57] reportaron un estudio de la estabilidad hidrotérmica de planos expuestos  $\{001\}$  en anatasa con 88 h de reacción a 200 °C. En nuestro caso, el tiempo de transformación es notablemente reducido a 5 h usando irradiación de microondas para generar el ambiente hidrotérmico; sin embargo, los iones  $\text{F}^-$  que se anclan a la superficie contribuyen a la formación de partículas tipo cúbicas con planos expuestos  $\{001\}$ . Cuando el tiempo de reacción se incrementó a 8 y 12 h estructuras tipo cúbicas más irregulares y con poca estabilidad fueron obtenidas.



**Fig. 16.** Imagen de SEM que muestra la morfología tipo cúbica de AF-Ag/P25 sintetizado a 5 de reacción.

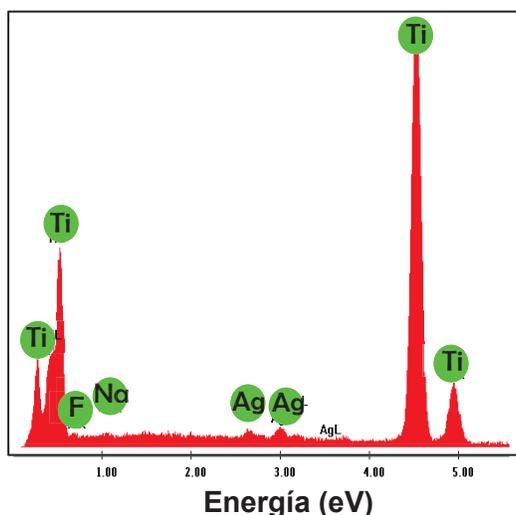
El efecto de las especies de flúor adsorbidas en la superficie es la considerable restricción del aumento del tamaño de los cristales facetados, produciendo partículas tipo cúbicas de  $\text{TiO}_2$  con tamaños de  $\sim 24$  nm. Cuando el HF no es usado durante la reacción hidrotérmica, los cristales heterogéneos de  $\text{TiO}_2$  P25 no modificaron su morfología. La imagen de la Fig. 16 muestra la morfología tipo cúbica obtenida después del tratamiento hidrotérmico a 5 h de reacción.

El histograma mostrado en la Fig. 17 para la muestra AF-Ag/P25 obtenida a 5 h de reacción hidrotérmica reveló que el tamaño promedio de las partículas cúbicas es  $\sim 24$  nm, lo cual está de acuerdo con lo observado por SEM y HRTEM.



**Fig. 17.** Histograma de tamaño de partícula de la muestras AF-Ag/P25 obtenida a 5 h por el MWA-H.

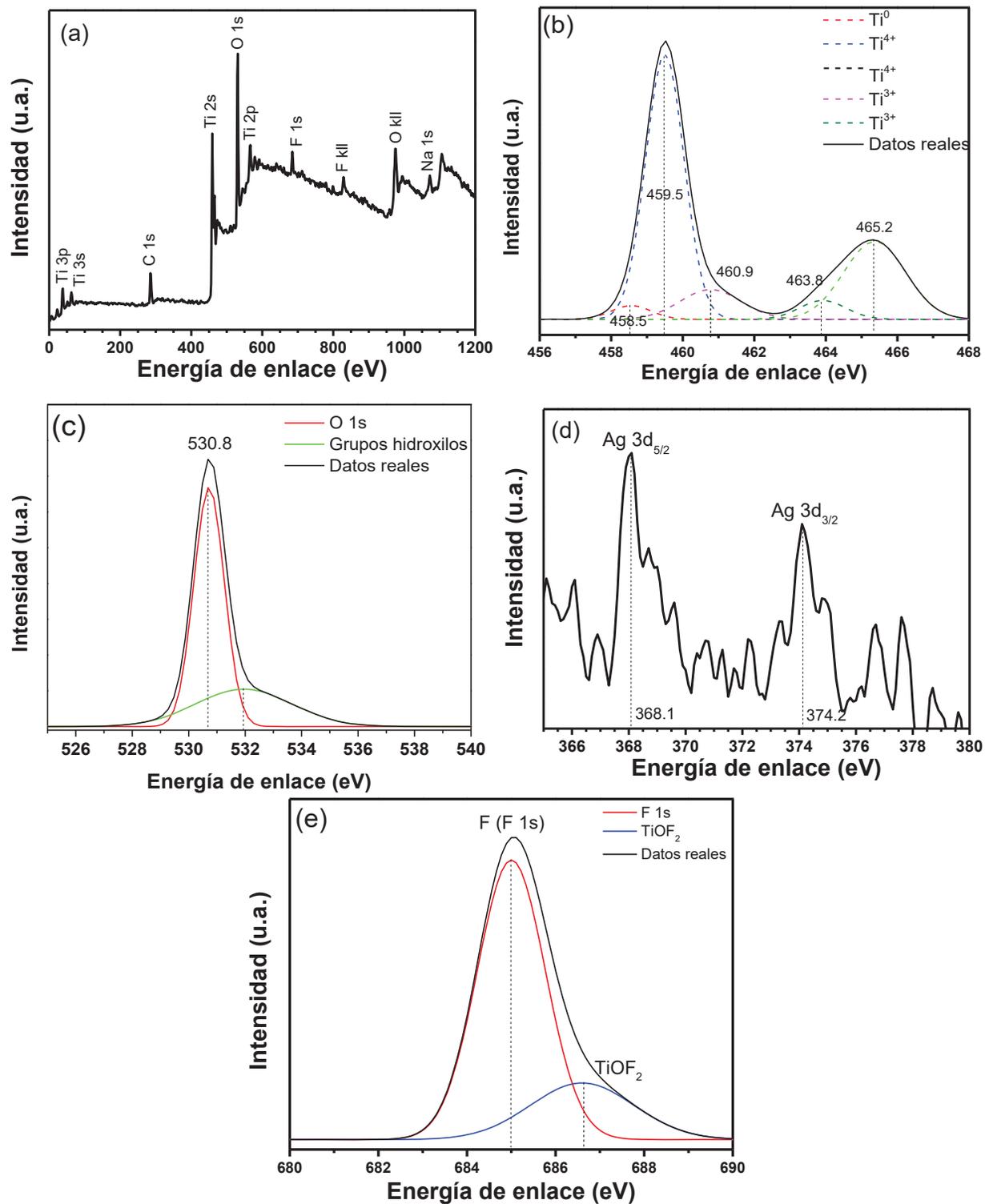
El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX), mostrado en la Fig. 18, reveló que la muestra AF-Ag/P25 contiene Ti, O y Ag, además de F y Na, el cual se puede atribuir al HF y NaOH usado en la síntesis hidrotérmica.



**Fig. 18.** Análisis EDX de la muestra AF-Ag/P25 obtenida a 5 h de reacción por el MWA-H.

La Fig. 19 muestra el espectro XPS de AF-Ag/P25 obtenida a 5 h de reacción por el MWA-H en su región de Ti 2p (b), (c) O 1s, (d) Ag 3d y (e) F 1s. Un débil pico para C 1s (284.6 eV) es debido al propio hidrocarburo del instrumento de XPS. Las energías de enlace del Ti fueron observadas a 459.5 eV y 465.2 eV las cuales pueden ser asignadas a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> con una separación de 5.7 eV, lo cual puede ser asignado al Ti<sup>4+</sup> en el TiO<sub>2</sub> [21,30]. Además, picos a 460.9 eV y 463.8 eV correspondientes a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> pueden ser asignados a Ti<sup>3+</sup> en el TiO<sub>2</sub>. También, un pico atribuible a titanio metálico fue evidenciado a 458.5 eV. El espectro O 1s (Fig. 17c) muestra un principal pico a 530.8 eV el cual puede ser asignado a las señales de átomos de O en la red del TiO<sub>2</sub>, mientras que un hombro a 532 eV puede ser originado de los grupos hidroxilos superficiales.

El espectro Ag 3d muestra que hay dos picos que aparecen a energías de enlace de 368.1 eV y 374.2 eV atribuidos a Ag 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. De acuerdo a la literatura [35], una separación de 6.1 eV corresponde a la plata metálica. Basándonos en esta evidencia se puede sugerir que la plata se encuentra en estado metálico. Sin embargo, los análisis por DRX sugieren la presencia de óxido de plata. De acuerdo a Hou y colaboradores [27], picos a 367.0, 367.7 y 368.2 eV son atribuidos a AgO, Ag<sub>2</sub>O y Ag<sup>0</sup>, respectivamente. Basándonos en la evidencia



**Fig. 19.** (a) Espectro general de XPS, (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) Ag 3d y (e) F 1s de AF-Ag/P25 obtenida a 5 h por el MWA-H.

por XRD y XPS se sugiere que la plata se encuentran en estado metálico y como óxido. El espectro XPS de los electrones del núcleo de F 1s indica que la energía de enlace es 685 eV y 686.7 eV, los cuales son valores típicos de los sistemas de TiO<sub>2</sub> fluorados, tales como TiOF<sub>2</sub> o especies superficiales Ti-F [20, 21,31-33]. No obstante, cuando la incorporación atómica de átomos de F o su sustitución por átomos de O, la energía de enlace del F es 688.5 eV [21]. Por lo tanto, la ausencia de dicho pico es evidencia de que el elemento F está presente como átomos superficiales. Estas especies F podrían atribuirse a la síntesis hidrotérmica con HF. Estos resultados corroboran lo analizado por XRD y EDX. Gordon y colaboradores [34] se basaron en esa evidencia, para suponer que las especies de flúor juegan un papel muy importante en la formación de vacancias de oxígeno. Es posible que un enlace entre el Ti y F (el único enlace más fuerte que el Ti-O) facilita la formación de las vacancias de oxígeno.

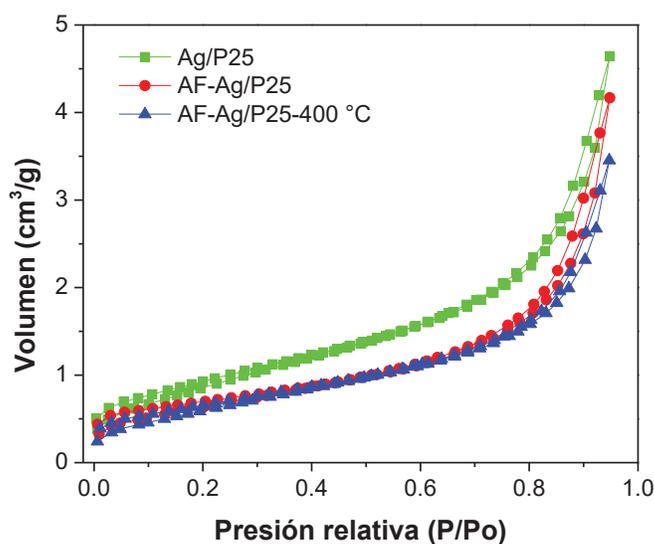
Cabe mencionar que la síntesis hidrotérmica asistida con microondas prácticamente no cambia las estructuras tetragonales (anatasa y rutilo). Sin embargo los valores de la energía de banda prohibida se modificaron ligeramente.

Respecto a las áreas superficiales estas fueron determinadas por el método BET de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, obtenidas en un equipo Nova 3200e, el cual tiene la flexibilidad para aplicar múltiples métodos de análisis al mismo tiempo, como multipunto BET y distribución de tamaño de poro por el método BJH de las isothermas de desorción. Antes de la adsorción, las muestras fueron desorbidas en vacío a 180 °C durante 21 h. El tamaño de poro y distribución de tamaño de poro fueron calculados por la división de desorción de la isoterma aplicando el método BJH.

La Fig. 20 presenta las isothermas de adsorción-desorción de las muestras de TiO<sub>2</sub> P25 modificado con plata. Las curvas de las muestras corresponden a isothermas de adsorción-desorción del tipo IV con histéresis H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la cual se asocia con condensación capilar que ocurre en materiales mesoporosos (2-50 nm) con ciclos de histéresis que pueden estar asociados con

agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros de ranura estrecha [77,133,134].

La distribución de tamaño de poro calculada de la desorción de las isothermas de nitrógeno por el método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) muestran un diámetro de poro máximo de  $\sim 2$  nm (Fig. 20). Sin embargo, la muestra AF-Ag/P25 exhibió dos tamaños de diámetro de poro máximo, de  $\sim 2$  nm y  $\sim 7.8$  nm. Las áreas superficiales de AF-Ag/P25 y AF-Ag/P25-400 °C disminuyeron en comparación con Ag/P25 posiblemente debido al aumento de tamaño de partícula y su aglomeración.

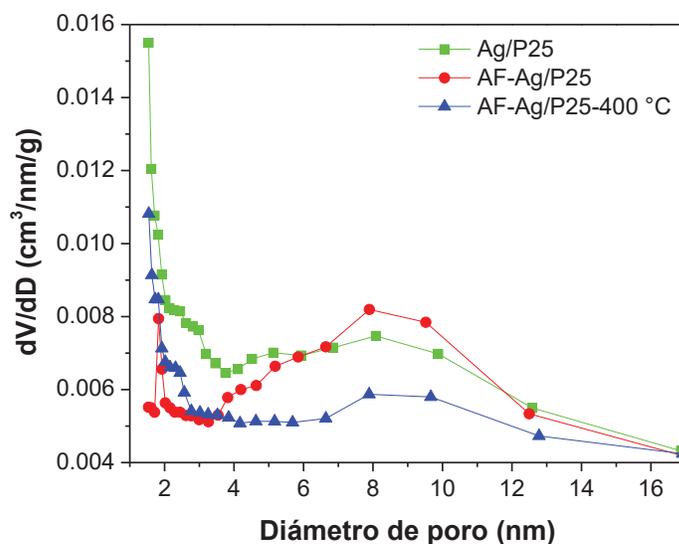


**Fig. 20.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para las muestras de  $TiO_2$  P25 modificado con plata, después del MWA-H y después de su calcinación.

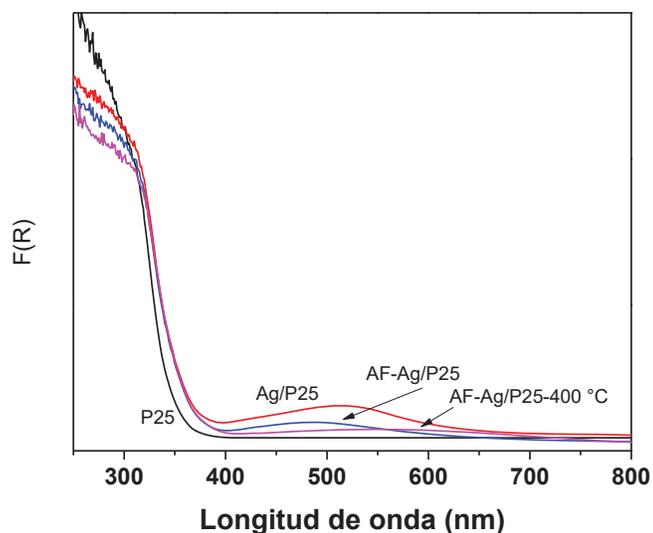
**Tabla III.** Propiedades fisicoquímicas de muestras de  $TiO_2$  P25.

Muestra	Área superficial ( $m^2/g$ )	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen de poro ( $cm^3/g$ )
Ag/P25	49.51	1.5	0.098
AF-Ag/P25	37.21	1.5 y 7.8	0.097
AF-Ag/P25-400 °C	36.71	1.5	0.077

Cabe mencionar que la síntesis hidrotérmica asistida con microondas prácticamente no cambia las estructuras tetragonales (anatasa y rutilo). Sin embargo los valores de la energía de banda prohibida se modificaron ligeramente, 3.25 eV y 3.09 eV para  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 y AF-Ag/P25, respectivamente. Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para la muestra con morfología tipo-cúbica y sus precursores se muestran en la Fig. 22.



**Fig. 21.** Distribución de tamaño de poro para las muestras de  $\text{TiO}_2$  P25 modificado con plata, después del MWA-H y después de su calcinación.



**Fig. 22.** Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de las muestras de  $\text{TiO}_2$  P25 modificado con Ag antes, después del MWA-H y después de su calcinación.

Las muestras exhiben una fuerte absorción en la región UV con un eje de absorción localizado alrededor de 400 nm. La típica banda de absorción de plasmon superficial (APS) de nanopartículas de Ag localizada alrededor de 400-550 nm se presenta para las muestras que contienen plata, indicando la deposición de nanopartículas de Ag sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la longitud de onda máxima de APS varía de una muestra a otra. Después que la muestra Ag/P25 fue sometida a tratamiento hidrotérmico con HF, su APS se desplazó a longitudes de ondas mayores. Es bien sabido que la resonancia de plasmon superficial (*SPR por sus siglas en inglés*) depende fuertemente del tamaño y la uniformidad de las nanopartículas [131]; el pico de SPR más ancho y desplazado a longitudes de onda mayores sugiere un aumento en el tamaño de las partículas de plata. Estos resultados indican que las nanopartículas de plata se depositaron sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>.

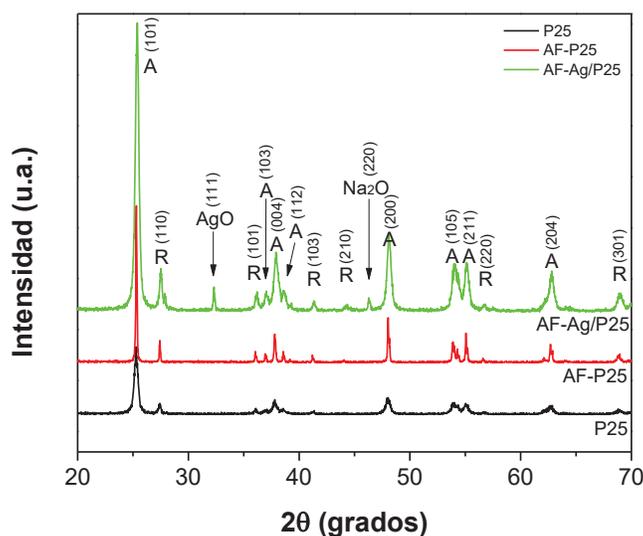
Los valores de la energía de banda prohibida de las muestras de TiO<sub>2</sub> P25 modificado con Ag, después del MWA-H y después de su calcinación son mostrados en la Tabla IV. En la literatura se ha reportado que el polvo comercial Degussa P25 (70% anatasa, 30% rutilo) exhibe un band gap de  $E_g = 3.2$  eV, mientras que el TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina anatasa es de  $E_g = 3.2$  eV y la del rutilo de  $E_g = 3.0$  eV. En el caso de las muestras sintetizadas los valores revelan una ligera disminución de la energía de banda prohibida comparados con el material comercial (TiO<sub>2</sub> Degussa P25). Cabe mencionar que dichos valores fueron determinados a partir de la función de Kubelka-Munk (Anexo 3).

**Tabla IV.** Valores de energía de banda prohibida para las muestras de material cristalino TiO<sub>2</sub> Degussa P25 tratado hidrotérmicamente con HF.

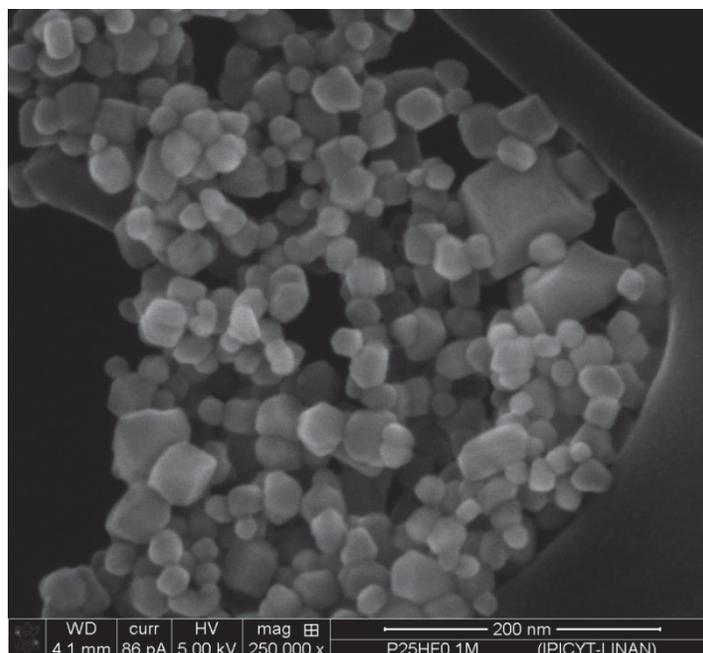
Muestra	Energía de banda prohibida (eV)
P25	3.25
Ag/P25	3.03
AF-Ag/P25	3.09
AF-Ag/P25 400°C	3.10

$\pm 0.005$  precisión.

La plata no mostró algún efecto en la morfología de las partículas obtenidas, debido a que el análisis por SEM de la muestra sintetizada sin plata (AF-P25) reveló que las partículas obtenidas exhiben morfología tipo cúbica elongada, como se muestra en la Fig. 24. Además, el análisis por difracción de rayos X confirmó que la muestra tiene una coexistencia de fases anatasa y rutilo; al igual que la muestra sintetizada con plata (ver Fig. 24).



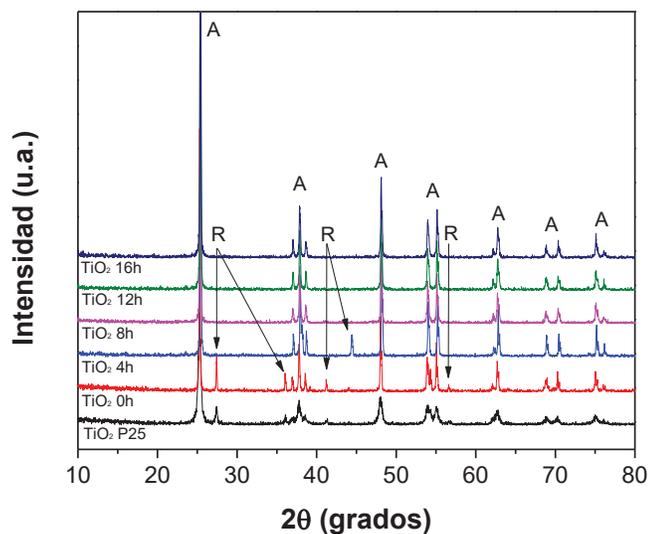
**Fig. 23.** Patrón de difracción del material cristalino comercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25 tratado hidrotérmicamente con HF.



**Fig. 24.** Imagen de SEM de la muestra sintetizada a partir de un material cristalino  $\text{TiO}_2$  P25 y HF sin presencia de plata.

## 4.2 $\text{TiF}_4$ y HF

La Fig. 25 ilustra los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas utilizando como precursor el  $\text{TiF}_4$ . Las muestras obtenidas a 0 y 4 h de reacción hidrotérmica exhiben reflexiones características de anatasa y rutilo, sin embargo es la anatasa la principal fase cristalina para estas muestras. A mayores tiempos de reacción (8-16 h) las muestras exhiben únicamente la fase anatasa tetragonal. Se observa que la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  aumenta con el incremento del tiempo de reacción, lo cual revela que el incremento en el tiempo de reacción favorece el crecimiento cristalino. El aumento en la cristalinidad se observa en el pico (101) y es más evidente para la muestra obtenida a 4 h de reacción (ver Tabla V). Resultados similares fueron encontrados por Wang y colaboradores [53] al reportar un incremento de la cristalinidad, lo cual favorece el crecimiento cristalino de los planos {001} en las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

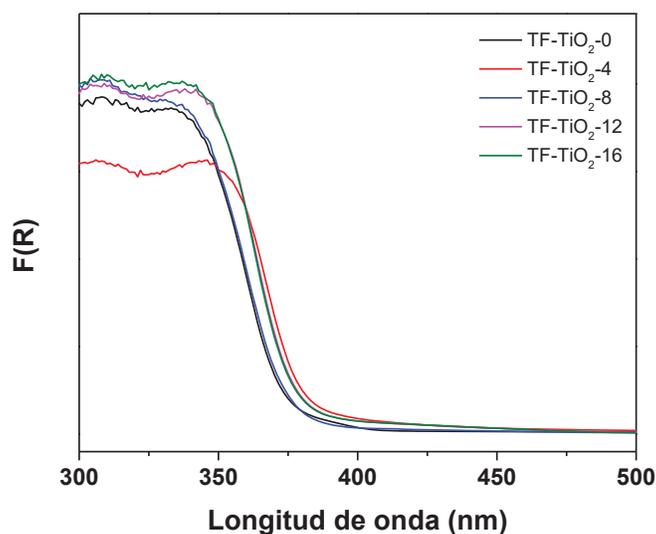


**Fig. 25.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas con  $\text{TiF}_4$ .

**Tabla V.** Intensidad del pico (101) de anatasa para las diferentes muestras sintetizadas con  $\text{TiF}_4$  y HF.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)
TF-TiO <sub>2</sub> -0	770
TF-TiO <sub>2</sub> -4	1108
TF-TiO <sub>2</sub> -8	1096
TF-TiO <sub>2</sub> -12	974
TF-TiO <sub>2</sub> -16	945

Las propiedades ópticas investigadas por espectroscopía UV-Vis son mostradas en la Fig. 26. El espectro de absorción característico de todas las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas con  $\text{TiF}_4$  tuvieron un desplazamiento hacia la región del visible, comparadas con el  $\text{TiO}_2$  P25. Como resultado de este desplazamiento los valores de la energía de banda prohibida disminuyeron, como se muestra en la Tabla VI.



**Fig. 26.** Espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas con  $\text{TiF}_4$  en medio ácido.

**Tabla VI.** Valores de energía de banda prohibida de muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a partir de  $\text{TiF}_4$  en medio ácido.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)
TF- $\text{TiO}_2$ -0	3.26
TF- $\text{TiO}_2$ -4	3.18
TF- $\text{TiO}_2$ -8	3.26
TF- $\text{TiO}_2$ -12	3.21
TF- $\text{TiO}_2$ -16	3.21

La Fig. 27 muestra las imágenes de SEM de los materiales sintetizados con  $\text{TiF}_4$  obtenidos a  $180^\circ\text{C}$  por el MWA-H variando el tiempo de reacción. Se observa que la morfología de estos materiales no es completamente uniforme en todas las muestras y su distribución de tamaño varía con el incremento del tiempo de reacción, como se muestra en la Fig. 27j. La Fig. 27a muestra las partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas sin irradiación de microondas (temperatura ambiente), las cuales tienen tamaños en el intervalo de 150-700 nm (Fig. 27j). Bajo estas condiciones las partículas tienen un tamaño promedio de  $\sim 250$  nm. Una imagen magnificada muestra que la morfología de estas partículas, es de bipirámide truncada, sin embargo algunos aglomerados y/o partículas irregulares también fueron observados (Fig. 27b).

Cuando el tiempo de reacción se incrementó a 4 h de reacción hidrotérmica se observó que las partículas mantienen la morfología de bipirámide truncada (Fig. 27c y 27d). No obstante su tamaño promedio se incrementó a ~350 nm. Además los aglomerados de partículas irregulares fueron más evidentes que en la muestra obtenida sin irradiación de microondas. La Fig. 27e muestra la morfología de las partículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas a 8 h de reacción. Se observa que las partículas tienen forma de bipirámide truncada (Fig. 27f), sin embargo éstas se encuentran más aglomeradas comparadas con las partículas obtenidas sin irradiación de microondas. El tamaño promedio es de ~350 nm. Cuando el tiempo de reacción incrementó a 12 h, no solo el tamaño de las partículas disminuyó a ~250 nm (Fig. 27j), sino que más aglomerados de partículas irregulares fueron observados (Fig. 25g y 25h). A 16 h de reacción solamente se observaron aglomerados de partículas irregulares no bien definidas y el tamaño promedio de estas partículas disminuyó.

Estos resultados sugieren que el tiempo de reacción juega un papel fundamental en la forma y tamaño de las partículas de anatasa TiO<sub>2</sub>. En este sentido, se puede sugerir que la concentración utilizada de precursor de Ti (TiF<sub>4</sub>) y ACPE (HF) fue la idónea para obtener partículas de bipirámide truncada de anatasa TiO<sub>2</sub>, debido a que a 0 h de reacción (temperatura ambiente, sin uso de irradiación de microondas) se logró obtener partículas con morfología de bipirámide truncada bien definidas. Sin embargo, a medida que el tiempo de reacción se incrementó de 4 a 16 h la morfología de las partículas llegó a ser menos definida.

Basándonos en estos resultados y de acuerdo a lo reportado en la literatura se puede sugerir que las partículas con forma de bipirámide truncada tienen planos expuestos {001} [57,65,124]. Los cálculos teóricos indican que los iones flúor pueden reducir la energía superficial del plano (001) a un nivel más bajo que los planos {101} [20]. El HF es el ACPE normalmente utilizado y se ha reportado que este, principalmente produce cristales de TiO<sub>2</sub> con forma de bipirámide truncada o nanoláminas (8 lados) con planos expuestos {001} de alta energía dependiendo de la concentración de HF usado en la síntesis [20,52,57,61,62].

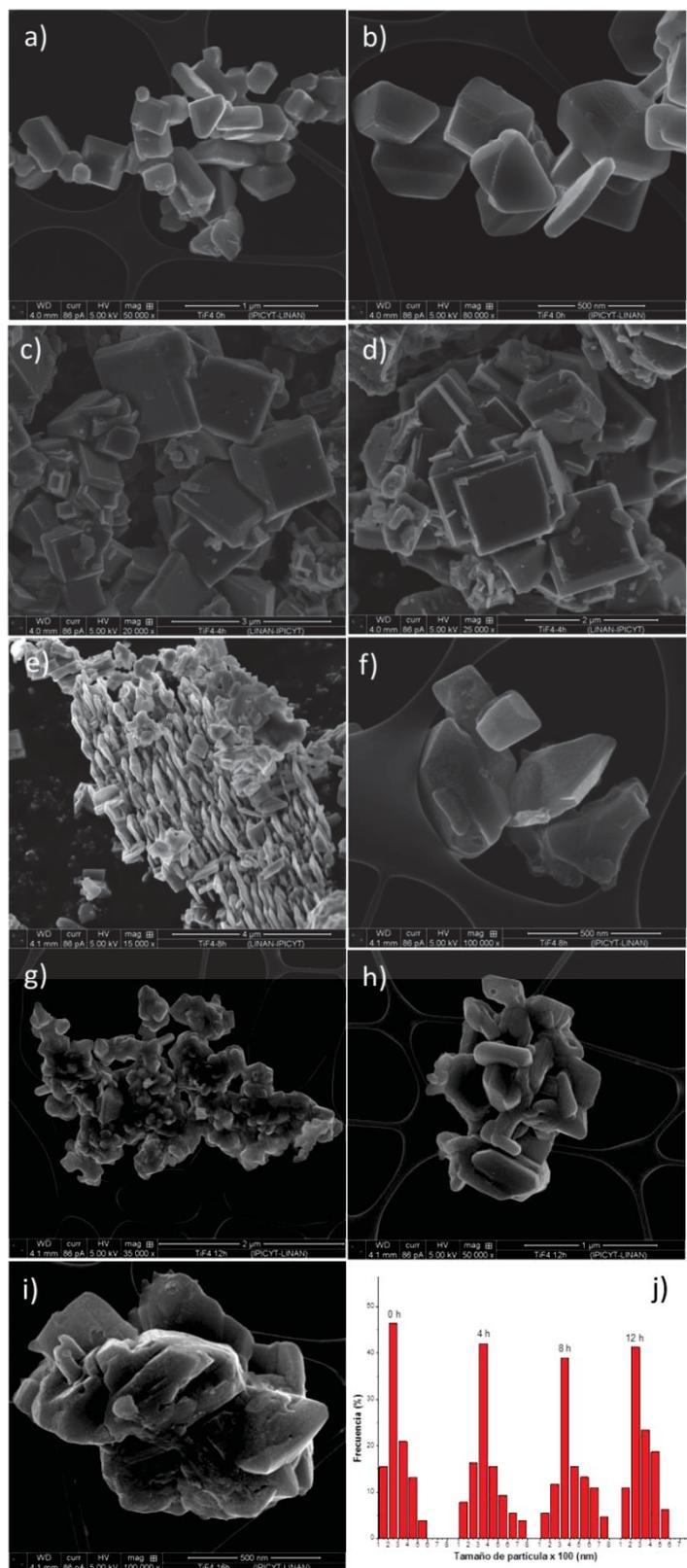
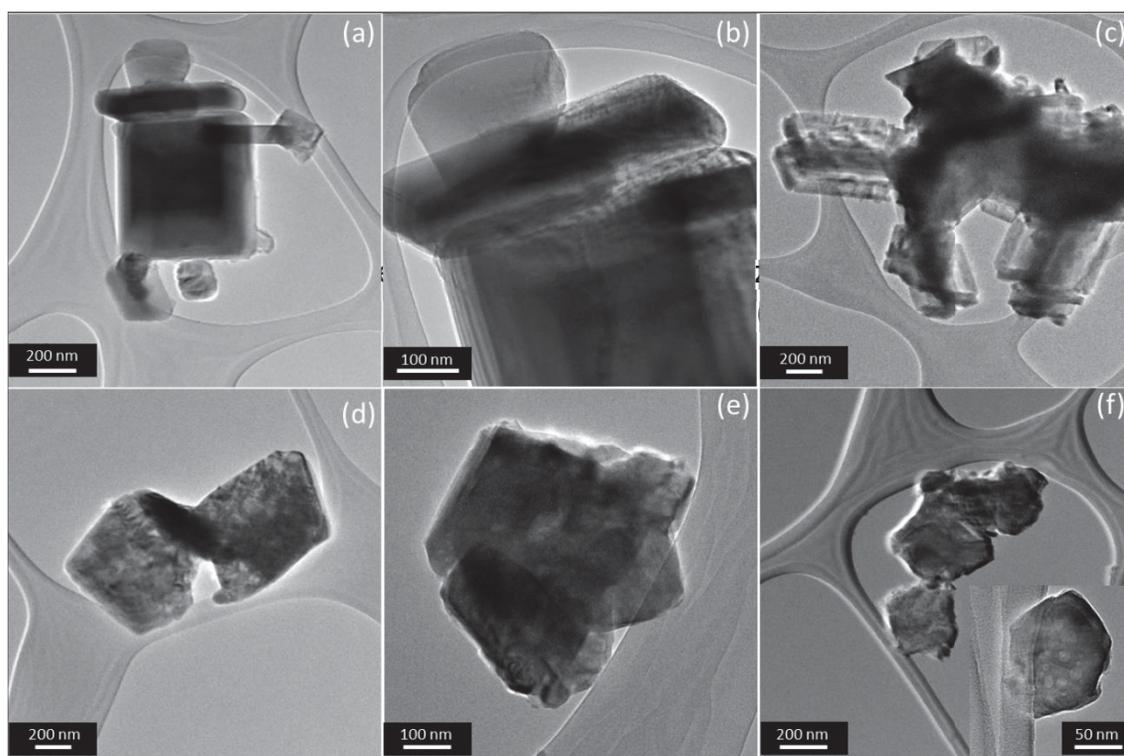


Fig. 27. Imágenes de SEM de TiO<sub>2</sub> obtenido por el MWA-H utilizando TiF<sub>4</sub>.

Una elevada concentración de HF produce nanoláminas debido a la eficiencia de los iones flúor en los planos {001} [20,62]. El tamaño de las bipirámides truncadas es reportado que varía en el rango de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , mientras que las nanoláminas tienen tamaños en el rango de 10-200 nm (longitud) y de 3-30 nm (espesor) [20,33,61,62,65].

En este contexto, en el presente trabajo se reporta la obtención de cristales de  $\text{TiO}_2$  con forma de bipirámide truncada bien definida con tamaños en el rango de 100-800 nm usando HF como ACPE.



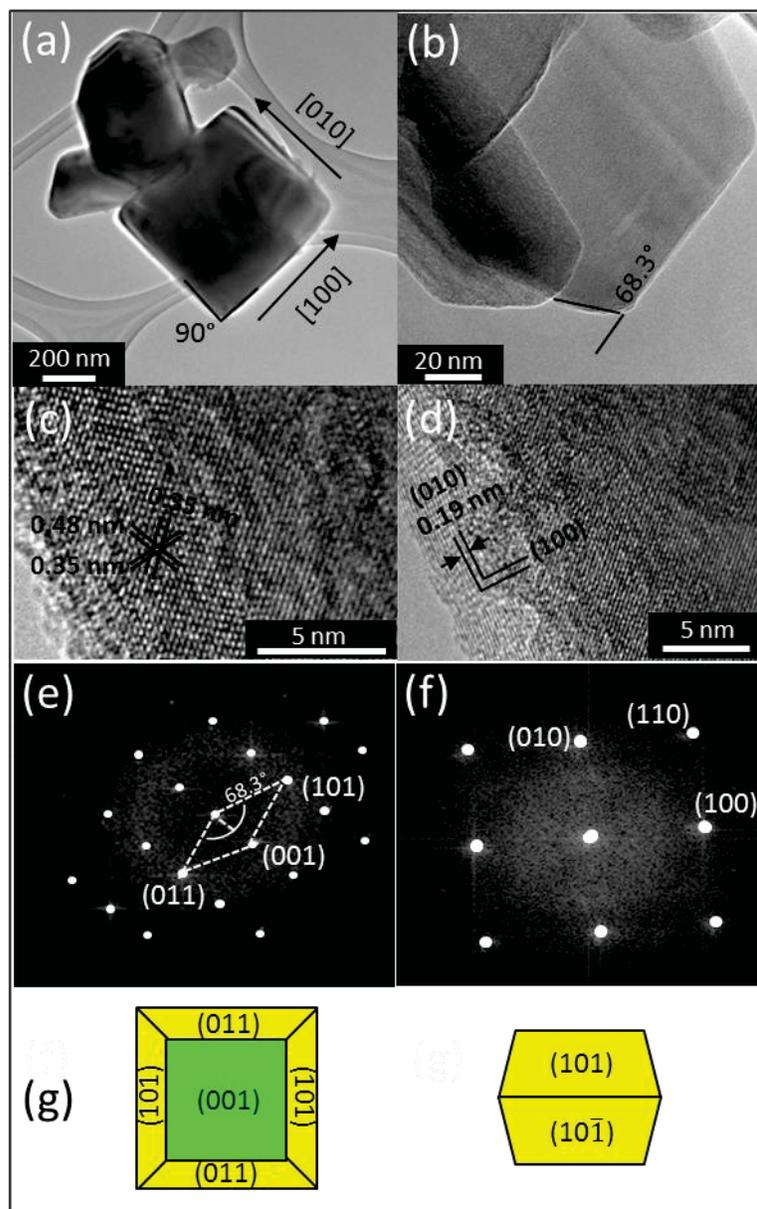
**Fig. 28.** Imágenes de TEM de partículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a diferentes tiempos de reacción: (a y b) 0 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 12 h y (f) 16 h.

La Fig. 28 muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el MWA-H a diferentes tiempos. Las imágenes de las partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas sin irradiación de microondas (Fig. 28a y Fig.28b) muestran partículas decaedrales de anatasa con ejes y esquinas bien definidas. El tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se observó en el rango de 100-600 nm, lo cual está de acuerdo con la distribución de tamaño de la Fig. 27j. De

manera general, la distribución de tamaños y la forma de las partículas para todas las muestras sintetizadas a diferentes tiempos está de acuerdo con lo observado por SEM. A 16 h de reacción se observa (Fig. 28f) partículas irregulares de forma elipsoidal con ejes no bien definidos. Los resultados de TEM están de acuerdo con lo observado por SEM; a medida que el tiempo de reacción se incrementa las partículas de anatasa  $\text{TiO}_2$  llegan a ser más irregulares y menos definidas con ejes y esquinas distorsionados (Fig. 28).

La Fig. 29 muestra las imágenes de TEM, HRTEM y su correspondiente patrón de FFT de las partículas decaedrales de anatasa  $\text{TiO}_2$  obtenidas sin irradiación de microondas por el MWA-H. Como se muestra en la Fig. 29a y Fig. 29b, las partículas tienen ejes y esquinas bien definidas. El patrón de FFT (Fig. 29f) muestra un ángulo de  $90^\circ$ , el cual corresponde a los valores teóricos para el ángulo entre los planos atómicos (100) y (010). Lo anterior puede ser indexado de los puntos de difracción de la zona [001]. La imagen de HRTEM en (d) muestra que el espaciamiento entre planos es de 0.19 nm, lo cual corresponde a los planos perpendiculares (100) y (010) de anatasa  $\text{TiO}_2$ . Las líneas del mismo espesor observadas en los ejes de la partícula cuadrada (Fig. 29a) indican la presencia de pendientes debido a las planos {101} [79]. La Fig. 29b muestra una partícula de un cristal de anatasa  $\text{TiO}_2$  grabada por un haz incidente en dirección perpendicular a {100} [134].

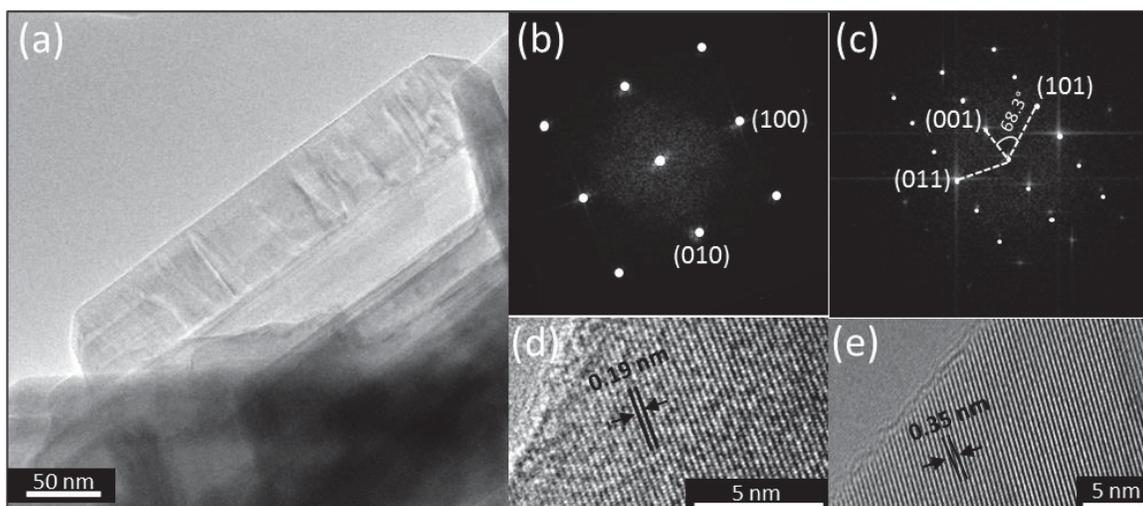
Un ángulo de  $68.3^\circ$ , el cual es idéntico al ángulo teórico entre los planos (001) y (101), fue observado en la partícula de forma hexagonal en (b) y su correspondiente patrón de FFT en (e) sugiere que la partícula exhibe superficies {001} y {101}. En base a lo analizado por SEM y TEM, así como a las simetrías cristalográficas, se puede confirmar que las muestras sintetizadas sin irradiación de microondas exhiben partículas con cristales anatasa  $\text{TiO}_2$  con forma de bipirámide truncada, los cuales tienen ocho planos superficiales {101} y dos planos {001} (arriba y abajo).



**Fig. 29.** Partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas sin irradiación de microondas: (a y b) Imágenes de TEM mostrando la forma de la partícula y sus ejes, (c y d) Imágenes HRTEM que muestran las líneas marcadas de la distancia entre planos, (e y f) Patrones de FFT obtenidos de (c) y (d), respectivamente, y (g) Esquema representativo del crecimiento preferencial de un cristal de anatasa  $\text{TiO}_2$ .

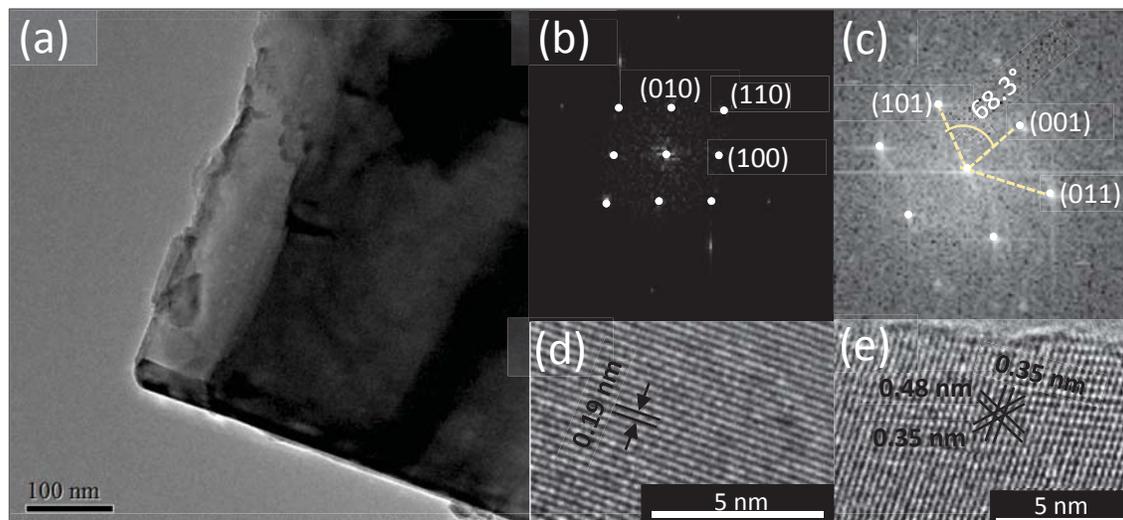
La Fig. 30 muestra las imágenes de TEM, HRTEM y su correspondiente patrón de FFT de las partículas decaedrales de anatasa  $\text{TiO}_2$  obtenidas a 4 h por el MWA-H. La indexación para encontrar el crecimiento preferencial se realizó de manera similar a la muestra TF- $\text{TiO}_2$ -0. La Fig. 30a muestra las partículas decaedrales de

anatasa  $\text{TiO}_2$  con ejes y esquinas bien definidas. El patrón FFT en (b) muestra los puntos de difracción con ángulos de  $90^\circ$ , los cuales corresponden a los planos (100) y (010). La imagen HRTEM en (d) muestra el espaciamiento entre planos, el cual es de 0.19 nm y corresponde a los planos (100) y (010) de anatasa. El patrón de FFT en (c) revela el ángulo de  $68.3^\circ$  entre los planos (001) y (101). De acuerdo a los resultados de SEM, TEM y a las simetrías cristalográficas se puede confirmar que las partículas de  $\text{TiO}_2$  exhiben partículas con forma de bipirámide truncada con ocho planos superficiales  $\{101\}$  y dos  $\{001\}$  (arriba y abajo). No obstante, más aglomerados y partículas irregulares fueron observados en comparación con el  $\text{TiO}_2$  obtenido a temperatura ambiente.



**Fig. 30.** Partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a 4 h por el MWA-H: (a) Imagen de TEM mostrando la forma de la partícula y sus ejes, (b y c) patrones de FFT obtenidos de (d) y (e), y (d y e) Imágenes de HRTEM que muestran las líneas marcadas de la distancia entre planos.

De acuerdo a los análisis de SEM, la síntesis llevada a cabo a 8 h de reacción por el MWA-H produjo partículas decaedrales de anatasa  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, aglomerados de partículas irregulares fueron más evidentes que para la síntesis a tiempos más cortos. El análisis entre ángulos y distancia entre planos de la Fig. 31 reveló que las partículas de anatasa  $\text{TiO}_2$  tienen ocho planos  $\{101\}$  y dos planos  $\{001\}$  (arriba y abajo).

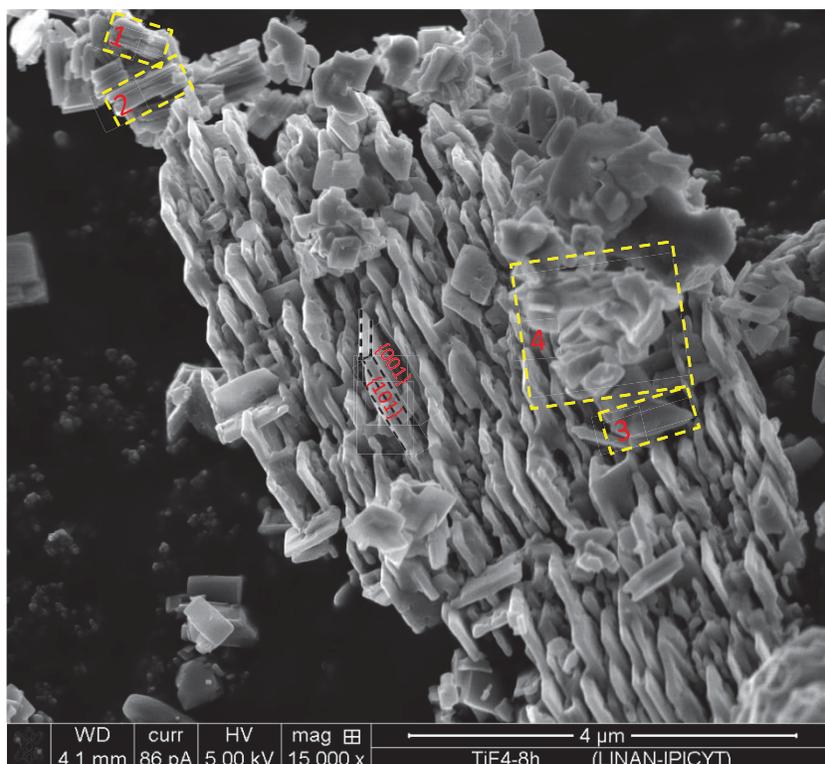


**Fig. 31.** Partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a 8 h por el MWA-H: (a) Imagen de TEM mostrando la forma de la partícula y sus ejes, (b y c) Patrones de FFT obtenidos de (d) y (e), y (d y e) Imágenes de HRTEM que muestran las líneas marcadas de la distancia entre planos.

El mecanismo de crecimiento de las partículas de anatasa  $\text{TiO}_2$  con forma de bipirámide truncada podría sugerirse de la siguiente manera (Fig. 32). De acuerdo a lo que varios autores han reportado [54,134], los átomos de F en la superficie son reemplazados por los grupos hidroxilos. Por lo tanto, los planos  $\{001\}$  ahora tienen una mayor energía superficial que las  $\{101\}$ . Los planos expuestos  $\{101\}$  y la eliminación de caras  $\{001\}$  se favorece (Regiones 1 y 2 en Fig. 32), dando lugar a la fusión adyacente de bipirámide truncada de anatasa  $\text{TiO}_2$  a lo largo de la dirección cristalográfica  $[001]$ . Como resultado de este efecto, cristales con mayor espesor fueron formados, como se muestra en la región 3 (Fig. 32). Sin embargo, se observan algunas partículas con forma irregular (Región 4).

Estos resultados sugieren que los planos adyacentes  $\{001\}$  y la remoción de las especies F son esenciales durante el crecimiento cristalino. Las especies F gobiernan la dirección del crecimiento preferencial de los cristales de  $\text{TiO}_2$ . De este modo, las bipirámides truncadas de anatasa  $\text{TiO}_2$  con planos  $\{001\}$  fueron obtenidos. Este fenómeno de fusión superficial puede ser debido a que los planos  $\{001\}$  están llenos de átomos de  $\text{Ti}_{5c}$  no coordinados, los cuales son inestables.

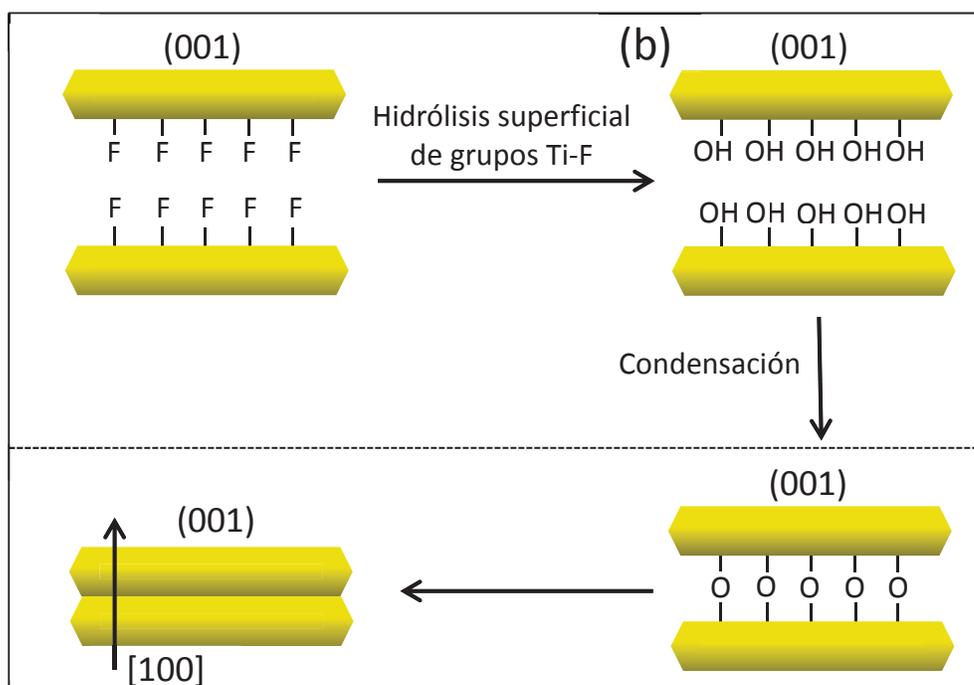
Durante el crecimiento cristalino, éstos tienden a formar átomos de  $Ti_{6c}$  por la fusión superficial.



**Fig. 32.** Imagen de SEM que revela el proceso de fusión superficial de los planos  $\{001\}$   $TiO_2$ , (Region1 y 2) Micro partículas resultado de la fusión superficial, (Región 3) Partículas desordenadas que no pueden fusionarse unas con otras sin la presencia de planos  $\{001\}$ .

La Fig. 33 muestra una representación esquemática de este proceso. Las nanoláminas de anatasa  $TiO_2$  con planos  $\{001\}$  de alta energía superficial se fusionarán entre sí para producir láminas más grandes con planos  $\{001\}$  en presencia de HF como ACPE.

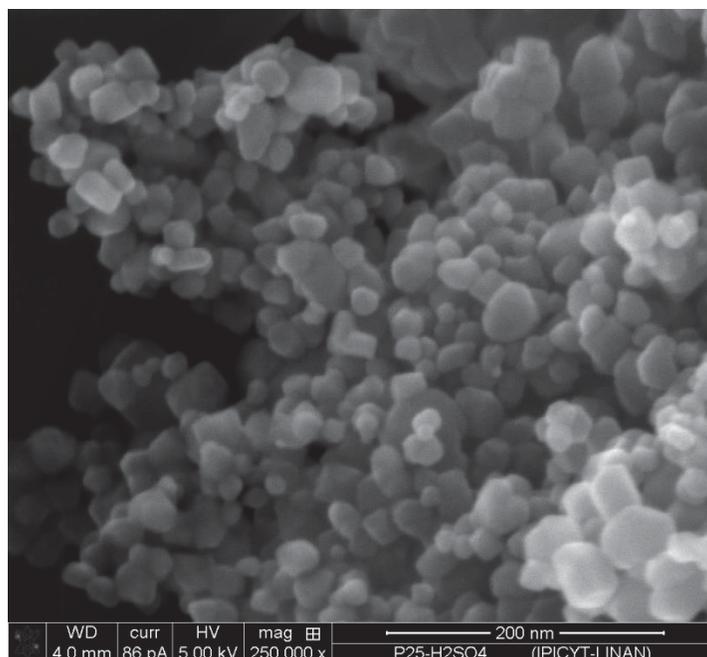
Partículas decaedrales de anatasa  $TiO_2$  con planos expuestos  $\{101\}$  y  $\{001\}$  fueron sintetizadas utilizando HF como ACPE. Cabe mencionar que a medida que el tiempo de reacción se incrementó, partículas irregulares con ejes no definidos se observaron más frecuentemente.



**Fig. 33.** Representación esquemática del crecimiento cristalino de las partículas decaedrales con planos expuestos {001}.

### 4.3 Material cristalino de $\text{TiO}_2$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$

El tratamiento hidrotérmico de un material cristalino de dióxido de titanio (Degussa P25) utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como ACPE reveló que el ácido sulfúrico no tiene un efecto en modificar la morfología de partículas irregulares del  $\text{TiO}_2$  P25. El análisis de SEM presentado en la Fig. 34 muestra las partículas irregulares del material cristalino después de su tratamiento con ácido sulfúrico. Razón por la cual no se le dio seguimiento a la síntesis a partir de estos precursores, debido a que no se obtiene una morfología definida de planos expuestos de anatasa. Cabe mencionar que este resultado fue el mismo para todas las concentraciones de ácido utilizadas.



**Fig. 34.** Imagen de SEM de  $\text{TiO}_2$  P25 tratado por el MWA-H con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como ACPE.

#### 4.4 $\text{TiF}_4$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$

La síntesis a partir de estos precursores resultó en estructuras jerárquicas las cuales son ensambladas de partículas tipo bipirámide truncada, como se muestra en la Fig. 35. No obstante, las partículas tipo cúbicas no pudieron ser caracterizadas de manera detallada para encontrar los planos expuestos en superficie debido a la fuerte atracción que tienen las partículas para formar las estructuras jerárquicas.

De acuerdo al precursor de ACPE, posiblemente existen remanentes de grupos sulfatos en la superficie los cuales favorecen esta atracción en las partículas para formar las estructuras jerárquicas. No obstante, la concentración de ácido sulfúrico sí mostró un efecto en el autoensamblado de las partículas, debido a que a bajas concentraciones ( $< 2.0$  mol/L) no se observó este arreglo jerárquico. Sin embargo no se continuó con el estudio de estas partículas debido a las altas presiones que se generan durante la reacción hidrotérmica.

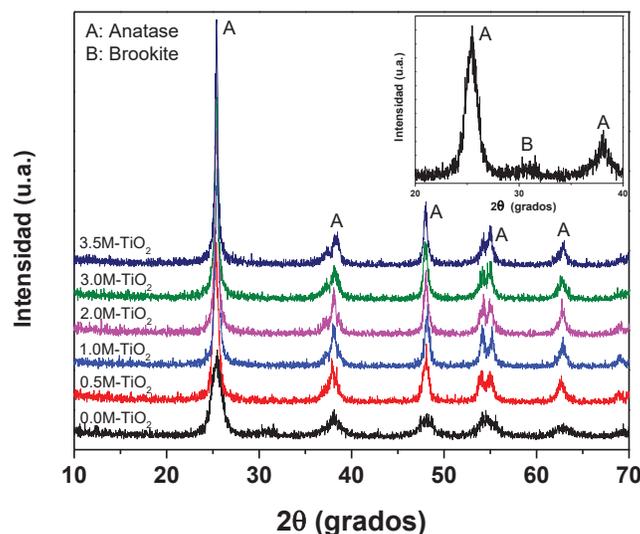


**Fig. 35.** Imagen de SEM de estructuras jerárquicas sintetizadas a partir de  $\text{TiF}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 4.5 TTIP y $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 4.5.1 Efecto de la concentración de ácido

El patrón de XRD de las muestras sintetizadas variando la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es mostrado en la Fig. 36. La anatasa es la principal fase cristalina para todas las muestras sintetizadas. La muestra libre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AS-0.0- $\text{TiO}_2$ ) fue sintetizada para comparar el efecto que tiene la ausencia de ácido sulfúrico en la síntesis. En este caso, la muestra exhibe la fase tetragonal de anatasa  $\text{TiO}_2$ . No obstante, la fase brookita con estructura ortorrómbica también fue observada con dos picos a  $30.2^\circ$  y  $32^\circ$  en  $2\theta$  (Fig. 36). Cabe mencionar que el pico más intenso de la fase brookita (120) se encuentra en  $25.3^\circ$ , al igual que el pico más intenso de la anatasa (101). Debido a esto los dos principales picos de estas dos fases se superponen y no es posible observar el pico (120) de la brookita. Sin embargo, los picos presentes en  $30.2^\circ$  y  $32^\circ$  en  $2\theta$  dan evidencia de la coexistencia de fases para la muestra sintetizada a 0.0 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

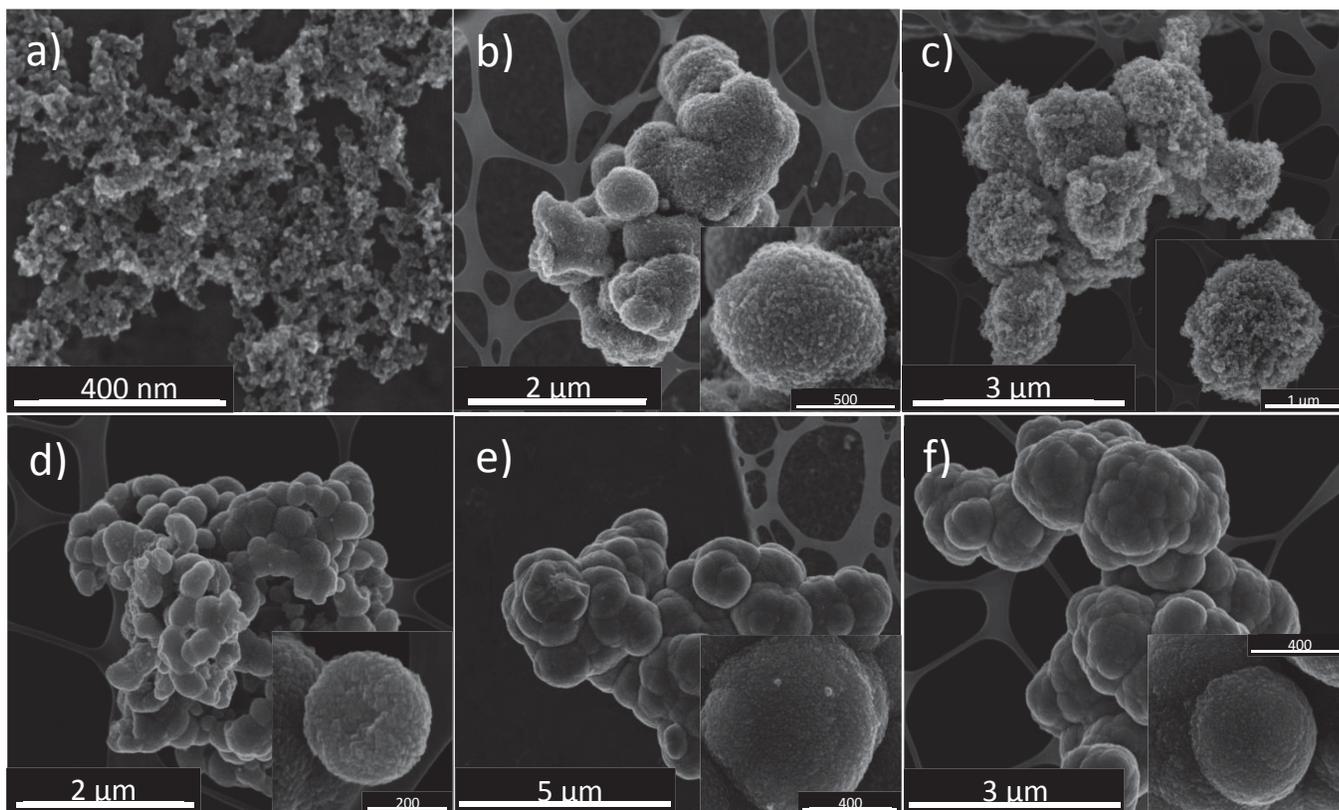


**Fig. 36.** Patrón de XRD de las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En la Fig. 36 se puede observar que todas las muestras sintetizadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  exhiben únicamente la fase anatasa  $\text{TiO}_2$  y la intensidad del pico más intenso de dicha fase no incrementa con el aumento de la concentración de ácido. Estos resultados sugieren que la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la síntesis tiene un efecto como agente inductor para la formación de la fase anatasa, inhibiendo la formación de cualquier otra fase del dióxido de titanio.

Las imágenes de SEM del  $\text{TiO}_2$  sintetizado a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.0 mol/L – 3.5 mol/L), utilizando TTIP, son mostradas en la Fig. 37. Se observa que la muestra AS-0.0- $\text{TiO}_2$  está formada por partículas irregulares que no tienen morfología definida (Fig. 37a). El tamaño de esas partículas se observó en el intervalo de 10-20 nm. Sin embargo, una diferencia fue observada para las muestras con diferentes concentraciones de ácido. Para la concentración más baja de ácido (0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) aglomerados de partículas semiesféricas fueron observados. Esas partículas semiesféricas están compuestas de partículas más pequeñas con tamaños en el orden de los nanómetros, no obstante, no tienen una morfología definida (Fig. 37b adentro). El tamaño promedio de las partículas semiesféricas se observó en ~600 nm. Para la concentración de 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

fue observado que el tamaño promedio de las partículas semiesféricas incrementó a  $\sim 900$  nm (Fig. 37c). Sin embargo, las partículas que componen a las estructuras semiesféricas no tienen una morfología definida (Fig. 37c adentro). Cuando la concentración se incrementó a 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aglomerados de partículas semiesféricas autoensambladas fueron observados (Fig. 37d). El tamaño de estas partículas se observó en el intervalo de 500 a 800 nm. A concentraciones mayores (3.0 y 3.5 mol/L) el tamaño promedio de las estructuras semiesféricas autoensambladas incrementó a  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  (Fig. 37e y Fig. 37f adentro). Cabe mencionar que a 2 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  las estructuras semiesféricas están compuestas de partículas tipo cúbicas con tamaños en el orden de los nanómetros (Fig. 37d adentro). Estos resultados sugieren que el incremento en la concentración de ácido tiene un efecto en la morfología de las partículas obtenidas.



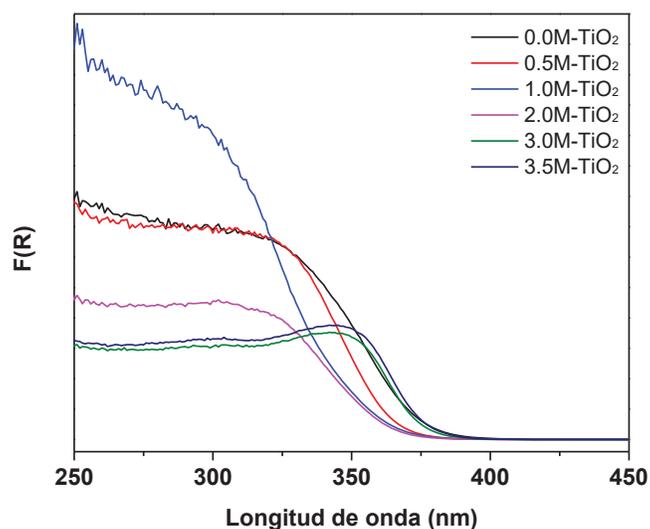
**Fig. 37.** Imágenes de SEM de muestras sintetizadas por el MWA-H a 2 h donde: (a) AS-0.0M-TiO<sub>2</sub>, (b) AS-0.5M-TiO<sub>2</sub>, (c) AS-1.0M-TiO<sub>2</sub>, (d) AS-2.0M-TiO<sub>2</sub>, (e) AS-3.0M-TiO<sub>2</sub> y (f) AS-3.5M-TiO<sub>2</sub>.

Como es observado en las imágenes de SEM, un incremento en la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promovió el autoensamblado de partículas hasta formar estructuras jerárquicas semiesféricas. En este caso el ácido sulfúrico sirvió como ACPE para la formación de estructuras jerárquicas compuestas por partículas tipo cúbicas. Resultados similares fueron encontrados por Zhao y colaboradores [78], ellos reportaron que el ácido sulfúrico en la síntesis de dióxido de titanio sirvió como agente inducido de fase para la formación de la fase anatasa y como ACPE para promover el autoensamblado de microesferas las cuales estas formadas por partículas cúbicas con planos expuestos  $\{001\}$ . Sus resultados sugieren que la formación de microesferas es un proceso de nucleación y crecimiento.

Los resultados de la energía de banda prohibida de las diferentes muestras sintetizadas son presentados en la Fig. 38. Se observa que todas las muestras absorben en la región del ultravioleta. La energía de la muestra AS-0.0M-TiO<sub>2</sub> es 3.29 eV, mientras que para las otras muestras sintetizadas (0.5 a 3.5 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) la energía de ancho de banda es 3.38 eV, 3.46 eV, 3.39 eV y 3.27 eV, respectivamente. La síntesis por el MWA-H usando ácido sulfúrico como ACPE no tuvo un efecto para que los materiales absorbieran en la región del visible del espectro electromagnético (Tabla VII).

**Tabla VII.** Valores de energía de banda prohibida de muestras sintetizadas a diferente concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usando TTIP como precursor de titanio.

Muestra	Energía (eV)	$\lambda$ (nm)
AS-0.0M-TiO <sub>2</sub>	3.29	376
AS-0.5M-TiO <sub>2</sub>	3.38	366
AS-1.0M-TiO <sub>2</sub>	3.46	357
AS-2.0M-TiO <sub>2</sub>	3.39	365
AS-3.0M-TiO <sub>2</sub>	3.29	376
AS-3.5M-TiO <sub>2</sub>	3.27	378



**Fig. 38.** Resultados de la energía de banda prohibida de las muestras sintetizadas a diferente concentración de ácido.

La Fig. 39 muestra el espectro EDX del  $\text{TiO}_2$  sintetizado sin ácido sulfúrico y con 2.0 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para la muestra libre de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  los principales picos corresponden a titanio (Ti) y oxígeno (O) (Fig. 39a), mientras que para la muestra AS-2.0M- $\text{TiO}_2$  adicionalmente a los picos de Ti y O aparece un pico correspondiente al azufre, el cual es debido al ácido sulfúrico utilizado en la síntesis.

La síntesis de los materiales se realizó por el MWA-H, utilizando, en este caso, un alcóxido como precursor de  $\text{TiO}_2$ . Es conocido que algunos aditivos como los ácidos pueden reaccionar químicamente con los alcóxidos a nivel molecular, modificando el proceso de hidrólisis y condensación. Por tal motivo se llevó a cabo la caracterización por FTIR para determinar si los materiales contienen trazas de algún tipo de enlace que se haya formado durante el proceso de síntesis. Para el estudio de las bandas de absorción presentes en los diferentes materiales, se prepararon pastillas de KBr de  $\sim 0.5$  cm de diámetro.

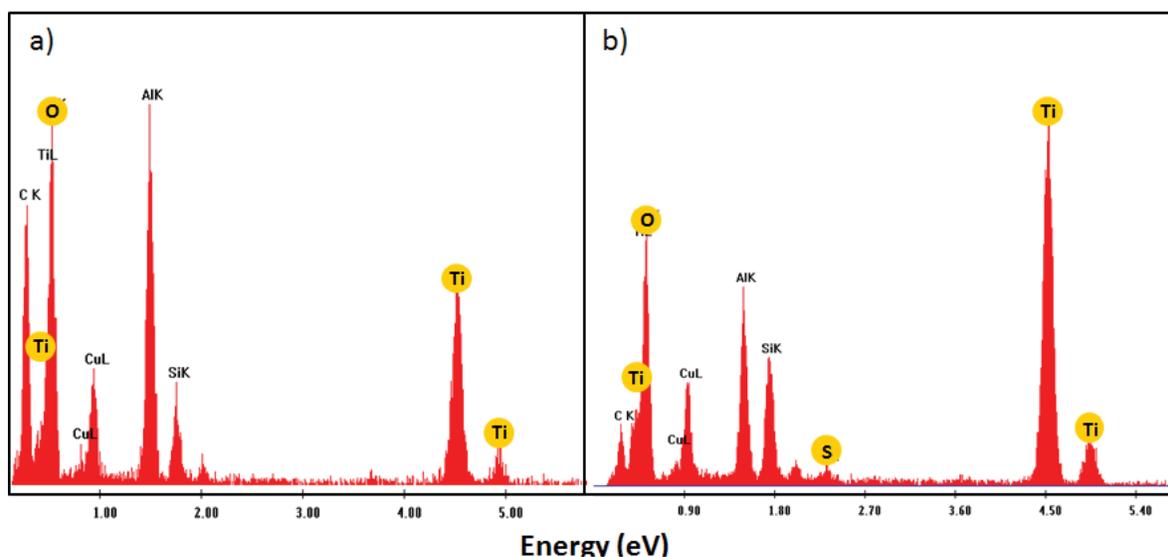


Fig. 39. Espectros EDX de (a) AS-0.0M-TiO<sub>2</sub> y (b) AS-0.0M-TiO<sub>2</sub>.

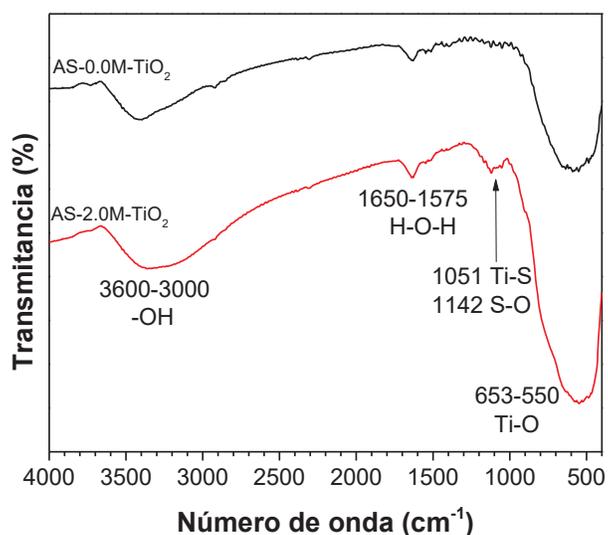


Fig. 40. Espectros FTIR característicos de los polvos de AS-0.0M-TiO<sub>2</sub> y AS-2.0M-TiO<sub>2</sub>.

La Fig. 40 presenta los espectros característicos de FTIR del TiO<sub>2</sub> sintetizado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, los cuales fueron obtenidos en un intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Se puede observar que el material sintetizado a 2.0 mol/L de ácido presentan una banda de absorción entre 1000-400 cm<sup>-1</sup>, la cual es característica a los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti. La Tabla VIII muestra las principales bandas de absorción de algunos tipos de

enlaces. Cabe mencionar que las bandas asignadas a las vibraciones S-O y Ti-S fueron observadas para todas las muestras sintetizadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabla VIII.** Principales bandas de absorción de las muestras sintetizadas a partir de TTIP y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Frecuencia Infrarroja (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
3600-3000	-OH
1650-1575	H-O-H
1142	S-O
1051	Ti-S
653-550	Ti-O
495-436	Ti-O-Ti

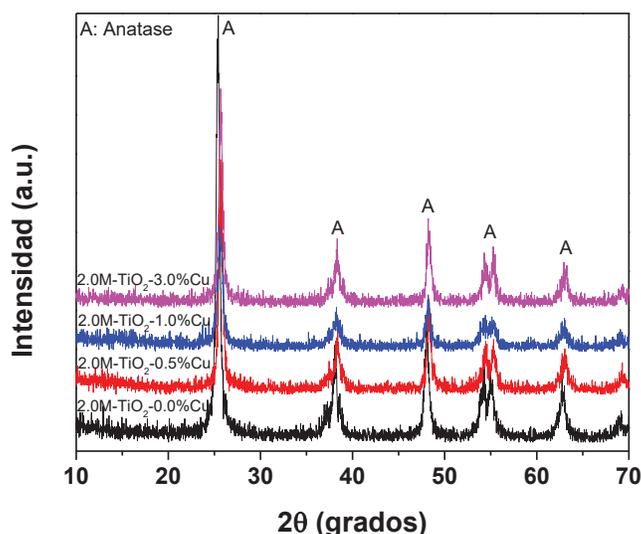
Estos resultados sugieren que el método de lavado con agua desionizada no fue suficiente para remover todos los remanentes de ácido usado en la síntesis. Cabe mencionar que para otras concentraciones de ácido los resultados fueron los mismos, remanentes de sulfatos fueron encontrados en las muestras después del lavado con agua desionizada. De acuerdo a Ohno y colaboradores [136], el polvo de TiO<sub>2</sub> sulfatado muestra relativamente una alta actividad fotocatalítica bajo luz visible, lo cual puede tener un amplio rango de aplicaciones.

Las diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aparentemente influencia el autoensamblado de estructuras semiesféricas. También se observó que la adición de ácido sulfúrico promueve la formación de la fase anatasa inhibiendo la formación de cualquier otra fase cristalina del TiO<sub>2</sub>. Estos resultados fueron obtenidos a un corto tiempo de reacción por el MWA-H.

#### 4.5.2 Efecto del contenido de cobre

La muestra sintetizada a 2.0 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fue seleccionada para ser impregnada de cobre debido a que esta fue la que presentó una morfología mejor definida de esferas jerárquicas de anatasa TiO<sub>2</sub>.

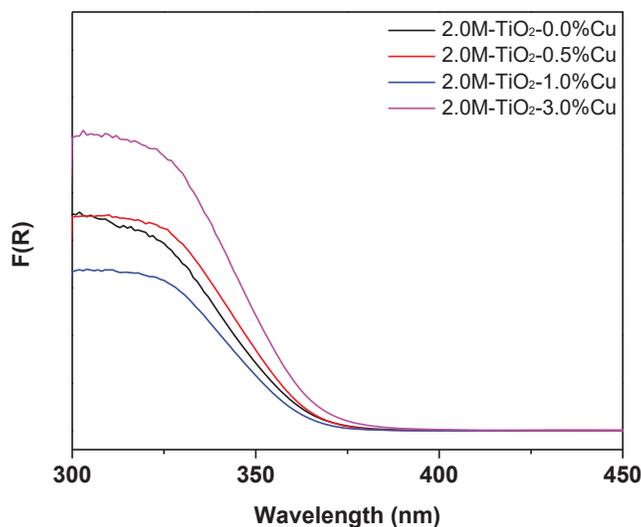
El patrón de XRD de la muestra AS-2.0-TiO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de cobre es mostrado en la Fig. 41. Todas las muestras de Cu/TiO<sub>2</sub> muestran la estructura de anatasa bien definida después de la impregnación fotoquímica. No existe evidencia de que el cobre se encuentre en la superficie del dióxido de titanio y tampoco hay evidencia de que se halla incorporado a la estructura del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, los picos que corresponden a CuO (JCPDS 48-1548) que deberían aparecer a 35.5° y 38.7° en 2θ no son observados, posiblemente debido al bajo contenido de cobre. Además, el pico más intenso del CuO a 38.7° (111) se superpone con uno de los picos de la anatasa a 38.5° (112). Las intensidades del pico más intenso de la anatasa (101) se incrementaron con el aumento del contenido de cobre. Estos resultados sugieren que el cobre se encuentra en estado oxidado en las esferas autoensambladas de TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 41.** Patrón de XRD de la muestra AS-2.0M-TiO<sub>2</sub> modificada con diferentes contenidos de cobre.

Respecto a la región de absorción de luz de la muestra AS-2.0M-TiO<sub>2</sub> modificada con diferentes contenidos de cobre, su espectro UV-Visible se muestra en la Fig. 42. El análisis revela que un ligero desplazamiento hacia la región del visible se produjo para muestra modificada con 0.5% Cu y 1.0%Cu. Sin embargo, este desplazamiento hacia la región del visible no es lo suficiente para que las

muestras puedan ser activas en la región del visible del espectro electromagnético. Los valores de energía de banda prohibida disminuyeron para ambas muestras (0.5 y 1% en peso de Cu), mientras que para un incremento de cobre (3%) la energía de banda prohibida aumentó (ver Tabla IX).



**Fig. 42.** Patrón de UV-Vis de las muestra AS-2.0M-TiO<sub>2</sub> modificadas con diferentes contenidos de cobre.

**Tabla IX.** Valores de energía de banda prohibida de las muestras con diferente contenido de cobre.

Muestra	Energía (eV)	$\lambda$ (nm)
2.0M-TiO <sub>2</sub> -0.0%Cu	3.39	365
2.0M-TiO <sub>2</sub> -0.5%Cu	3.39	365
2.0M-TiO <sub>2</sub> -1.0%Cu	3.41	363
2.0M-TiO <sub>2</sub> -3.0%Cu	3.38	365

El análisis para elucidar los estados químicos de los elementos que componen la muestra AS-2.0M-TiO<sub>2</sub>-1.0%Cu se muestra en el espectro XPS de la Fig. 43, donde a) espectro general, b) región de Ti 2p, c) región de O 1s, d) región de S 2p y e) región de Cu 2p.

Un débil pico a 284.6 eV es de C 1s proveniente del carbono del instrumento XPS. Las energías de enlace del Ti fueron observadas a 459.5 y 465.2 eV, las cuales pueden ser asignadas a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> con una separación de 5.7 eV, por lo tanto puede ser asignado a TiO<sub>2</sub> Ti<sup>4+</sup> [51,57]. Además, picos a 461.5 eV y 464.5 eV correspondientes a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> pueden ser asignados a Ti<sup>3+</sup> en el TiO<sub>2</sub>. También, un pico atribuible a titanio metálico fue evidenciado a 458. eV. El espectro O 1s (Fig. 17c) muestra un principal pico a 530.8 eV el cual puede ser asignado a las señales de átomos de O en la red del TiO<sub>2</sub>, mientras que un hombro a 532 eV puede ser originado de los grupos hidroxilos superficiales. El espectro XPS de O 1s se muestra en Fig. 43c. Un principal pico a 530.8 eV puede ser asignado a los átomos de oxígeno en la red del TiO<sub>2</sub>, mientras que un pico de menor intensidad en 530.6 eV podría ser originado de los grupos hidroxilos superficiales y al oxígeno en el ácido sulfónico (grupos sulfatos). Las energías de enlace del azufre fueron observadas a 167.8, 169.2 y 170.6 eV, las cuales pueden ser asignadas a S 2p<sub>3/2</sub>, S 2p<sub>1/2</sub> y S 2p<sub>3/2</sub> con una separación de 1.4 eV, ésta separación es típica del espectro de S 2p (Fig. 43d). Los picos localizados entre 166-171 eV son asignados a S<sup>6+</sup> en (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>. Además, un pico localizado en ~168 eV es atribuido a especies sulfato que se forman por la oxidación con el aire.

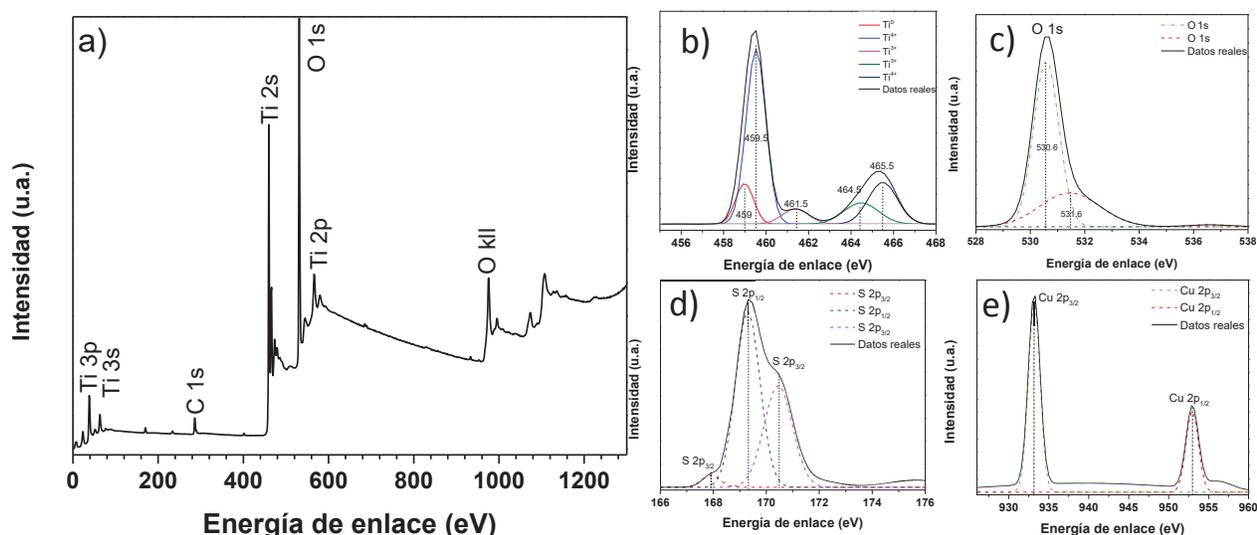
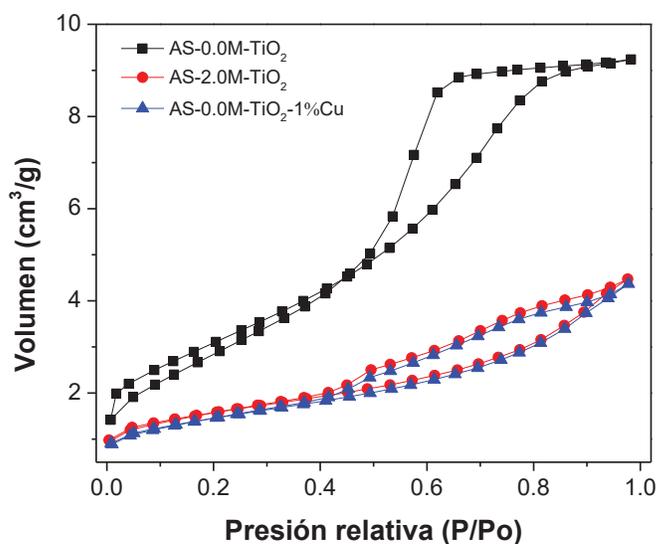


Fig. 43. Espectro XPS de la muestra AS-2.0M-TiO<sub>2</sub>-1.0%Cu.

Las energías de enlace del cobre fueron observadas a 933.5 y 953 eV, las cuales son debidas al Cu  $2p_{3/2}$  y Cu  $2p_{1/2}$ , respectivamente. Estas energías de enlace revelan que el cobre se encuentra como CuO [137]. Además, la ausencia de un pico a 932.6 eV debido a la energía de enlace del Cu<sup>0</sup>  $2p_{3/2}$  confirma que la impregnación fotoquímica permitió obtener el cobre en su estado oxidado.

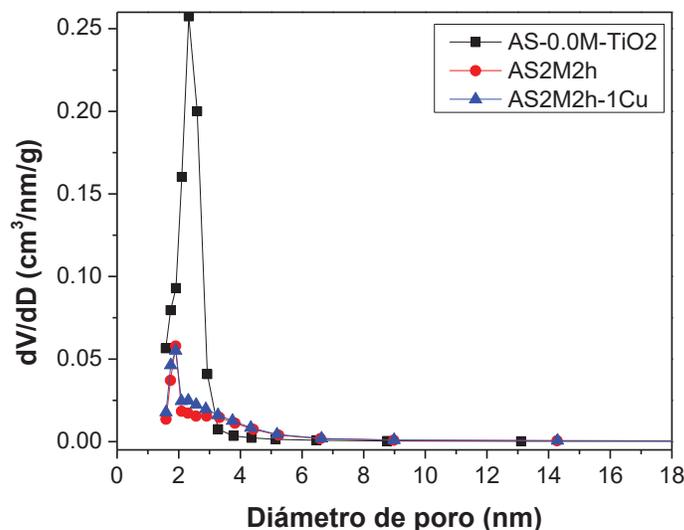
Las áreas de superficie específica de la muestra AS-2.0M-TiO<sub>2</sub>-1.0%Cu y sus referencias fueron determinadas por el método BET de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, obtenidas en un equipo Nova 3200e, el cual tiene la flexibilidad para aplicar múltiples métodos de análisis al mismo tiempo, como multipunto BET y distribución de tamaño de poro por el método BJH de las isothermas de desorción. Antes de la adsorción, las muestras fueron desorbidas en vacío a 180 °C durante 6 h. El tamaño de poro y distribución de tamaño de poro fueron calculados por la división de desorción de la isoterma aplicando el método BJH.



**Fig. 44.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para la muestra modificada con cobre y sus referencias.

La Fig. 44 muestra las isothermas de adsorción-desorción de las muestras sintetizadas con diferente concentración de  $H_2SO_4$  y modificada con cobre. En el caso de la muestra AS-0.0M-TiO<sub>2</sub> la isoterma corresponde a una del tipo IV, la cual se asocia a la condensación capilar que tiene lugar en materiales mesoporosos (2-50 nm). Su ciclo de histéresis es del tipo II el cual es consistente con poros con cuellos estrechos y cuerpo más amplio (tipo botella). La distribución de tamaño de poro calculada de la desorción de la isoterma de nitrógeno por el método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) muestra un rango estrecho de 1.0-4.0 nm con un diámetro de poro máximo de ~2.3 nm (Fig. 45).

La presencia de azufre en la síntesis ejerció una influencia significativa en la estructura de poro y en el área superficial de los productos obtenidos (Tabla X). Con un incremento en la concentración (2.0 mol/L de  $H_2SO_4$ ), el tamaño promedio de poro y el volumen de poro disminuyó debido a el autoensamblado de las partículas de TiO<sub>2</sub> para formas aglomerados de esferas.



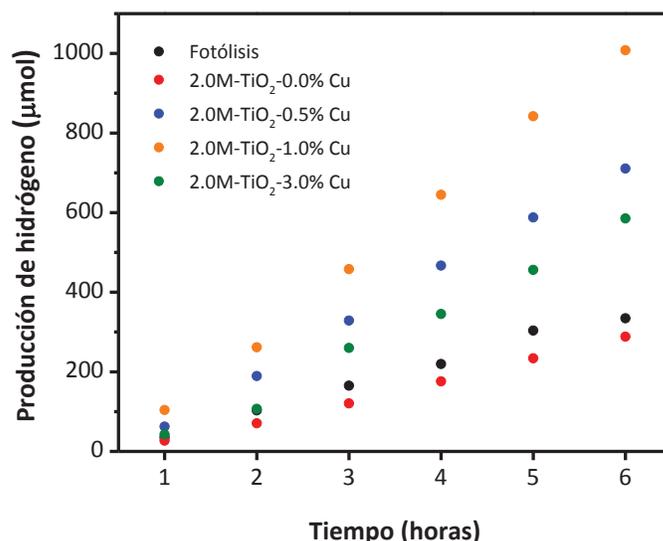
**Fig. 45.** Distribución de tamaño de poro para la muestra modificada con cobre y sus referencias.

**Tabla X.** Propiedades físicas de la muestra modificada con cobre

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
AS-0.0M-TiO <sub>2</sub>	177.43	2.3	0.22
AS-2.0M-TiO <sub>2</sub>	65.40	1.9	0.07
AS-2.0M-TiO <sub>2</sub> -1%Cu	72.26	1.9	0.08

#### 4.6 Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno

Como se mencionó en la sección anterior, la muestra sintetizada con 2.0 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fue seleccionada para ser fotoimpregnada con cobre debido a que este soporte representa estructuras jerárquicas homogéneas de TiO<sub>2</sub>. La Fig. 46 presenta los resultados de la evaluación durante la producción fotocatalítica de hidrógeno. Se observa que la fotólisis alcanzó una producción global de hidrógeno de 334.6 μmol, también se aprecia que la muestra que no fue modificada con cobre tuvo menos producción comparada con la fotólisis de referencia (ver Tabla XI).



**Fig. 46.** Evolución de la producción de H<sub>2</sub> a partir de la fotodescomposición de etanol/agua con diferentes catalizadores de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla XI.** Valores de la producción de H<sub>2</sub> de muestras modificadas con cobre.

Muestra	Producción de hidrógeno* μmol/gh, (n)
2.0M-TiO <sub>2</sub> -0.0% Cu	300.0 (0.0)
2.0M-TiO <sub>2</sub> -0.5% Cu	700.2 (2.1)
2.0M-TiO <sub>2</sub> -1.0% Cu	1000.0 (3.0)
2.0M-TiO <sub>2</sub> -3.0% Cu	585.5 (1.7)

Donde:

\* es valores de producción de hidrógeno a los que se les resto la fotólisis.

n es número de veces respecto a la fotólisis.

Los catalizadores fotodepositados con CuO mostraron un importante incremento durante la producción de hidrógeno. La más activa fue la modificada con 1.0% peso de Cu, ésta alcanzó una producción de hidrógeno de 1000 μmol, tres veces más que la fotólisis.

La buena actividad fotocatalítica fue originada de la fotogeneración de los electrones excitados en la banda de conducción de TiO<sub>2</sub> y CuO, resultando en un exceso de electrones en la banda de conducción del CuO. Como consecuencia la acumulación de exceso de electrones en el CuO causó un desplazamiento negativo en el nivel de Fermi de este oxido. La eficiente transferencia de carga entre las partículas permitió una mayor actividad catalítica y la formación de los estados altamente reducidos de TiO<sub>2</sub>/CuO, los cuales son estables aún bajo condiciones saturadas de oxígeno. El desplazamiento negativo en el nivel de Fermi del CuO en el catalizador TiO<sub>2</sub>/CuO ganó la energía necesaria requerida para la eficiente reacción de reducción del agua. La función del CuO es ayudar a la separación de carga y a actuar como sitio para la reducción del agua [138-140].



# Capítulo 5

## CONCLUSIONES





## Capítulo 5. Conclusiones

El método hidrotérmico asistido con microondas fue efectivo para la síntesis de nanoestructuras cristalinas con planos expuestos y estructuras jerárquicas de microesferas autoensambladas empleando diferentes condiciones de síntesis como son: i) bajas temperaturas  $\leq 190$  °C, ii) tiempos cortos de síntesis  $\leq 5$  h y iii) un proceso de síntesis de un solo paso, es decir, no es necesaria una calcinación posterior al lavado. Solo fue necesaria una calcinación posterior para eliminar el flúor adsorbido en los planos {001}.

Partículas tipo cúbicas elongadas con planos expuestos {001} fueron obtenidas a partir de un material cristalino como precursor de titanio y HF como Agente Controlador de Planos Expuestos. Las partículas exhibieron dos planos expuestos {001} uno arriba y otro abajo, cuatro planos {100} en los lados y ocho planos {101}. El uso de HF fue efectivo para la síntesis de partículas con planos expuestos a 5 h. El tratamiento térmico no fue efectivo para eliminar los iones  $F^-$  de la superficie de los planos expuestos {001}, además la calcinación no afecta la estructura y morfología de las partículas.

La incorporación de las nanopartículas de plata no mostro algún efecto en la modificación de la morfología. Las partículas de plata exhibieron tamaños promedios de 3 nm sobre la superficie de las partículas con planos expuestos.



Partículas con morfología tipo cúbica elongada con planos expuestos fueron obtenidas a partir de Ag/P25 y HF a 5 h de reacción.

Partículas decaedrales de bipirámide truncada con planos expuestos fueron sintetizadas a partir de  $\text{TiF}_4$  y HF sin irradiación de microondas y a cuatro horas de reacción. Un incremento en el tiempo de reacción favoreció la formación de aglomerados de partículas irregulares con ejes y bordes distorsionados. El tamaño promedio de las partículas fue de  $\sim 350$  nm. Las partículas exhibieron ocho planos expuestos  $\{101\}$  y dos  $\{001\}$ , uno arriba y otro abajo.

La síntesis de estructuras jerárquicas de microesferas de  $\text{TiO}_2$  se logró a partir de tetraisopropóxido de titanio y ácido sulfúrico, el cual sirvió como Agente controlador para la formación de las microesferas con la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Las microesferas son estructuras jerárquicas autoensambladas de partículas tipo “cúbicas” del orden de nanómetros. La concentración influyó en el autoensamblado de las partículas tipo cúbicas para la formación de las microesferas. Los grupos sulfatos anclados en la superficie podrían ejercer influencia en el autoensamblado para la formación de estructuras jerárquicas de las microesferas. La formación de partículas tipo cúbicas, además de una concentración de 2.0 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son necesarias para que se produzca el efecto sinérgico para la formación de estructuras jerárquicas autoensambladas.

La deposición fotoquímica de partículas de CuO sobre las estructuras jerárquicas de microesferas mejoró la producción de hidrógeno en la reacción de *water splitting*. Las partículas de CuO actuaron como sitio para reducción del agua. Las partículas de CuO promovieron la transferencia de carga favoreciendo el exceso de electrones, aumentando así la actividad fotocatalítica en las estructuras jerárquicas de microesferas.

---

## Perspectivas

Sintetizar morfologías con planos expuestos a partir de otros semiconductores óxidos metálicos para que sean buenos candidatos en diferentes aplicaciones de remediación ambiental

Realizar la obtención de partículas con planos expuestos para la fase cristalina rutilo del  $\text{TiO}_2$ .

Evaluar la actividad fotocatalítica en la producción de hidrogeno de las diferentes morfologías de anatasa con planos expuestos inmediatamente después de ser sintetizadas.

Estudiar la evolución de los planos expuestos en función del tiempo, temperatura y ambiente químico

---

## Referencias

- [1] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews 95 (1995) 69-96.
- [2] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.
- [3] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A historical overview and future prospects*, Japanes Journal of Applied Physics 44 (2005) 8269-8285.
- [4] S. G. Kumar, L. G. Devi, *Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics*, Journal of Physical Chemistry A 115 (2011) 13211-13241.
- [5] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *Role of nanoparticles in photocatalysis*, Journal of Nanoparticle Research 1 (1999) 439–458.
- [6] A. Adán-Más, D. Wei, *Photoelectrochemical Properties of Graphene and Its Derivatives*, Nanomaterials 3 (2013) 325-356.
- [7] A. Kubacka, M. Fernandez-García, G. Colon, *Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications*, Chemical Reviews 112 (2012), 1555–1614.
- [8] W. Su, S. S. Wei, S. Q. Hu, J. X. Tang, *Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol*, Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 716–720.
- [9] T.-D. N. Phan, H.-D. Pham, T. V. Cuong, E. J. Kim, S. Kim, E. W. Shin, *A simple hydrothermal preparation of TiO<sub>2</sub> nanomaterials using concentrated hydrochloric acid*, Journal of Crystal Growth 312 (2009) 79–85.
- [10] R. Malekfar, N. Mohammadian, S. Abbasian, F. Sadeghi, *A back-scattering laser Raman combination method of EFIRS and SERS to study TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Journal of Alloys and Compounds 488 (2009) 325–327.
- [11] C. K. Nguyen, H. G. Cha, Y. S. Kang, *Axis-Oriented, Anatase TiO<sub>2</sub> Single Crystals with Dominant {001} and {100} Facets*, Crystal Growth & Design 11 (2011) 3947-3953.
- [12] R. Trejo-Tzab, J. J. Alvarado-Gil, P. Quintana, T. Lopez, *Study of the photoactivation of titania Degussa P25 in ethanol–methanol suspensions using a piezoelectric sensor*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 281 (2008) 113–118.

- 
- [13] A. Vittadini, M. Casarin, A. Selloni, *Chemistry of and on TiO<sub>2</sub>-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review*, Theoretical Chemistry Accounts 117 (2007) 663-671.
- [14] W.-J. Ong, L.-L. Tan, S.-P. Chai, S.-T. Yong, A. R. Mohamed, *Highly reactive {001} facets of TiO<sub>2</sub>-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization*, Nanoscale 6 (2014) 1946-2008.
- [15] S. Hu, F. Li, Z. Fan, *A Convenient Method to Prepare Ag Deposited N-TiO<sub>2</sub> Composite Nanoparticles via NH<sub>3</sub> Plasma Treatment*, Bulletin of the Korean Chemical Society 33 (2012) 2309-2314.
- [16] N. Sharotri, D. Sud, *A greener approach to synthesize visible light responsive nanoporous S-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity*, New Journal of Chemistry 39 (2015) 2217-2223.
- [17] M. V. Liga, E. L. Bryant, V. L. Colvin, Q. Li, *Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment*, Water Research 45 (2011) 535-544.
- [18] Z. Xiong J. Maa, W. J. Ng, T. D. Waite, X. S. Zhao, *Silver-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water purification*, Water Research 45 (2011) 2095-2103.
- [19] X. Hu, T. Zhang, Z. Jin, S. Huang, M. Fang, Y. Wu, L. Zhang, *Single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> dous assembled micro-Sphere and their photocatalytic Activity*, Crystal Growth & Design 9 (2009) 2324-2328.
- [20] X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, *Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties*, Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 3152-3153.
- [21] J. Li, D. Xu, *Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of active {100} facets*, Chemical Communications 46 (2010) 2301-2303.
- [22] S. Ding, J. S. Chen, Z. Wang, Y. L. Cheah, S. Madhavi, X. Hub, X. W. Lou, *TiO<sub>2</sub> hollow spheres with large amount of exposed (001) facets for fast reversible lithium storage*, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 1677-1680.
- [24] C. Z. Wen, J. Z. Zhou, H. B. Jiang, Q. H. Hu, S. Z. Qiao, H. G. Yang, *Synthesis of micro-sized titanium dioxide nanosheets wholly exposed with high-energy {001} and {100} facets*, Chemical Communications 47 (2011) 4400-4402.

- 
- [25] C. Z. Wen, H. B. Jiang, S. Z. Qiao, H. G. Yang, G. Q. (M.) Lu, *Synthesis of high-reactive facets dominated anatase TiO<sub>2</sub>*, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 7052-7061.
- [26] J. Pan, X. Wu, L. Wang, G. Liu, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> rods with dominant reactive {010} facets for the photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and use in dye-sensitized solar cells*, Chemical Communications 47 (2011) 8361–8363.
- [27] Y. Dai, C. M. Cobley, J. Zeng, Y. Sun, Y. Xia, *Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets*, Nano Letters 9 (2009) 2455-2459.
- [28] N. Roy, Y. Sohn, D. Pradhan, *Synergy of low-energy {101} and high-energy {001} TiO<sub>2</sub> crystal facets for enhanced photocatalysis*, ACS Nano 7 (2013) 2532-2540.
- [29] M. V. Dozzi, E. Selli, *Specific facets-dominated anatase TiO<sub>2</sub>: fluorine-mediated synthesis and photoactivity*, Catalysts 3 (2013) 455-485.
- [30] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Z.H. Ming Cheng, G. Q. (M.) Lu, *Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant {001}*, Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 4078–4083.
- [31] W. Chen, Q. Kuang, Q. Wang, Z. Xie, *Engineering a high energy surface of anatase TiO<sub>2</sub> crystals towards enhanced performance for energy conversion and environmental applications*, RSC Advances 5 (2015) 20396-20409.
- [32] G. Liu, J. C. Yu, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties*, Chemical Communications 47 (2011) 6763–6783.
- [33] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets*, Nature 453 (2008) 638-641.
- [34] H. Xu, S. Ouyang, P. Li, T. Kako, J. Ye, *High-active anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets exposed with 95% {100} facets toward efficient H<sub>2</sub> evolution and CO<sub>2</sub> photoreduction*, ACS Applied Materials & Interfaces 5 (2013) 1348-1354.
- [35] Q. Shi, Y. Li, E. Zhan, N. Ta, W. Shen, *Vanadia directed synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> truncated bipyramids with preferential exposure of the reactive {001} facet*, Crystal Engineering Communication 17 (2015) 3376-3382.

- 
- [36] D. Zhang, G. Li, X. Yang, J. C. Yu, *A micrometer-size TiO<sub>2</sub> single-crystal photocatalyst with remarkable 80% level of reactive facets*, Chemical Communications (2009) 4381-4383
- [37] Z.-H. Luo, X.-S. Zhou, B. Jin, J. Luo, X.-Y. Xu, L.-Y. Chen, *Synthesis and characterization of novel titanium dioxide microspheres with exposed {001} facets*, Chemistry Letters 44 (2015) 256-258.
- [38] H. B. Jiang, Q. Cuan, C. Z. Wen, J. Xing, D. Wu, X.-Q. Gong, C. Li, H. G. Yang, *Anatase TiO<sub>2</sub> crystals with exposed high-index facets*, Angewandte Chemie International Edition 50 (2011) 3764-3768.
- [39] H. Zhang, Y. Han, X. Liu, P. Liu, H. Yu, S. Zhang, X. Yao, H. Zhao, *Anatase TiO<sub>2</sub> microspheres with exposed mirror-like plane {001} facets for high performance dye-sensitized solar cells (DSSCs)*, Chemical Communications 46 (2010) 8395-8397.
- [40] J. Yu, J. Fan, K. Lv, *Anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells*, Nanoscale 2 (2010) 2144-2149.
- [41] X. Yang, Y. Yang, H. Hou, Y. Zhang, L. Fang, J. Chen, X. Ji, *Size-tunable single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> cubes as anode materials for lithium ion batteries*, Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 3923-3930.
- [42] M. Liu, L. Piao, L. Zhao, S. Ju, Z. Yan, T. He, C. Zhou, W. Wang, *Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis*, Chemical Communications 46 (2010) 1664-1666.
- [43] H. Zhang, Y. Wang, P. Liu, Y. Han, X. Yao, J. Zou, H. Cheng, H. Zhao, *Anatase TiO<sub>2</sub> crystal facet growth: mechanistic role of hydrofluoric acid and photoelectrocatalytic activity*, ACS Applied Materials & Interfaces 3 (2011) 2472-2478.
- [44] J. S. Chen, Y. L. Tan, C. M. Li, Y. L. Cheah, D. Luan, S. Madhavi, F. Y. C. Boey, L. A. Archer, X. W. Lou, *Constructing hierarchical spheres from large ultrathin anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with nearly 100% exposed (001) facets for fast reversible lithium storage*, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 6124-6130.
- [45] L. Wang, L. Zang, J. Zhaoc, C. Wang, *Green synthesis of shape-defined anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals wholly exposed with {001} and {100} facets*, Chemical Communications 48 (2012) 11736-11738.

- 
- [46] H.-B. Kim, H. Kim, W. I. Lee, D.-J. Jang, *Hierarchical mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanostructures with efficient photocatalytic and photovoltaic performances*, Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 9714-9721.
- [47] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO<sub>2</sub> nanorods*, Journal of the American Chemical Society 125 (2003) 14539-14548.
- [48] T. Suprabha, H. G. Roy, J. Thomas, K. P. Kumar, S. Mathew, *Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation*, Nanoscale Research Letters 4 (2009) 144–152.
- [49] B. Wu, C. Guo, N. Zheng, Z. Xie, G. D. Stucky, *Nonaqueous Production of Nanostructured Anatase with High-Energy Facets*, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 17563-17567.
- [50] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO<sub>2</sub> by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach*, Journal of the American Chemical Society 129 (2007) 3564-3575.
- [51] D. Zhang, G. Li, H. Wang, K. M. Chan, J. C. Yu, *Biocompatible anatase single-crystal photocatalysts with tunable percentage of reactive facets*, Crystal Growth & Design 10 (2010) 1130-1137.
- [52] W. Wang, C. Lu, Y. Ni, Z. Xu, *Crystal facet growth behavior and thermal stability of {001} faceted anatase TiO<sub>2</sub>: mechanistic role of gaseous HF and visible-light photocatalytic activity*, Crystal Engineering Communication 15 (2013) 2537-2543.
- [53] K. Lv, Q. Xiang, J. Yu, *Effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets*, Applied Catalysis B: Environmental 104 (2011) 275-281
- [54] M. Xu, F. Teng, J. Xu, T. Lu, M. Chen, *Etched titania nanoplates by both HF and HAc and the photocatalytic activities for degradation of pollutants*, RSC Advances 4 (2014) 8023-8026.
- [55] M. Liu, L. Piao, W. Lu, S. Ju, L. Zhao, C. Zhou, H. Lia, W. Wang, *Flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructures with exposed {001} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis*, Nanoscale 2 (2010) 1115-1117.
- [56] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, *Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets*, Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 13118-13125.

- 
- [57] X. H. Yang, Z. Li, C. Sun, H. G. Yang, C. Li, *Hydrothermal stability of {001} faceted anatase TiO<sub>2</sub>*, *Chemical Materials* 23 (2011) 3486-3494.
- [58] C. Hu, X. Zhang, W. Li, Y. Yan, G. Xi, H. Yang, J. Li, H. Bai, *Large-scale, ultrathin and (001) facet exposed TiO<sub>2</sub> nanosheet superstructures and their applications in photocatalysis*, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 2040-2043.
- [59] G. Liu, C. Sun, H. G. Yang, S. C. Smith, L. Wang, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *Nanosized anatase TiO<sub>2</sub> single crystals for enhanced photocatalytic activity*, *Chemical Communications* 46 (2010) 755-757.
- [60] J. Pan, G. Liu, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO<sub>2</sub> Crystals*, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 2133-2137.
- [61] Q. Xiang, K. Lv, J. Yu, *Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air*, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 557-564.
- [62] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, *Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO<sub>2</sub> exposed (001) facets*, *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 7515-7519.
- [63] W. Guo, F. Zhang, C. Lin, Z. L. Wang, *Direct Growth of TiO<sub>2</sub> Nanosheet Arrays on Carbon Fibers for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Orange*, *Advanced Materials* 24 (2012) 4761-4764.
- [64] G. Liu, H. G. Yang, X. Wang, L. Cheng, J. Pan, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *Visible light responsive nitrogen doped anatase TiO<sub>2</sub> sheets with dominant {001} facets derived from TiN*, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 12868-12869.
- [65] X. H. Yang, H. G. Yang, C. Li, *Controllable nanocarving of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with reactive {001} facets*, *Chemistry European Journal* 17 (2011) 6615-6619.
- [66] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Liu, H. Ji, W. Ma, C. Chen, H. Zhu, J. Zhao, *Control of exposed facet and morphology of anatase crystals through TiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> precursor synthesis and impact of the facet on crystal phase transition*, *Chemical Materials* 26 (2014) 1014-1018.

- 
- [67] H. Zhang, P. Liu, F. Li, H. Liu, Y. Wang, S. Zhang, M. Guo, H. Cheng, H. Zhao, *Facile fabrication of anatase TiO<sub>2</sub> microspheres on solid substrates and surface crystal facet transformation from {001} to {101}*, Chemical European Journal 17 (2011) 5949-5957.
- [68] G. Liu, H. G. Yang, X. Wang, L. Cheng, H. Lu, L. Wang, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO<sub>2</sub> sheets with dominant {001} facets*, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 21784-21788.
- [69] S. Xie, X. Han, Q. Kuang, J. Fu, L. Zhang, Z. Xie, L. Zheng, *Solid state precursor strategy for synthesizing hollow TiO<sub>2</sub> boxes with a high percentage of reactive {001} facets exposed*, Chemical Communications 47 (2011) 6722-6724.
- [70] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, M. Jiang, P. Wang, M.-H. Whangbo, *Highly efficient photocatalyst: TiO<sub>2</sub> microspheres produced from TiO<sub>2</sub> nanosheets with a high percentage of reactive {001} facets*, Chemistry European Journal 15 (2009) 12576-12579.
- [71] W. Q. Fang, J. Z. Zhou, J. Liu, Z. G. Chen, C. Yang, C. H. Sun, G. R. Qian, J. Zou, S. Z. Qiao, H. G. Yang, *Hierarchical structures of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets dominated by {001} facets*, Chemistry European Journal 17 (2011) 1423-1427.
- [72] W. Jiao, L. Wang, G. Liu, G. Q. (M.) Lu, H.-M. Cheng, *Hollow anatase TiO<sub>2</sub> single crystals and mesocrystals with dominant {101} facets for improved photocatalysis activity and tuned reaction preference*, ACS Catalysis 2 (2012) 1854-1859.
- [73] Z. Wang, K. Lv, G. Wang, K. Deng, D. Tang, *Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatase titania*, Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 378-385.
- [74] J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, S. Mann, *One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO<sub>2</sub> hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets*, Crystal Engineering Communication 12 (2010) 872-879.
- [75] X. Zhao, W. Jin, J. Cai, J. Ye, Z. Li, Y. Ma, J. Xie, L. Qi, *Shape and size-controlled synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanocuboids enclosed by active {100} and {001} facets*, Advanced Functional Materials 21 (2011) 3554-3563.
- [76] X. Y. Ma, Z. G. Chen, S. B. Hartono, H. B. Jiang, J. Zou, S. Z. Qiao, H. G. Yang, *Fabrication of uniform anatase TiO<sub>2</sub> particles exposed by {001} facets*, Chemical Communications 46 (2010) 6608-6610.

- 
- [77] W. Yang, J. Li, Y. Wang, F. Zhu, W. Shi, F. Wanc, D. Xu, *A facile synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets-based hierarchical spheres with over 90% {001} facets for dye-sensitized solar cells*, Chemical Communications 47 (2011) 1809-1811.
- [78] Z. Zhao, Z. Sun, H. Zhao, M. Zheng, P. Du, J. Zhao, H. Fan, *Phase control of hierarchically structured mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> microspheres covered with {001} facets*, Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 21965-21971.
- [79] F. Amano, O.-O. Prieto, Y. Terada, T. Yasumoto, T. Shibayama, B. Ohtani, *decahedral single-crystalline particles of anatase titanium(iv) oxide with high photocatalytic activity*, Chemical Materials 21 (2009) 2601-2603.
- [80] C.-T. Dinh, T.-D. Nguyen, F. Kleitz, T.-O. Do, *Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals*, ACS Nano 3 (2009) 3737-3743.
- [81] G. S. Mital, T. Manoj, *A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Chinese Science Bulletin 56 (2011) 1639-1657.
- [82] A. Wold, *Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)*, Chemical Materials 5 (1993) 280-283.
- [83] K.-N. P. Kumar, *Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites*, Scripta Metallurgica et Materialia 32 (1995) 873-877.
- [84] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.
- [85] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, *Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials*, Chemical Reviews 114 (2014) 9919-9986.
- [86] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, Chemiclas Reviews 95 (1995) 735-758.
- [87] W. Q. Fang, X.-Q. Gong, H. G. Yang, *On the unusual properties of anatase TiO<sub>2</sub> exposed by highly reactive facets*, The Journal of Physical Chemistry Letters 2 (2011) 725-734.

- 
- [88] K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation*, Nature 358 (1992) 48-51.
- [89] P. I. Gouma, M. J. Mills, *Anatase-to-rutile transformation in titania powders*, Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 619-22.
- [90] R. A. Evarestov, Y. F. Zhukovskii, A. V. Bandura, S. Piskunov, *Symmetry and models of single-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes with rectangular morphology*, Central European Journal of Physics 9 (2011) 492-501.
- [91] H.-H. Ou, M. R. Hoffmann, C.-H. Liao, J.-H. Hong, S.-L. Lo, *Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over platinized microwave-assisted titanate nanotubes*, Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 74-80.
- [92] D. Aphairaja, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, P. Limsuwan, *Synthesis of Titanate Nanotubes from Thai Leucoxene Mineral*, Procedia Engineering 32 (2012) 1068-1072.
- [93] H.-H. Ou, S.-L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*, Separation and Purification Technology 58 (2007) 179-191.
- [94] S. Pushpakanth, B. Srinivasan, B. Sreedhar, T.P. Sastry, *An in situ approach to prepare nanorods of titania-hydroxyapatite (TiO<sub>2</sub>-HAp) nanocomposite by microwave hydrothermal technique*, Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 492-498.
- [95] X. H. Xia, Y. Liang, Z. Wang, J. Fan, Y.S. Luo, Z.J. Jia, *Synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanostructures*, Materials Research Bulletin 43 (2008) 2187-2195.
- [96] B. Zhao, L. Lin, D. He, *Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment*, Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) 1659-1668.
- [97] X.-D. Meng, D.-Z. Wang, J.-H. Liu, S.-Y. Zhang, *Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites*, Materials Research Bulletin 39 (2004) 2163-2170.
- [98] A. Vittadini, *Defects in Oxygen-Depleted Titanate Nanostructures*, Langmuir 28 (2012) 7851-7858.

- 
- [99] D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming, *Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts*, Chemical Materials 18 (2006) 547-553.
- [100] S. Ribbens, V. Meynen, G. V. Tendeloo, X. Ke, M. Mertens, B. U. W. Maes, P. Cool, E. F. Vansant, *Development of photocatalytic efficient Ti-based nanotubes and nanoribbons by conventional and microwave assisted synthesis strategies*, Microporous and Mesoporous Materials. 114 (2008) 401-409.
- [101] H. Ming, Y. Yan, J. Ming, X. Li, Q. Zhou, H. Huang, J. Zheng, *Porous TiO<sub>2</sub> nanoribbons and TiO<sub>2</sub> nanoribbon/carbon dot composites for enhanced Li-ion storage*, RSC Advances 4 (2014) 12971-12976.
- [102] N. Fu, Y. Wu, Z. Jin, G. Lu, *Structural-dependent photoactivities of TiO<sub>2</sub> nanoribbon for visible-light-induced h<sub>2</sub> evolution: the roles of nanocavities and alternate structures*, Langmuir 26 (2010) 447-455.
- [103] C. L. Wong, Y. N. Tan, A. R. Mohaed, *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal*, Journal of Environmental Management 92 (2011) 1669-1680.
- [104] A. W. Tan, B. Pinguan-Murphy, R. Ahmad, S. A. Akbar, *Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response*, Ceramics International 38 (2012) 4421-4435.
- [105] L. Yu, X. Yang, J. He, Y. He, D. Wang, *A fluorine free method to synthesize nitrogen and lanthanum co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets for enhancing visible-light photocatalytic activity*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 399 (2015) 42-47.
- [106] S. Lee, I.-S. Cho, J. H. Lee, D. H. Kim, D. W. Kim, J. Y. Kim, H. Shin, J.-K. Lee, O. H. S. Jung, N.-G. Park, K. Kim, M. J. Ko, K. S. Hong, *Two-step sol-gel method-based TiO<sub>2</sub> nanoparticles with uniform morphology and size for efficient photo-energy conversion devices*, Chemical Materials 22 (2010) 1958-1965.
- [107] S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, *Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications*, Journal of Materials Science & Technology 18 (2002) 211-217.
- [108] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, *History of sol-gel science and technology (review)*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 43 (2008) 181-192.

- 
- [109] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties, and applications*, *Advanced Materials* 18 (2006) 2807-2824.
- [110] G. H. A. Therese, P. V. Kamath, *Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides*, *Chemical Materials* 12 (2000) 1195-1204.
- [111] R. I. Walton, *Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials*, *Chemical Society Reviews* 31 (2002) 230-238.
- [112] Z. Lai, F. Peng, Y. Wang, H. Wang, H. Yu, P. Liu, H. Zhao, *Low temperature solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with wholly {100} and {001} faceted surfaces*, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 23906-23912.
- [113] C. Z. Wen, Q. H. Hu, Y. N. Guo, X. Q. Gong, S. Z. Qiao, H. G. Yang, *From titanium oxydifluoride (TiOF<sub>2</sub>) to titania (TiO<sub>2</sub>): phase transition and non-metal doping with enhanced photocatalytic hydrogen (H<sub>2</sub>) evolution properties*, *Chemical Communications* 47 (2011) 6138-6140.
- [114] L. Wu, B. X. Yang, X. H. Yang, Z. G. Chen, Z. Li, H. J. Zhao, X. Q. Gong, H. G. Yang, *On the synergistic effect of hydrohalic acids in the shape-controlled synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals*, *Crystal Engineering Communications* 15 (2013) 3252-3255.
- [115] K. Ding, Z. Miao, Z. Liu, Z. Zhang, B. Han, G. An, S. Miao, Y. Xie, *Facile synthesis of high quality TiO<sub>2</sub> nanocrystals in ionic liquid via a microwave-assisted process*, *Journal of American Chemical Society* 129 (2007) 6362-6363.
- [116] C. Yuan, W. Hong-Juan, X. Zhi-Ning, *Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials*, *Transactions of Nonferrous Metal Society. China* 19 (2009) 656-664.
- [117] S. Shi, J.-Y. Hwang, *Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 2 (2003) 101-110.
- [118] S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, D. Basu, *Prospects of microwave processing: An overview*, *Bulletin of Materials Science* 32 (2009) 1-13.

- 
- [119] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, *Anatase TiO<sub>2</sub> with dominant high-energy {001} facets: synthesis, properties, and applications*, Chemical Materials 23 (2011) 4085-4093.
- [120] L. Korösi, S. Papp, E. Csapó, V. Meynen, P. Cool, I. Dékány, *A short solid-state synthesis leading to titanate compounds with porous structure and nanosheet morphology*, Microporous and Mesoporous Materials 147 (2012) 53-58.
- [121] E. Morgado, M. A.S. de Abreu, O. R.C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araújo, *A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content*, Solid State Sciences 8 (2006) 888-900.
- [122] J. Yan, S. Feng, H. Lu, J. Wang, J. Zheng, J. Zhao, L. Li, Z. Zhu, *Alcohol induced liquid-phase synthesis of rutile titania nanotubes*, Materials Science and Engineering B 172 (2010) 114-120.
- [123] T. R. Gordon, M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R. T. Weber, P. Fornasiero and C. B. Murray, *Nonaqueous synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals using TiF<sub>4</sub> to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity*, Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 6751-6761.
- [124] L. Ye, J. Liu, L. Tian, T. Peng and L. Zan, *The replacement of {101} by {010} facets inhibits the photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub>*, Applied Catalysis B 134 (2013) 60-65.
- [125] J. Feng, M. Yin, Z. Wang, S. Yan, L. Wan, Z. Li and Z. Zou, *Facile synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystal sheets with dominant {001} facets based on topochemical conversion*, Crystal Engineering Communications 12 (2010) 3425-3429.
- [126] G.-B. Shan, G. P. Demopoulos, *The synthesis of aqueous-dispersible anatase TiO<sub>2</sub> nanoplatelets*, Nanotechnology 21 (2009) 025604.
- [127] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, *Shape-Controlled Anatase Titanium(IV) Oxide Particles Prepared by Hydrothermal Treatment of Peroxo Titanic Acid in the Presence of Polyvinyl Alcohol*, Journal of Physics and Chemistry C 113 (2009) 3062-3069.
- [128] X. Han, B. Zheng, J. Ouyang, X. Wang, Q. Kuang, Y. Jiang, Z. Xie and L. Zheng, *Control of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with a Series of High-Energy Crystal Facets via a Fluorine-Free Strategy*, Chemistry—An Asian Journal 7 (2012) 2538-2542.

- 
- [129] L. Ye, J. Mao, J. Liu, Z. Jiang, T. Peng, L. Zan, *Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with {101}, {001} or {010} single facets of 90% level exposure and liquid-phase photocatalytic reduction and oxidation activity orders*, Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) 10532-10537.
- [130] C. Noguez, *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment*. Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 3806-3819.
- [131] K. S. W. Sing, D. H. Everett; R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure & Applied Chemistry 57 (1985) 603-619.
- [132] J. Zhang, X. Xiao, J. Nan, Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO<sub>2</sub> with an adjustable crystalline structure, Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 617-622.
- [133] A.-Y. Zhang, L.-L. Long, C. Liu, W.-W. Li, H.-Q. Yu, Electrochemical degradation of refractory pollutants using TiO<sub>2</sub> single crystals exposed by high-energy {001} facets, Water research 66 (2014) 273-282.
- [134] V. Rodriguez-Gonzalez, S. Obregon-Alfaro, L.M. Lozano-Sanchez, Soo-Wohn Lee, *Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver-H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Nanotubes*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 353 (2012) 163-170.
- [135] K. Lv, B. Cheng, J. Yu, G. Liu, *Iodine ions-mediated morphology control of anatase TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity*, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 5349-5362.
- [136] K. M. Parida, N. Sahu, N. R. Biswal, B. Naik, A.C. Pradhan, *Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light*, Journal of Colloid and Interface Science 318 (2008) 231-237.
- [137] H.-J. Choi, M. Kang, *Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO<sub>2</sub>*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3841-3848.
- [138] J. Bandara, C. P. K. Udawatta, C. S. K. Rajapakse, *Highly stable CuO incorporated TiO<sub>2</sub> catalyst for photocatalytic hydrogen production from H<sub>2</sub>O*, Photochemistry and Photobiology Science 4 (2005) 857-861.

- 
- [139] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, J. N. Kondo, K. Domen, M. Hara, K. Shinohara, A. Tanaka, *Cu<sub>2</sub>O as photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation*, Chemical Communications (1998) 357-358.
- [140] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Cu<sub>2</sub>O: a catalyst for the photochemical decomposition of water*, Chemical Communication (1999) 1069-1070.



# **Anexo 1**

## **Cartas de Difracción**



TiO<sub>2</sub>

Titanium Oxide  
Anatase, syn

Lattice : Body-centered tetragonal  
S.G. : I41/amd (141)

a = 3.78450  
c = 9.51430

Z = 4

Mol. weight = 79.90  
Volume [CD] = 136.27  
Dx = 3.895  
V<sub>cor</sub> = 4.96

2θ	I	h	k	l
25.307	999	1	0	1
36.951	59	1	0	3
37.792	185	0	0	4
38.570	70	1	1	2
48.043	243	2	0	0
51.956	1	2	0	2
53.886	149	1	0	5
55.068	152	2	1	1
62.113	26	2	1	3
62.689	110	2	0	4
68.756	46	1	1	6
70.298	52	2	2	0
74.052	4	1	0	7
75.050	77	2	1	5
76.044	20	3	0	1
78.661	1	2	0	6
80.736	3	0	0	8
82.167	5	3	0	3
82.682	38	2	2	4
83.167	16	3	1	2

ICSD collection code: 063711  
Temperature factor: ATF  
Remarks from ICSD/CSD: REM RVP.  
Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF 21-1272.  
Data collection flag: Ambient.

Howard, C.J., Sabine, T.M., Dickson, F., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 47, page 462 (1991).  
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).

Radiation : CuKα1  
Lambda : 1.54060

Filter : Not specified  
d-sp : Calculated spacings

TiO <sub>2</sub>	
Titanium Oxide Rutile	
Lattice : Tetragonal	Mol. weight = 79.90
S.G. : P42/mnm (136)	Volume [CD] = 62.45
a = 4.59400	Z = 2
c = 2.95900	

2 $\theta$	I	h	k	l
27.434	999	1	1	0
36.076	423	1	0	1
39.188	66	2	0	0
41.236	163	1	1	1
44.040	60	2	1	0
54.316	459	2	1	1
56.622	133	2	2	0
62.752	61	0	0	2
64.043	61	3	1	0
65.504	5	2	2	1
68.999	146	3	0	1
69.794	72	1	1	2
72.412	7	3	1	1
74.394	2	3	2	0
76.530	15	2	0	2
79.823	8	2	1	2
82.330	29	3	2	1
84.242	18	4	0	0
87.473	7	4	1	0
89.541	43	2	2	2

ICSD collection code: 016636  
 Remarks from ICSD/CSD: REM REF.  
 Test from ICSD: At least one TF missing.  
 Sample source or locality: Specimen from Val Traversch, Switzerland.  
 Additional pattern: See PDF 21-1276.  
 Temperature factor: ITF.  
 Data collection flag: Ambient.

Baur, W.H., Acta Crystallogr., volume 9, page 515 (1956).  
 Calculated from ICSD using POWD-12++

Radiation : CuK $\alpha$ 1	Filter : Not specified
Lambda : 1.54060	d-sp : Calculated spacings

Pattern : 76-1489		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
AgO		2 $\theta$	I	h	k	l
Silver Oxide		32.167	999	1	1	1
		37.313	335	2	0	0
		53.795	324	2	2	0
		64.076	265	3	1	1
		67.293	56	2	2	2
		79.551	35	4	0	0
		88.403	79	3	3	1
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 123.87				
S.G. : F-43m (216)		Volume [CD] = 111.70				
a = 4.81600		Dx = 7.366				
		Dm = 7.440				
	Z = 4	V <sub>cor</sub> = 15.36				
<p>ICSD collection code: 035662  <i>Test from ICSD:</i> Calc. density unusual but tolerable.  <i>Test from ICSD:</i> No R value given.  <i>Test from ICSD:</i> At least one TF missing.  <i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>						
<p>Stehlik, B., Woldenthaler, P., Collect. Czech. Chem. Commun., volume 24, page 1416 (1959).            Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).</p>						
Radiation : CuK $\alpha$ 1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				

Na <sub>2</sub> O
Sodium Oxide

2 $\theta$	I	h	k	l
27.820	250	1	1	1
32.232	413	2	0	0
46.228	999	2	2	0
54.816	52	3	1	1
57.474	82	2	2	2
67.445	101	4	0	0
74.455	12	3	3	1
76.734	74	4	2	0
85.678	144	4	2	2

Lattice : Face-centered cubic	Mol. weight = 61.98
S.G. : Fm-3m (225)	Volume [CD] = 170.95
a = 5.55000	Dx = 2.408
Z = 4	V <sub>cor</sub> = 3.21

ICSD collection code: 060435  
 Test from ICSD: No R value given.  
 Test from ICSD: At least one TF missing.  
 Data collection flag: Ambient.

Zintl, E., Harder, A., Dauth, B., Z. Elektrochem., volume 40, page 588 (1934).  
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).

Radiation : CuK $\alpha$ 1	Filter : Not specified
Lambda : 1.54060	d-sp : Calculated spacings



# **Anexo 2**

## **Isotermas de adsorción**



La mayoría de las isothermas de adsorción pueden ser agrupadas en seis tipos, los cuales se muestran en la Fig. 1. En muchos casos la baja superficie de cobertura reduce la isoterma a una forma lineal, la cual es asignada a la región de la ley de Henry, la cual propone que la región lineal podría caer posteriormente a la presión experimental más baja medible.

La isoterma reversible Tipo I es cóncava hacia el eje  $P/P_0$  y se aproxima al valor límite como  $P/P_0 \rightarrow 1$ . La isoterma Tipo I se presenta en sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas, por ejemplo el carbón activado y ciertos óxidos porosos.

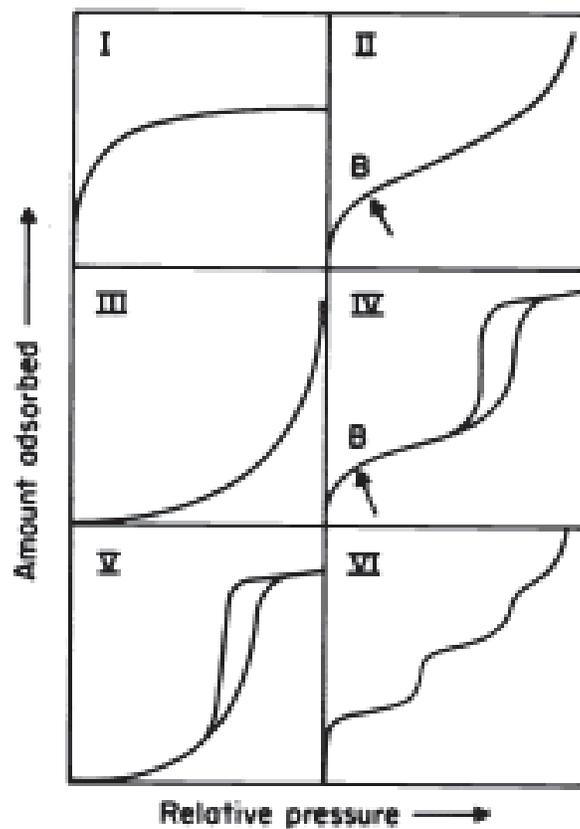


Fig. 1. Tipos de isothermas de fisorción.

---

La isoterma reversible Tipo II es característica de una isoterma obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso. Esta isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa no restringida. El punto B indica el inicio de la sección media lineal de la isoterma. Dicho punto es algunas veces tomado como indicador de estado en el cual la cobertura de la monocapa es completa y la adsorción de la multicapa está cerca de comenzar.

La isoterma reversible Tipo III es convexa al eje  $P/P_0$  sobre su rango entero y de esta manera no exhibe el punto B. Las isotermas de este tipo no son comunes pero son un número de sistemas el cual da a la isoterma una curvatura gradual y un indistinto punto B. En estos casos las interacciones adsorbente-adsorbato juegan un papel importante.

Las propiedades características de las isotermas Tipo IV son sus curvas de histéresis, las cuales están asociadas a la condensación de capilaridad que tiene lugar en materiales mesoporosos, y la comprensión limitante sobre el rango alto de  $P/P_0$ . La parte inicial de la isoterma Tipo IV es atribuida a la adsorción monocapa-multicapa desde que sigue el mismo patrón como la parte correspondiente en la isoterma Tipo II obtenida con la adsorptividad sobre la misma área de superficie del adsorbente en la forma no porosa. La isoterma Tipo IV se presenta en muchos adsorbentes industriales mesoporosos.

La isoterma Tipo VI, en la cual la agudeza de los intervalos depende del sistema y la temperatura de la adsorción multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del intervalo representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbente y, en el mismo caso, permanece cercanamente constante por dos o tres capas adsorbentes.

### **Histéresis de la adsorción**

La histéresis aparece en el rango de multicapa de la isoterma de Fisorción, la cual es usualmente asociada con la condensación de capilaridad en las

---

estructuras mesoporosas. Tales curvas de histéresis podrían exhibir una amplia variedad de formas, como se muestra en la Fig. 2. Dos extremos son denominados H1 y H4. En el primero las dos divisiones son casi verticales y cercanamente paralelas sobre un rango apreciable de la absorción de gas, mientras que en la última la estructura es casi horizontal y paralela a través de una amplia gama de  $P/P_0$ .

Los Tipos H2 y H3 son considerados como intermediarios entre estos dos extremos. Una característica común de las curvas de histéresis es que la región abrupta de la abertura de la desorción sigue hacia el punto más bajo (para una adsorividad dada a una temperatura dada) a una presión relativa la cual es casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso pero depende principalmente de la naturaleza adsorativa.

No obstante el efecto de varios factores sobre la histéresis de la adsorción no está completamente comprendido, las formas de las curvas de histéresis han sido algunas veces identificadas con estructuras porosas definidas. De este modo, la Tipo H1 es algunas veces asociada con materiales porosos que consisten de aglomerados o esferas compactas uniformes en un arreglo regular y tiene una estrecha distribución de tamaño de poro.

Muchos adsorbentes porosos (geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos) tienden a presentar la curva de histéresis Tipo H2, pero en tales sistemas la distribución del tamaño de poro y forma no está bien definida. Cabe mencionar que la curva H2 es especialmente difícil de interpretar.

La curva de histéresis Tipo H3, la cual no exhibe ningún límite de adsorción a altos valores de  $P/P_0$ , es observada en agregados de partículas tipo placas con poros en forma de ranura. Similarmente, la curva Tipo H4 es algunas veces asociada a poros estrechos, pero en este caso la isoterma Tipo I es indicativa de microporosidad.

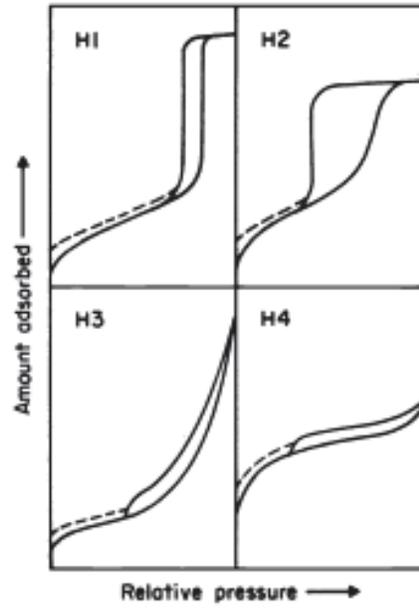


Fig. 2. Tipos de curvas de histéresis.



# **Anexo 3**

## Energía de banda prohibida



---

En un semiconductor la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) es aquella energía que necesita un electrón, localizado en la banda de conducción, para desplazarse a la banda de valencia. Debido a las propiedades semiconductoras que presenta el  $\text{TiO}_2$ , es posible calcular su energía de banda prohibida a través de la siguiente ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  la energía del fotón y  $m=1$  para una transición directa entre bandas.

El estudio de la pendiente en la curva de absorción muestra que hay una caída exponencial. El análisis de esta caída se ha sugerido como el método más apropiado para determinar la posición de la energía de banda prohibida. De igual forma, la sección lineal en el espectro de reflectancia difusa se ha tomado como medida de la  $E_g$ ; Shapiro fue uno de los primeros investigadores en medir la  $E_g$  por extrapolación en la porción lineal del espectro con el eje x [11] (ver figura 1). Para un correcto análisis de la  $E_g$ , el espectro de reflectancia debe ser corregido por la ecuación de Kubelka-munk, la cual es una magnitud proporcional al coeficiente de extinción ( $\alpha$ ):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Finalmente el valor de la energía de banda prohibida es obtenido a través del grafico  $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ , por extrapolación de la línea de la curva de absorción de la abscisa, también llamado grafico de Tauc [].

A continuación se describen los pasos a seguir para la obtención del valor de la energía de banda prohibida:

1. Del grafico de reflectancia difusa de UV en origen, se procede a la instrucción data selector, donde se selecciona la pendiente de la curva.
2. Se realiza un ajuste de la pendiente entrando al menú de análisis y se procede con la instrucción fit linear
3. Se obtienen los siguientes datos:

---

$$Y = A + B \cdot X$$

	Valor	Error estándar
A	111.26615	1.73687
B	-0.29655	0.00488

1. Se sustituyen los valores obtenidos dentro de la siguiente fórmula:

$$E_g = \frac{1239.84 \times m}{-b}$$

2. Se obtiene el valor de energía de banda prohibida:

$$E_g = 3.30 \text{ eV}$$



# **Anexo 4**

## **Publicaciones**





# Insights into nanocube-like morphological transformation of P25 by microwave-assisted hydrothermal method



I. Anel Perales-Martínez<sup>a</sup>, Vicente Rodríguez-González<sup>a,\*</sup>, Soo-Wohn Lee<sup>b</sup>

<sup>a</sup> División de Materiales Avanzados, IPICYT (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica), Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a. sección C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México

<sup>b</sup> Department of Environmental Engineering, Sun Moon University, Asan, South Korea

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 22 November 2013

Accepted 21 February 2014

Available online 27 February 2014

### Keywords:

Square-shaped TiO<sub>2</sub>

HF capping agent

Nanocube-like TiO<sub>2</sub>

Microwave-assisted hydrothermal method

## ABSTRACT

Nanosized cuboid-like TiO<sub>2</sub> with anatase–rutile structure was synthesized by using a microwave-assisted hydrothermal method. Silver nanoparticles, which were photoreduced on TiO<sub>2</sub> P25 (STiO<sub>2</sub>), or TiO<sub>2</sub> P25 was used as the precursor and HF was the source of F<sup>-</sup> ions, which played the role of capping agents. The synthesis was performed at pH 2 and 190 °C for 5 h. Fluorine species (HF) are important as stabilizing and shape-controlling agents which lead to the formation of TiO<sub>2</sub> square-shaped plate nanoparticles.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nanostructures have attracted great attention due to their physicochemical properties, which are directly dependent on the size and shape of the materials, and for their special properties in comparison with the bulk phase [1,2]. The ability to control the size, shape, structure and surface properties of nanomaterials is essential to study their intrinsic properties [3]. TiO<sub>2</sub> is one of the most important wide-band gap semiconductor materials that have been studied extensively due to its potential applications in a broad range of fields such as photocatalysis, smart surface coatings, dye-sensitive solar cells, photochromic devices and gas sensing [4,5]. It is wellknown that some TiO<sub>2</sub> physicochemical properties such as adsorption, reactivity, selectivity and surface properties are critical for determining photocatalytic reaction efficiencies which largely depend on the exposed crystal facet [1,6,7]. In this sense, several investigations have been carried out to obtain nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with specific morphology of exposed facets [4,8–10]. For TiO<sub>2</sub> anatase, theoretical studies indicate that the order of the average surface energies is  $\gamma\{001\}$  (0.90 J m<sup>-2</sup>) >  $\gamma\{100\}$  (0.53 J m<sup>-2</sup>) >  $\gamma\{101\}$  (0.44 J m<sup>-2</sup>) [1,6,10–12]. However, the most stable and frequently observed surface on TiO<sub>2</sub> anatase micro- and nanostructures has (101) orientation because of the minimization of the surface energy of the crystals [11–14]. In particular, to get nanostructures with {001} and {101} surface exposed faces, most studies use HF as the source for generating the F<sup>-</sup> ion,

which is used as a capping agent, and TiF<sub>4</sub> as a titanium source. So far, no research work on the direct transformation from a commercial material such as titanium dioxide P25, which features heterogeneous irregular nanoparticles, has been reported. Moreover, the modification of TiO<sub>2</sub> with noble metals such as silver has proved to be an effective method to avoid recombination of charges and improve absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum. In the present study, we report the direct synthesis of cuboid-like shape Ag/TiO<sub>2</sub> materials by means of a practical microwave-assisted hydrothermal method (MWA-H) under acidic conditions.

## 2. Experimental

The photochemical deposition of AgNPs on TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (75% anatase, 25% rutile) was carried out under UV-C light exposition according to our previous work [15]. The concentration of AgNPs was 1 wt%. The so-obtained powder is referred to as STiO<sub>2</sub>.

The cube-like nanocrystals were synthesized by the MWA-H method. First, 2 g of STiO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub> was suspended in 50 mL of a 0.1 M solution of HF (pH ~2). The slurry was placed in an ultrasonic bath to eliminate aggregates and then stirred at room temperature. The mixture was placed in a 150 mL Teflon vessel and heated under microwave irradiation by using a microwave reactor (model MWO-1000S, EYELA; Japan). The temperature was fixed at 190 °C for 5 h, 400 rpm and a maximum variable microwave irradiation power of 195 W. Subsequently, the mixture was cooled down until it reached room temperature and neutralized

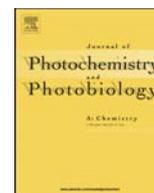
\* Corresponding author. Tel.: +52 44483 42000x7295.

E-mail address: [vicente.rdz@ipicyt.edu.mx](mailto:vicente.rdz@ipicyt.edu.mx) (V. Rodríguez-González).



Contents lists available at ScienceDirect

# Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)

## Facile synthesis of InVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic properties under UV–vis irradiation

I.A. Perales-Martínez<sup>a</sup>, V. Rodríguez-González<sup>a,\*\*</sup>, Soo-Wohn Lee<sup>b</sup>, S. Obregón<sup>c,\*</sup><sup>a</sup> División de Materiales Avanzados, IPICYT (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica), Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, 78216 San Luis Potosí, Mexico<sup>b</sup> Department of Environmental Engineering, Sun Moon University, Galsan-Ri, Tangjung-Myon, 336-708 Asan Chungnam, South Korea<sup>c</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. C/Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 13 August 2014

Received in revised form 20 November 2014

Accepted 22 November 2014

Available online 24 November 2014

## Keywords:

InVO<sub>4</sub>TiO<sub>2</sub>

Heterojunction

Photocatalysis

Microwave synthesis

Phenol

## ABSTRACT

The InVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction system has been prepared by means of a practical impregnation method in alcoholic media. The obtained photocatalysts were characterized by several techniques, such as X-ray powder diffraction (XRD), UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and electron microscopy (SEM/TEM). Also, nitrogen adsorption–desorption isotherms were employed in order to determine the surface area (BET) and pore-size distribution (BJH) of the samples. We have observed that the addition of InVO<sub>4</sub> did not provide changes in the structural and textural properties of TiO<sub>2</sub> but substantially improved its photocatalytic properties. The best photocatalytic performance for the degradation of phenol was achieved for TiO<sub>2</sub> with 0.5 wt.% loading of InVO<sub>4</sub>. From these results it can be inferred that the effective separation of the charge carriers produced an improvement in the photocatalytic performances of the InVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts. In the same way, a possible mechanism is discussed in order to explain the enhanced photoactivity under UV–vis irradiation.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, photocatalysis is considered one of the most promising oxidation processes [1]. This green technology has a wide range of environmental applications such as degradation of organic pollutants, production of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by water splitting, photodegradation of polymers and sterilization of microorganisms such as bacteria and noxious algae [2–6]. TiO<sub>2</sub> anatase is considered as the most widely investigated photocatalyst due to its high photoactivity, chemical stability and low cost [7]. However, anatase is only photoactive under UV light irradiation with wavelengths shorter than 390 nm. Therefore, a recent research trend to find new visible light-driven photocatalysts has been developed. Semiconductors such as NaTaO<sub>3</sub>, TaON, Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, among others have been studied due to their photocatalytic behaviors under visible light irradiation [8–11]. Recently, InVO<sub>4</sub> has been found to be an excellent visible-light driven photocatalyst to produce H<sub>2</sub> by water splitting process and photodegradation of organic pollutants [12,13]. This semiconductor has two polymorphic forms, a

monoclinic and an orthorhombic crystalline phase where both structures consist of VO<sub>4</sub> tetrahedra sharing corners to InO<sub>6</sub> groups which form chains in the first and compact In<sub>4</sub>O<sub>6</sub> groups in the latter phase [14].

Generally, during the photocatalytic process less than 1% of the photogenerated electrons and holes are involved in the photocatalytic process generating highly reactive species such as hydroxyl radicals [15]. The rest of the photogenerated charge carriers recombine without participating in any chemical reaction. Therefore, a great effort has been devoted to design novel heterojunctions between TiO<sub>2</sub> and narrow band gap semiconductors in order to decrease the recombination of the photogenerated charge carriers. Huang et al. have prepared a novel LaVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocrystalline heterojunction by a simple coupling synthesis by incorporating LaVO<sub>4</sub> powder during the preparation of TiO<sub>2</sub> by sol-gel method [16]. The heterojunction showed an enhanced photodegradation of benzene as compared to bare TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. In the same way, Hu et al. have reported the preparation of the BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction by means of the addition of BiVO<sub>4</sub> powder to a TiO<sub>2</sub> colloidal solution prior to ultrasonic treatment [17]. The optimum amount of BiVO<sub>4</sub> was found to be 0.5 wt.% for the degradation of benzene in gas phase. Taking into account the previous work on TiO<sub>2</sub> heterojunction systems, it is possible to consider InVO<sub>4</sub> as an ideal sensitizer semiconductor [18–20]. In the present work, we report the

\* Corresponding author. Tel.: +34 954 48 95 36x909225; fax: +34 954 46 01 65.

\*\* Corresponding author. Tel.: +52 44 48 34 20 00x7295.

E-mail addresses: [vicente.rdz@ipicyt.edu.mx](mailto:vicente.rdz@ipicyt.edu.mx) (V. Rodríguez-González), [sergio.obregon@icmse.csic.es](mailto:sergio.obregon@icmse.csic.es) (S. Obregón).

# Facile Synthesis of Decahedral Particles of Anatase TiO<sub>2</sub> with Exposed {001} Facets

I. A. Perales-Martínez<sup>1,\*</sup>, V. Rodríguez-González<sup>1,\*</sup>, S. Obregon-Alfaro<sup>2</sup>, and Soo-Wohn Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*División de Materiales Avanzados, IPICYT (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica), Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a. sección C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México*

<sup>2</sup>*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, C/Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain*

<sup>3</sup>*Department of Environmental Engineering, Sun Moon University, Asan, South Korea*

This paper reports a facile synthesis of decahedral particles of anatase TiO<sub>2</sub> dominated by {101} and {001} faces. The decahedral particles has been enhanced by means a microwave-assisted hydrothermal method using TiF<sub>4</sub> as a titanium precursor and HF as capping agent to promote oriented growth and formation of {001} faces in only 4 h. The prepared samples were characterized by scanning electron microscopy, high resolution of transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The morphology of anatase TiO<sub>2</sub> particles is consisted of near-perfect-truncated-bipyramid-shape. Reaction time is a key factor to obtain truncated-bipyramid-shaped particles with sharp and well-defined edges. Reaction times longer than 4 h induce irregular particles. Decahedral anatase TiO<sub>2</sub> particles are truncated bipyramid crystals which have eight {101} and two {001} facets at top/bottom surfaces. The average size of decahedral anatase TiO<sub>2</sub> particles are ~250 nm for the samples obtained without applying the microwave irradiation and ~350 nm for reaction 4 h.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> Decahedral Particles, {101} and {001} Exposed Faces, Microwave-Assisted Hydrothermal Method.

## 1. INTRODUCTION

In recent years, the synthesis and characterization of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) micro and nanostructures have attracted great interest due their physicochemical properties, which are directly dependent on the size and shape.<sup>1,2</sup> In particular, some TiO<sub>2</sub> physicochemical properties such as reactivity, selectivity and surface properties are critical for determining photocatalytic reaction efficiencies which largely depend on the exposed crystal facet.<sup>3–6</sup> In this context, numerous recent publications have focused on synthetically controlling the facets exposed in the anatase phase of TiO<sub>2</sub>.<sup>7–12</sup> The most stable form of the anatase polymorph is a tetragonal bipyramidal structure in which primarily {101} facets of anatase are exposed, with a small percentage of {001} facets, as predicted by the Wulff construction.<sup>13–17</sup> Several authors have shown that the use of HF during the hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> stabilizes the {001} facet relative to the {101} facet, allowing for the formation of truncated bipyramidal structures, in the micrometer-size range.<sup>5,7,10,11,18,19</sup> For TiO<sub>2</sub> anatase,

theoretical studies indicate that the order of the average surface energies is  $\gamma\{001\}$  (0.90 Jm<sup>-2</sup>) >  $\gamma\{100\}$  (0.53 Jm<sup>-2</sup>) >  $\gamma\{101\}$  (0.44 Jm<sup>-2</sup>).<sup>13,19,20,21</sup> Generally, the facets with high surface energies diminish quickly during a crystal growth process for the minimization of the total surface energy. Therefore, anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {100} facets are rarely observed, especially in the same structure. Most of the anatase TiO<sub>2</sub> micro- and nanostructures reported to date are dominated by {101} facets because of the minimization of the surface energy of the crystals.<sup>22–25</sup> Because the {001} facets are more reactive compared with {101} facets, high photocatalytic efficiency is expected for anatase TiO<sub>2</sub> particles with {001} and {100} facets. It is well-known that the role of capping agents is crucial to selectively adsorb and hence reduce the surface free energy of materials with more active sites inhibiting the crystal growth along any direction obtaining anatase faceted nanoparticles.<sup>8,10,16</sup> This in turn results in the preservation of highly reactive crystal facets by tuning the growth rates to the specific crystal facets. In particular, to get nanostructures with {001} and {101} surface exposed faces, most studies

\*Authors to whom correspondence should be addressed.