



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**Síntesis de Xerogeles y Preparación de Recubrimientos  
Nanoparticulados de TiO<sub>2</sub>-Anatasa Dopada con Er<sup>3+</sup> o Eu<sup>3+</sup>  
para Aplicaciones Fotoluminiscentes**

Memoria presentada por

**Mario Borlaf Pinar**

Para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores

**Prof. Rodrigo M<sup>a</sup> Moreno Botella**

**Dra. M<sup>a</sup> Teresa Colomer Bas**

**INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

**MADRID, 2013**



Esta tesis ha sido realizada en el departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Se enmarca dentro de los proyectos financiados por el Ministerio de Ciencia e Innovación, MAT2009-14369-C02, y por el Ministerio de Economía y Competitividad, MAT2012-31090.

El autor agradece la financiación económica otorgada por el CSIC a través de la concesión de una beca JAE-Pre nº 083.



Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la mención “Doctor Internacional” en el Título de Doctor según la normativa de enseñanzas oficiales de posgrado de la Universidad Autónoma de Madrid y que han sido establecidos en la Disposición Transitoria Primera del Real Decreto 99/2011, de 28 de enero, por el que se regulan las enseñanzas oficiales de doctorado. Dicha memoria de tesis ha sido informada por dos doctores pertenecientes a instituciones de educación superior no españolas:

Prof. Dr. Wenjea Jack Tseng

National Chung Hsing University

Taiwán

Ing. Dr. Frédéric Boschini

University of Liège

Bélgica



*A Enrique e Irene, mis padres*

*A Oscar, mi hermano*





## **AGRADECIMIENTOS**

Siempre se dejan para el final y siempre son los más complicados de escribir porque sabes que es lo que todo el mundo se va a leer. Tengo que confesar que los llevo pensando mucho tiempo y, aún así, me ha costado empezar. Pero hay que hacerlo y me niego a recurrir a la típica frase “es de bien nacidos...” que está muy vista ya. Las personas que aquí aparezcan serán porque se lo han ganado y han contribuido en mayor o menor medida, de forma directa o indirecta, a este trabajo, es decir, no hay agradecimientos por compromiso, sino porque os lo merecéis, así que GRACIAS.

En primer lugar, a pesar de las posible consecuencias, quiero agradecer a los mayores responsables de que haya llegado hasta aquí. Ellos, con tan solo una frase (Jesucristo con una palabra podía sanar), han conseguido que todas las decisiones que he tomado sean en base a ella, por ello creo que se merecen este hueco y esta prioridad, porque sin la frase “mientras puedas sigue estudiando” no habría llegado hasta aquí. A mis padres, Irene y Enrique, por esta frase y por una gran infinidad de cosas, porque a pesar de que os he mantenido al margen de este trabajo, muchas veces habéis pagado las consecuencias sin motivo alguno, simplemente gracias. Otro de los que han pagado a veces las consecuencias ha sido mi hermano Oscar, por eso aprovecho para decirte aquí que gracias por aguantarlo y por conseguir que después de un día intenso, pueda llegar a desconectar contigo con nuestros eternos enfrentamientos cibernéticos, gracias por ello.

Y ahora bien, después de esto, comienza lo que se suele ver, pero con mi toque personal.

Al Prof. Dr. Rodrigo Moreno y a la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Colomer, por... ¿por qué? Este trabajo también es vuestro, por lo que sintiéndolo mucho, no os voy a agradecer por él. Lo primero, agradeceros lo bien que me habéis tratado desde el principio, porque a pesar de que casi no vengo al ICV, gracias a que no me concedieron la beca inicialmente y todos sabemos el porqué, nunca me presionasteis ni intentasteis retenerme, sino todo lo contrario. Gracias por lo que me habéis enseñado y sobre todo por haberme tratado siempre como a uno más, al mismo nivel, contando conmigo para dar mi opinión, participar en eventos, etc. Gracias por aguantar mis manías, mis cabezonerías, darme total libertad en el laboratorio, confiar en mí y permitirme representaros en muchos casos. Porque a pesar de que hemos tenido nuestros momentos de tensión y desacuerdos,

siempre hemos mantenido reuniones agradables y al final todo ha sido consensuado. Por evitar que agentes externos estropeen este trabajo, gracias.

A la Dra. M<sup>a</sup> Isabel Nieto, por todo su apoyo durante estos años. Porque aunque al principio las cosas fueron difíciles, al final lo hemos superado y a día de hoy no nos faltan momentos para discutir resultados o disfrutar juntos de unos minutos de risas. Por ser una de las personas que más se ofrecen del grupo para ayudar en cualquier cosa y brindar su apoyo desinteresadamente, gracias.

A la Prof. Dra. Alicia de Andrés, porque gracias a ella he aprendido muchas cosas. Por brindarnos la oportunidad de trabajar con ella, facilitarme el uso del equipo y dedicarme mucho tiempo a la discusión de resultados, gracias.

Al Prof. Dr. Angel Luis Ortiz, por toda su dedicación, sus explicaciones e instrucciones. Por toda la influencia que ha tenido sobre este trabajo, por todo lo que me ha enseñado, por su excelente colaboración y por saber diferenciar momentos serios de otros más distendidos, gracias.

A la Prof. Dra. Rosalia Serna, por no rendirse, saber transmitir positividad de cada paso científico que se da, contar conmigo desde un principio, su trato cercano y su total disponibilidad. Por enseñarme una gran cantidad de cosas y ser paciente con todas mis preguntas y mis manías, gracias.

Al Prof. Dr. Vicente Fernández, por ser el responsable de introducirme en el mundo de la investigación. Porque es de los pocos profesores que he conocido que le gusta enseñar y eso se nota. Por saberme transmitir esa curiosidad que todo investigador debe tener y por haber contribuido en mi formación y en mi carrera científica. Sobre todo por esos momentos distendidos donde realmente se conoce a la persona, gracias.

*This Thesis would not have been possible without the valuable contribution of different research centers. Grateful thanks to Prof. Dr. Wenjea Jack Tseng, for accepting my short stay in Taiwan, for the patience with my “not very well” English and for the valuable scientific discussions. I am especially grateful you and your group for the friendly and warmly welcome that made my life easier in all aspects: social and experimental.*

*Thanks to Ing. Dr. Frédéric Boschini, for the opportunity to stay in Liège and grateful thanks also for your support and valuable contributions in this Thesis and our profitable collaboration. I especially remember your kind attention, your daily smile and good sense of humor that I can appreciate during all my stay and also during our days in Puerto Vallarta, where we agreed that I will visit your lab. First impressions are always correct and determine the future.*

Al Prof. Dr. David Tudela, por aceptar la tutoría de este trabajo. Gracias por su colaboración y disponibilidad.

No me puedo olvidar de todos los que han colaborado en mayor o menor medida en este trabajo: Dr. Enrique Sastre, Dr. Adrián Gómez, Dra. Laura Pascual, Socorro Benito, Dra. Sara Serena, Cristina Guerrero, Aritz Iglesias, Laura Peláez, Dr. Johann Toudert e Iván Camps, muchas gracias por vuestra colaboración. Tengo que destacar la especial colaboración e implicación de Isabel Pacheco y Fátima Cabello, las cuales muchas veces han dedicado gran parte de su tiempo y esfuerzo como si esta tesis fuese suya. Muchas gracias a las dos.

Tampoco me puedo dejar sin nombrar a todos aquellos que han pasado por nuestro grupo durante estos años y que han sido considerados parte de él con creces por saberse mimetizar con nosotros. Así, José M<sup>a</sup> Poveda, Mónica Vicent, Pablo Carpio, Dra. Amparo Borrell, Dra. Rosineide Junkes, Ricardo Fernández, Dominique Hautcoeur y Luiz Eloi Vieira. A todos vosotros gracias por haber sido tan agradables, contribuir al bienestar del grupo, renovar los aires que nos rodeaban y facilitar la generación de momentos de risas. Tengo que hacer especial mención a Acacio Rincón, Prof. Dra. Adriana Chinelatto, María Díaz y Sergio Alfaraz, porque cada uno sois muy distintos y habéis contribuido a vuestra manera, por ejemplo, por citar algo de todo lo que habéis aportado, los resúmenes de Acacio han sido indescriptibles, una sola frase ha servido para sentenciar discusiones de media hora arrancando carcajadas; Adriana con su buen humor y su mala suerte con el tiempo, aportando todos los días una sonrisa agradable que no son muy abundantes por estas tierras; María por su implacable sinceridad, la cual sentencia y a la vez provoca carcajadas; y Sergio con su paciencia, que el pobre ha sufrido mucho en muchas ocasiones, pero ahí que ha aguantado. Gracias especiales a los cuatro.

¿Y los “becarios”? De ese grupo citar a Laura Muñoz, Nerea Mascaraque, Cristina Ramírez, Ana García, Dra. Paola Parente y Dr. Julián Jiménez, gracias por haber hecho mi estancia más agradable, por preguntarme y preocuparos por mí y por no haberos dejado influenciar, consiguiendo mantener una buena relación conmigo. Dentro de este grupo tengo que hacer una mención especial a Benito Román, Dra. Jadra Mosa, Dra. Laura Villaseca, Dra. Noemí Arconada, Dra. Araceli de Pablos, Dr. Israel Lorite y Dr. Emilio López (mi hermano mayor). Gracias por vuestro especial apoyo, por hacerme la estancia mucho más agradable, por nuestras cosas confidenciales, por ser más que compañeros de trabajo, por confiar en mí y por permitirme confiar en vosotros. Muchas gracias por todo.

Y sí, sé que os estáis buscando, pero os tengo que sacar del grupo general porque habéis sido muy especiales para mí durante este tiempo. Tanto que a pesar de que dije el primer día “vengo a trabajar, no a hacer amigos”, habéis sido capaces de haceros un hueco en mi vida personal. Os toca:

A Víctor Manuel Candelario (mi hermano pequeño), por su forma de ser, sin más. Aporta a diario una simpatía, un buen carácter y una dosis de energía que ya quisiéramos poder disfrutarla todo el año. Porque gracias a ello los momentos difíciles se superan con menor esfuerzo, porque es capaz de animarnos en los peores momentos, porque es una persona muy cercana y porque hace que la gente nunca se canse de estar a su lado. Gracias por todo ello, espero mantener el contacto por mucho tiempo.

Y sí, a mis chicas, Tamara Molina y Carmen Alcázar. Desde el primer día que os fuisteis ya todo era diferente. No puedo describir lo que sentí cuando al día siguiente subí a buscaros, yo todo inocente a pesar de que lo sabía, vi los sitios vacíos y el laboratorio con un penetrante silencio. Aunque seguimos en contacto, os echo de menos, no es lo mismo teneros todos los días a teneros cada equis tiempo. No sé qué agradecereros porque necesitaría un capítulo entero. Desde que empezamos con nuestro comité clandestino, nuestro propio Triángulo de las Bermudas en el laboratorio 260 (porque nadie se atrevía a entrar cuando nos encerrábamos), tantos momentos agradables de carcajadas sin parar, inolvidables ratos que quedarán en mis adentros, hasta tanta ausencia y vacío que nadie ha podido suplir, demuestra que sois personas maravillosas que dejáis huella allí donde

vayáis. Gracias por todo vuestro apoyo durante todos estos años y gracias por estar ahí siempre. Gracias por todo y gracias una vez más porque sí.

Finalmente, y no por ello menos importantes, más bien todo lo contrario, a todos aquellos que forman parte de mi vida personal, es decir, gente ajena a este mundillo científico:

A mi familia, especialmente a todos los que han confiado en mí antes y después de llegar a la universidad, antes y después de terminar mi licenciatura, y antes y después de llegar a esta etapa en la que voy a comenzar una nueva andadura. Gracias por vuestro apoyo y confianza.

A mis amigos, Laura Antón, María Novella, Rocío Hernández, Yolanda Bezares, Alicia Sierra, Cristina Serrano, Beatriz Torres, Pedro Villas, Joel Moyano y Alvaro Buendía, porque sin su apoyo constante, los momentos que sirven para desconectar, las actividades varias que organizamos y su entendimiento al tenerles abandonados durante meses, no podría ser quién soy. Por todo esto y por mucho más, entre lo que cabe destacar el poder contar con vosotros en cualquier momento, gracias.

Y sí, no lo puedo dejar aquí, Alvaro, te ha tocado. Tengo que dedicarte un párrafo a ti porque eres el mejor amigo que he tenido nunca. Eres capaz de arrancarme una sonrisa diaria y hacerme olvidar los malos días. Sé que cuento con tu apoyo en cualquier momento y bueno, mil cosas más... Necesitaría mucho más tiempo y espacio. Gracias por ser como eres, no cambies nunca.

Y bien, llegamos al final.

Solamente quiero añadir que gracias a todo el personal del ICV con el que he mantenido un trato agradable, entre los que cabe citar muy especialmente a Paloma García. Gracias por todo el cariño que me has dado desde que entré.

Gracias a todos aquellos investigadores en plantilla que me habéis saludado cada día por el pasillo.

Y por último decir que a todos los que he nombrado con título me hubiese gustado hacerlo sin él, porque siempre me habéis tratado de forma agradable y cercana. Gracias por ello, porque no hay muchos como vosotros.

Se acabó.

El  $\text{TiO}_2$  es un material que presenta un gran interés en varios campos de la ciencia debido a su gran variedad de propiedades y aplicaciones. En la actualidad, tanto las aplicaciones fotocatalíticas como las fotoluminiscentes están recibiendo una gran atención por numerosos grupos de investigación. La implicación del  $\text{TiO}_2$  en ambas aplicaciones debido a su naturaleza semiconductor, además de su baja toxicidad y su obtención sencilla y económica, hacen de él un material muy valorado. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones que pueden ser mejoradas gracias a la introducción de dopantes. En el caso de las propiedades fotocatalíticas el objetivo es desplazar el borde de absorción desde el rango UV hacia el visible, mientras que en el caso de las propiedades fotoluminiscentes el dopante es el que las define ya que el  $\text{TiO}_2$  no presenta emisión a no ser que haya defectos tipo vacantes de oxígeno o iones  $\text{Ti}^{3+}$  intersticiales.

En este trabajo se han preparado materiales de  $\text{TiO}_2$ -anatasa dopados con iones lantánidos ( $\text{Ln}^{3+}$ ), concretamente  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ , cuyas emisiones principales se encuentran en el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético de la luz, respectivamente. Dichos materiales han sido evaluados para sus aplicaciones fotoluminiscentes estudiando las diferentes propiedades estructurales en función de la temperatura y su influencia sobre la emisión del ion lantánido.

La ruta de síntesis utilizada ha sido el método sol-gel coloidal debido a que permite la obtención de sistemas coloidales (soles) nanoparticulados homogéneos. Se ha utilizado isopropóxido de titanio (IV) como precursor de  $\text{TiO}_2$ , acetato de europio (III) hidratado y acetato de erbio (III) hidratado como precursores de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , ácido nítrico como catalizador y agente dispersante, y agua milli-Q como medio de reacción y dispersión del sistema. La temperatura fue constante durante todo el proceso de síntesis ( $35\text{ }^\circ\text{C}$ ) en el que se utilizaron relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}^{4+} = 50:1$  y  $100:1$ ,  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 1$ , 2 y 3 mol %, y  $\text{H}^+/\text{Ti}^{4+} = 0.2$ .

Desde el inicio de la síntesis, tras las etapas de hidrólisis y policondensación, el proceso de peptización fue estudiado “in situ” mediante técnicas ópticas para conocer la evolución del tamaño de partícula y la de la transmisión y retrodispersión de la luz del sistema. Estas medidas permitieron determinar dos tiempos característicos: el de transición y el de peptización. El primero determina el tiempo al que el sistema es estable

## Resumen

---

y capaz de evolucionar en ausencia de agitación mecánica, mientras que el segundo determina el tiempo necesario para asegurar la obtención de los soles nanoparticulados completamente estables en el tiempo. Gracias a estas medidas se ha observado que a mayor relación agua:alcóxido, ambos tiempos son mayores y, además, la presencia de iones  $\text{Ln}^{3+}$  también tiene el mismo efecto, aumentando los tiempos con la concentración de dopante. Estos soles fueron caracterizados en términos de estabilidad encontrando que el tamaño de agregado no varía significativamente variando la relación agua:alcóxido ni con la presencia de dopantes (~10-30 nm); que la viscosidad de los soles es muy parecida en todos los casos y tan solo en los dopados con 3 mol % de  $\text{Ln}^{3+}$  aumenta; además, tanto el tamaño de partícula como la viscosidad no varían con el tiempo y los soles son estables al menos durante un año, transcurrido el cual solamente se observa una disminución de la viscosidad en el caso de los soles con 3 mol % de dopante, la cual está relacionada con una variación del tamaño de agregado, demostrando así su menor estabilidad. Mediante el estudio del potencial zeta en función del pH se ha observado que las nanopartículas están cargadas positivamente y que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  están adsorbidos específicamente sobre la superficie de las nanopartículas, ya que se observa un desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores de pH más altos. Utilizando la espectroscopía UV-Vis se ha determinado la banda de energía prohibida obteniendo valores de  $3.10 \pm 0.05$  eV para los soles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar. La presencia de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  provoca un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores. Dicho desplazamiento es mayor a medida que aumenta la concentración de dopante e indica que se necesita menos energía para la formación de un par electrón-hueco (e-h). La actividad fotocatalítica se ha evaluado mediante el estudio de la reducción de azul de metileno bajo luz ultravioleta a distintas longitudes de onda. Se observa que la actividad depende de la longitud de onda ya que cuanto más energética, más pares e-h se generan y, además, más posibilidades hay de que se recombinen. Por otra parte, la adición de dopantes solo manifiesta mejoras de la actividad fotocatalítica en el caso del  $\text{Eu}^{3+}$  cuando éste presenta transiciones electrónicas a la longitud de onda irradiada ( $\lambda = 254$  y  $365$  nm). En el caso del  $\text{Er}^{3+}$ , no se observa mejora de la actividad fotocatalítica excepto en el caso del sol dopado con 1 mol % y a una longitud de onda de  $365$  nm.



Los xerogeles se han obtenido tras el secado de los soles a temperatura y humedad relativa ambiente. La caracterización de los mismos ha sido térmica, morfológica, estructural y textural, para lo que se han utilizado técnicas como el análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATD-TG), espectroscopía infrarroja (IR), adsorción-desorción de nitrógeno, termodiffractometría de rayos X (TDRX), micro-Raman y microscopía electrónica de transmisión (MET); y óptica, empleándose técnicas de espectroscopía UV-Vis y fotoluminiscencia. Los xerogeles poseen una alta superficie específica, entre 100 y 150 m<sup>2</sup>/g, la cual depende de la temperatura de calcinación. Mediante TDRX se ha observado que de la síntesis sol-gel empleada se obtienen nanopartículas de TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O en fase anatasa, cuyos tamaños están en torno a 5 nm. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el tamaño cristalino hasta que al alcanzar un valor de ~14 nm, la fase anatasa se transforma a rutilo. Esta transformación se produce a temperaturas más altas en presencia de los iones Ln<sup>3+</sup>, aumentando la temperatura de transición a medida que aumenta la concentración de dopante. Esto es debido a que los iones Ln<sup>3+</sup> forman una solución sólida intersticial a partir de ~200 °C. Además, los iones Eu<sup>3+</sup> estabilizan la fase anatasa hasta temperaturas más altas que los iones Er<sup>3+</sup>, lo que está directamente relacionado con su mayor tamaño. Por otra parte, en el caso de los xerogeles dopados, se ha observado la formación de la fase pirocloro Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, la cual se forma a temperaturas entre 900 °C y 1000 °C, siendo esta temperatura menor a medida que aumenta la concentración de dopante. Mediante MET, EDX y difracción de electrones, se ha logrado identificar cada fase gracias a la calcinación de los xerogeles a temperaturas determinadas. La técnica de micro-Raman fue empleada para estudiar los xerogeles calcinados durante una hora. Los resultados observados son análogos a los de TDRX aunque las transiciones anatasa-rutilo se producen a temperaturas más bajas debido a que el tiempo de aplicación del tratamiento térmico es mayor. En cuanto a la caracterización óptica se ha determinado el valor energético correspondiente a la banda de transición prohibida, siendo éste de ~3.19±0.05 eV para la fase anatasa y ~2.95±0.05 eV para la fase rutilo. Por otra parte, las medidas de fotoluminiscencia han revelado que la temperatura tiene una importante influencia sobre los espectros de emisión y sobre la eficiencia luminiscente. En el caso de los xerogeles dopados con Eu<sup>3+</sup> no se han observado procesos de desexcitación no radiativa, aumentando la intensidad de emisión y el tiempo de vida media a medida que aumenta la concentración de dopante. Sin embargo,

## Resumen

---

en el caso de los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  sí que se han detectado, observando que los tiempos de vida media y la intensidad de emisión son mayores a menor concentración de dopante (1 mol %). Por otra parte, se han encontrado hasta tres posiciones intersticiales distintas donde se alojan los iones  $\text{Ln}^{3+}$  en la red de  $\text{TiO}_2$ -anatasa.

Finalmente, se han preparado recubrimientos utilizando las técnicas de centrifugación, inmersión y deposición electroforética (EPD, del inglés “Electrophoretic Deposition”). Por TDRX se ha observado que en los recubrimientos, las temperaturas de transición anatasa-rutilo son más altas que en el caso de los xerogeles, y no se ha detectado la presencia de la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en el rango de temperaturas empleadas para su calcinación. En cuanto a las propiedades ópticas, solamente los recubrimientos preparados por EPD han mostrado buenas propiedades ópticas. La topografía de los recubrimientos fue observada mediante microscopía de fuerzas atómicas. Los recubrimientos más homogéneos son los obtenidos por EPD, siendo el tamaño de partícula observado en todos los casos oscila entre 20 y 50 nm. Mediante la técnica de elipsometría se ha observado que el espesor aumenta con la densidad de corriente ( $i$ ) y el tiempo de deposición ( $t$ ), consiguiéndose preparar recubrimientos con alta calidad óptica desde 100 hasta 600 nm. Además, a determinadas condiciones de  $i$  y de  $t$  se produce una densificación del recubrimiento que se manifiesta en forma de aumento del índice de refracción en  $\sim 0.4$  unidades. Dicha densificación es la responsable de la detección de la señal de emisión, ya que si no se produce no se observa señal. Gracias a ello, se han podido preparar recubrimientos con una alta eficiencia fotoluminiscente, alcanzando los valores obtenidos en los xerogeles (material en volumen).

---

Anatase-TiO<sub>2</sub> is an interesting material in many fields of science due to its wide variety of properties and applications. Currently, photocatalytic and photoluminescent applications are receiving great attention by many research groups, due to its semiconductor behavior, low toxicity and simple and economic production. Anatase-TiO<sub>2</sub> can acquire or improve its properties with the addition of dopants. In the case of the photocatalytic properties, the focus is to shift the absorption edge from UV to visible range; meanwhile in the case of photoluminescent properties the dopant will determine them because TiO<sub>2</sub> does not exhibit photoluminescence emission except if some defects like oxygen vacancies or Ti<sup>3+</sup> interstitial ions are present.

In this work, Er<sup>3+</sup> or Eu<sup>3+</sup> (whose mean emissions are in the infrared and visible range, respectively) anatase-TiO<sub>2</sub> doped sols, xerogels and thin films have been prepared. These materials have been evaluated for photoluminescent applications studying their different structural properties as a function of the calcination temperature and their influence over the lanthanide emission.

Colloidal sol-gel route has been used for the synthesis of these materials. Homogeneous nanoparticulate colloidal systems (sols) have been synthesized using titanium (IV) isopropoxide as TiO<sub>2</sub> precursor, erbium (III) or europium (III) acetate hydrate as precursors of lanthanide ions (Ln<sup>3+</sup>), nitric acid as catalyst and dispersing agent, and milli-Q water as reaction medium. The temperature was constant during the synthesis procedure (35 °C) and the molar ratios used were H<sub>2</sub>O:Ti<sup>4+</sup> = 50:1 and 100:1, Ln<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> = 1, 2 and 3 mol %, and H<sup>+</sup>/Ti<sup>4+</sup> = 0.2.

The peptization process was studied after the hydrolysis and polycondensation steps using optical techniques in order to know the particle size and the transmission and backscattered light evolution. These measurements allow us to establish two characteristic times of the system: transition and peptization times. The first one determines the time at which the system is stable and can evolve without mechanical stirring, while the second one is the time necessary for the obtention of highly stable nanoparticulate sols. This procedure demonstrated that at higher water:alcoxide molar ratio, both characteristic times are longer. Moreover, the addition of lanthanide ions provokes the same effect, increasing both times with the dopant concentration. The

## Abstract

---

stability of the sols was measured showing that the aggregate size did not change significantly with either the water:alcoxide molar ratio or the presence of dopants (~10-30 nm). The viscosity curves are very similar in all cases except for the sols doped with 3 mol % of  $\text{Ln}^{3+}$  which have higher values. Moreover, the particle size and the viscosity do not change with time and the sols are stable at least during one year. Only in the case of doped sols with 3 mol % of  $\text{Ln}^{3+}$  the viscosity is lower (after one year) and is directly related with a variation of the aggregate size, showing their low stability. The measurements of zeta potential as a function of the pH indicated that particles are positively charged and that  $\text{Ln}^{3+}$  ions are specifically adsorbed onto the surface of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles since the isoelectric point shifts up to higher pHs. The band gap was calculated by UV-Vis spectroscopy obtaining values of  $3.10 \pm 0.05$  eV for the  $\text{TiO}_2$  sols. The presence of  $\text{Ln}^{3+}$  ions provokes a shift of the absorption edge to higher wavelengths. This shift increases with the dopant concentration indicating that it is necessary the application of lower energy for the generation of an electron-hole (e-h) pair. The photocatalytic activity has been evaluated by the study of the reduction of methylene blue under UV light at different wavelengths ( $\lambda$ ). The activity depends of  $\lambda$  because at lower values, more e-h pairs are generated and the probability of a recombination process increases. Otherwise, the addition of dopants only shows an improvement in the case of the  $\text{Eu}^{3+}$  doped sols when  $\text{Eu}^{3+}$  ions present electronic transitions at the  $\lambda$  used (254 and 365 nm). In the case of the  $\text{Er}^{3+}$  doped sols, the activity did not increase except for the sol doped with 1 mol % at  $\lambda = 365$  nm.

The xerogels have been obtained after drying the sols at room conditions and fatherly submitted to thermal, morphological, structural and textural characterization, using techniques such as differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TG), infrared spectroscopy (IR), adsorption-desorption of  $\text{N}_2$ , X-ray thermodiffractometry (XRTD), micro-Raman and transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis (TEM-EDX); and optical, using UV-Vis spectroscopy and photoluminescence techniques. The xerogels have high specific surface areas ( $100-150 \pm 10$   $\text{m}^2/\text{g}$ ) which depends on the calcination temperature. XRTD analysis has shown anatase- $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles in all cases, whose primary particle size is ~5 nm. The size increases with temperature and at ~14 nm the anatase-rutile (a-r) transformation occurs. This

transformation is retarded by the presence of the dopants, increasing the transition temperature when the dopant concentration increases. This is due to the formation of an interstitial solid solution after  $\sim 200$  °C. In addition,  $\text{Eu}^{3+}$  ions stabilize the anatase phase to higher temperatures than  $\text{Er}^{3+}$  ions, which is directly related with its higher size. Otherwise, in the case of the doped xerogels, the formation of pyrochlore phase  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  has been observed between 900 °C and 1000 °C, being lower at higher dopant concentration. It has been possible to identify each phase by TEM-EDX and electron diffraction after the calcination of the xerogels at determined temperatures. The xerogels calcined during 1 hour were characterized by micro-Raman. The results agree well with those observed by XRTD except for the a-r transition observed that by micro-Raman is at lower temperatures due to the dwell time. The optical characterization allows us to calculate the band gap of the anatase ( $3.19 \pm 0.05$  eV) and rutile ( $2.95 \pm 0.05$  eV) phases. Otherwise, photoluminescence measurements revealed that temperature plays an important role over the emission spectra and over the photoluminescent efficiency. In the case of the xerogels doped with  $\text{Eu}^{3+}$ , quenching processes have not been observed, an increase of the emission intensity and the lifetime with the  $\text{Eu}^{3+}$  concentration is detected. However, in the case of the xerogels doped with  $\text{Er}^{3+}$ , quenching processes have been observed because the emission intensity and the lifetime increase when the  $\text{Er}^{3+}$  concentration decreases. In  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  doped xerogels, three different interstitial positions have been determined for the  $\text{Ln}^{3+}$  ions into the anatase- $\text{TiO}_2$  matrix.

Finally, thin films have been prepared by different techniques such as dip-coating, spin-coating and electrophoretic deposition (EPD). By XRTD it has been observed that a-r transition occurs at higher temperatures than in xerogels and the  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore has not been detected in the temperature range studied. Only the films prepared by EPD showed good optical properties. The topography was observed by atomic force microscopy (AFM) revealing a higher homogeneity and the particle size is in the range of 20-50 nm. The thickness and the refractive index ( $n$ ) have been measured by ellipsometry. The thickness increases with the current density ( $i$ ) and deposition time ( $t$ ). Thin films with good optical quality have thicknesses between 100 and 600 nm. Moreover, at specific conditions of  $i$  and  $t$  a densification process occurs, increasing  $n$  in  $\sim 0.4$  units. This densification is the responsible of the detection of the photoluminescence

## Abstract

---

emission. If the densification does not occur, the emission is not observed. Consequently thin films with a high photoluminescent efficiency, as high as that observed for the xerogels (bulk material), could be obtained.

# **Capítulo I**

## **Introducción**





## 1.1. La Fotoluminiscencia en los Materiales

### 1.1.1. Introducción

La luminiscencia es un proceso por el cual algunos elementos o compuestos son capaces de emitir luz. Esta emisión se da cuando los niveles energéticos excitados están poblados por electrones que se desexcitan a través de la emisión de un fotón. Existen dos tipos de luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia. El primer fenómeno se caracteriza por tener un tiempo de vida más corto (en general, en torno a  $10^{-9}$  s) que el segundo (desde  $10^{-3}$  s a minutos) debido a que las transiciones están permitidas, es decir, ocurren sin cambio de espín ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), mientras que el segundo implica un cambio en el mismo ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) y, por tanto, son transiciones prohibidas.<sup>1</sup>

La población de los estados excitados se consigue mediante la aplicación de una energía que permita la transición de los electrones desde el estado fundamental al excitado, la cual suele ser lumínica. Debido a ello, el proceso es conocido como fotoluminiscencia, y se define como el proceso por el cual un elemento o compuesto es capaz de emitir luz de una longitud de onda mayor (en general) que la de la luz aplicada.

A pesar que desde la antigüedad ya se podían observar fenómenos luminiscentes en la naturaleza como la luz del mar, animales o piedras luminosas, etc., la primera observación de este fenómeno, y más concretamente de fluorescencia, a partir de un ensayo experimental, fue realizada en 1845 por Herschel, el cual utilizó una solución de quinina bajo la incidencia de luz solar, detectando la emisión de luz azul, un inusual fenómeno que no podía ser explicado con el conocimiento de la época.<sup>2</sup> En 1852, Stokes observó experimentalmente, a través de una solución de quinina y luz solar, utilizando como filtro un vidrio azul de una vidriera de una iglesia (permite el paso de luz de longitud de onda menor de 400 nm), que el fenómeno de fluorescencia emite una luz que suele ser menos energética que la luz absorbida, en este caso, la quinina absorbe en el ultravioleta y emite en el visible (azul).<sup>3</sup> Aún así, a pesar de estas observaciones experimentales, no fue hasta 1888 cuando el físico alemán Wiedemann introdujo el término de luminiscencia para la caracterización de la emisión de luz no condicionada por un aumento de la temperatura.<sup>4</sup>

Una de las características más importantes de la fluorescencia es la alta sensibilidad. El uso de sustancias para el control de la contaminación por hidrocarburos, drogas u otros intereses como puede ser la demostración de la conexión entre los ríos Rin y Danubio mediante corrientes subterráneas (1877),<sup>5</sup> permitió la estimulación necesaria para el desarrollo del primer espectrofluorímetro en los años 1950. Además, gracias a la luminiscencia, se pudieron descubrir muchos lantánidos.

Otras características y propiedades importantes de este fenómeno son las que se detallan a continuación:

- Regla de Kasha:<sup>6</sup> el espectro de emisión de un elemento o compuesto es, generalmente, independiente de la longitud de onda de excitación.
- Rendimiento cuántico: número de fotones emitidos por número de fotones absorbidos.
- Tiempo de vida: tiempo que permanece el elemento o compuesto en su estado excitado antes de emitir un fotón.
- “Quenching”: desexcitación de la sustancia mediante procesos no radiativos.

Existe una gran variedad de elementos y compuestos luminiscentes: desde elementos como los lantánidos hasta compuestos inorgánicos como óxidos y sulfuros (CuO, ZnS), pasando por compuestos orgánicos (como la quinina o el antraceno) y organometálicos. Estos últimos, especialmente los que contienen lantánidos, están recibiendo un especial interés y están experimentando un gran desarrollo en el campo de la medicina y de los sensores (pH, aniones, iones metálicos, etc.).<sup>1</sup> Además, la combinación de materiales no luminiscentes, generalmente semiconductores, con lantánidos está adquiriendo una gran relevancia en los últimos años con el fin de utilizarlos en diferentes aplicaciones como pueden ser guías de onda, láseres, memorias ópticas, LEDs, etc.<sup>7</sup>

### **1.1.2. Lantánidos**

Los lantánidos (Ln), también conocidos como tierras raras, son los elementos situados en el sexto período de la tabla periódica, desde el lantano hasta el lutecio. Son ácidos duros de Lewis, por lo que tienen gran tendencia a unirse con ligandos que

contienen flúor y oxígeno, y se encuentran en minerales que contienen grupos fosfato como la monacita, que contiene mezclas de lantánidos y torio [(Ln,Th)PO<sub>4</sub>], y la xenotima (de composición similar).

La química de los lantánidos es muy parecida. Su configuración electrónica es [Xe] 4f<sup>n</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> (adquiriendo n valores desde 0 hasta 14) lo que provoca que en todos los casos presenten estado de oxidación +3, aunque en ocasiones también son estables otros estados de oxidación debido a que la capa 4f se encuentra vacía (Ce<sup>4+</sup>), semillena (Eu<sup>2+</sup>) o llena (Yb<sup>2+</sup>). Esto impide, a excepción de los que presentan varios estados de oxidación estables, que su separación tras extraerlos de los minerales sea relativamente fácil y solo se consiga mediante métodos de extracción líquido-líquido o cromatografía de intercambio iónico. La estabilidad del estado de oxidación +3 viene dada porque una vez que se han eliminado los electrones de valencia de los orbitales 6s y 5d, los electrones f son atraídos fuertemente por el núcleo, dando lugar a que los iones Ln<sup>3+</sup> no tengan orbitales frontera con una preferencia direccional; por tanto, los enlaces que puedan formarse se consideran consecuencia de la atracción electrostática entre iones. Además, debido a que los orbitales f son más internos que los orbitales 5s y 5p, los cuales están llenos, los niveles electrónicos no se van a ver tan afectados por el entorno que les rodea o por la formación de complejos, dando lugar a un espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) e Infrarrojo Cercano (IRC) con unas bandas muy estrechas, a diferencia de lo que ocurre con los metales de transición. Además, según la regla de selección descrita por Laporte y Meggers,<sup>8</sup> las transiciones electrónicas entre estados simétricos (con respecto a un centro de inversión) están prohibidas, siendo el caso de las transiciones 4f-4f; sin embargo, por encontrarse el ion en una matriz sólida o formando compuestos, se produce un pequeño desacomplamiento de los niveles energéticos debido a la interacción con el campo cristalino que permite parcialmente dichas transiciones, dando lugar a bandas estrechas y a unos coeficientes de absorción molares muy bajos (<3 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).<sup>1</sup>

El radio iónico de los iones Ln<sup>3+</sup> disminuye a medida que la capa 4f se va llenando debido a que la carga efectiva nuclear aumenta poco a poco porque los orbitales 4f son muy poco apantallantes, lo que aumenta la atracción entre los electrones y el núcleo. Por otra parte, los potenciales de reducción son muy similares para todos ellos.

Los lantánidos, a excepción del lantano y el lutecio por tener los orbitales 4f vacíos y llenos respectivamente, son capaces de emitir luz debido a que poseen una gran cantidad de estados excitados. En 1963, Dieke y Crosswhite publicaron sus niveles energéticos en sus estados doble y triplemente ionizados.<sup>9</sup> Algunos de ellos como el  $\text{Eu}^{3+}$  o el  $\text{Tb}^{3+}$  tienen una mayor emisión de luminiscencia. Las propiedades emisivas dependen directamente de la facilidad con la que sea posible poblar el estado excitado y de que las vías de desexcitación no radiativa sean mínimas. Cuanto menor sea la diferencia energética entre los dos niveles energéticos entre los que se da la transición electrónica, mayor es la probabilidad de que se de una desexcitación no radiativa, como puede ser a través de las vibraciones de los enlaces de los ligandos y, particularmente, los de alta energía como los enlaces O-H. En consecuencia, para aumentar la emisión de luz, la modificación del entorno del lantánido es un campo que está adquiriendo un gran interés, destacando los compuestos organometálicos que, a su vez, pueden contener otros metales que absorban con un mayor rendimiento la luz incidente y, posteriormente, transfieran esa energía a través de las cadenas orgánicas al lantánido, provocando así un aumento de luminiscencia.<sup>1</sup>

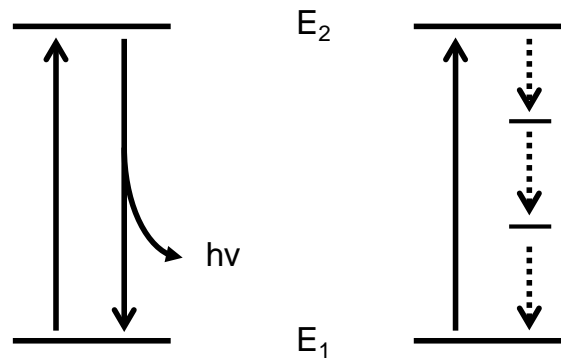
➤ *Comportamiento del ion lantánido  $\text{Ln}^{3+}$  en un estado excitado. Mecanismos de desexcitación*

Tras la aplicación de una energía determinada (ya sea lumínica, eléctrica, etc.), el ion alcanza un estado excitado metaestable. La estabilidad de dicho estado depende del tiempo de vida, el cual queda determinado por los mecanismos de desexcitación. Se pueden diferenciar dos grupos: radiativos y no radiativos (figura 1.1). Los primeros consisten en la pérdida de energía del ion para pasar de un estado de mayor energía a otro de menor energía mediante la emisión de un fotón de luz; sin embargo, los segundos consisten en la misma transición energética pero sin la emisión de luz. La pérdida de energía en este último caso puede darse mediante diferentes procesos que impliquen varios pasos diferentes:

- Emisión de fonones: emisión de cuasipartículas energéticas que generan vibraciones de los enlaces que se encuentran alrededor del ion en un sólido. Normalmente se suelen dar varias emisiones sucesivas.

- Interacciones con otros iones  $\text{Ln}^{3+}$ : transferencias energéticas entre los iones cercanos (ver siguiente apartado y figura 1.2).

En el caso de que el tiempo de vida del estado excitado sea lo suficientemente largo, la interacción con los fotones puede provocar la transición de electrones a niveles energéticos mayores. Posteriormente, el ion debe desexcitarse y volver al estado metaestable mediante emisión de fonones o una emisión radiativa. Esto lleva a considerar a este fenómeno un proceso de pérdida, es decir, de bajo rendimiento cuántico puesto que se absorben dos fotones pero sólo se emite uno desde el estado excitado al de menor energía.



**Figura 1.1.** Representación de un mecanismo de desexcitación radiativa (izda.) y no radiativa por emisión de fonones (dcha.) desde el nivel energético de mayor energía ( $E_2$ ) al de menor ( $E_1$ ).

➤ *Interacciones ion-ion*

Una de las características de los iones lantánidos es su tendencia a la interacción entre ellos. Esto se puede dar entre dos iones iguales o diferentes. Normalmente provocan mecanismos de pérdida incrementando las vías de desexcitación no radiativas o facilitando nuevas emisiones de luz que no son deseadas. Pero en otros casos, como puede ser el codopado de Er/Yb, se consigue un aumento de la luminiscencia (en este caso del  $\text{Er}^{3+}$ ). Se pueden dar una gran variedad de interacciones ion-ion pero las más importantes son las siguientes (figura 1.2):

- “Upconversion”: la desexcitación de uno de los iones provoca la excitación de otro cercano ya excitado a un nivel energético mayor.
- Transferencia de energía: la desexcitación de un ion provoca la excitación de otro cercano (no excitado). Posteriormente se puede dar una relajación radiativa o no, pero a medida de que se dan transferencias energéticas sucesivas, la probabilidad de una desexcitación no radiativa es mayor.
- Relajación cruzada: la desexcitación de un ion en un nivel energético elevado provoca la excitación de otro ion cercano (no excitado) siempre y cuando la diferencia energética entre los niveles energéticos de las transiciones de un ion y del otro sean parecidas.

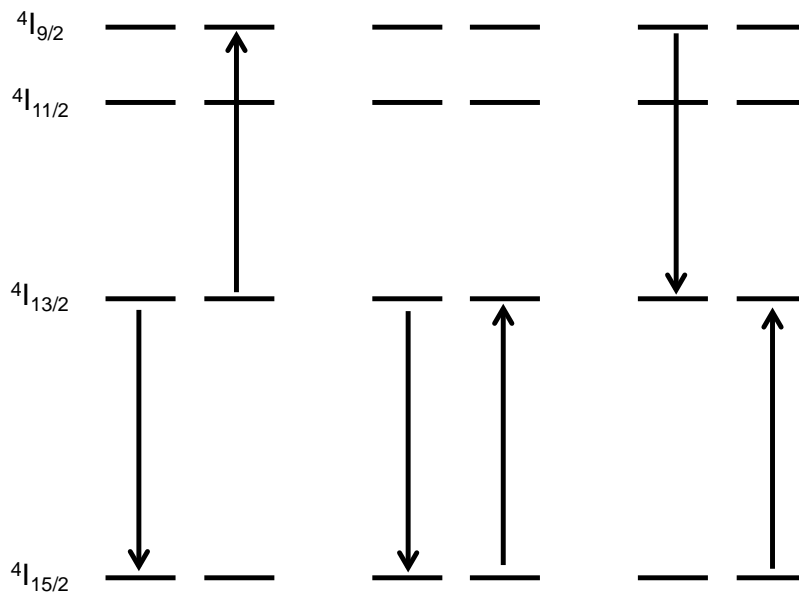


Figura 1.2. Interacciones ion-ion para iones  $Er^{3+}$ . De izquierda a derecha: proceso de “upconversion”, transferencia de energía y relajación cruzada.

➤ *Principales transiciones de los iones  $Ln^{3+}$*

En la tabla 1.1 se recogen las principales emisiones de los diferentes complejos acuosos de  $Ln^{3+}$ .<sup>1,10,11,12</sup>

**Tabla 1.1. Principales emisiones de los diferentes complejos acuosos de iones lantánidos. IRC: Infrarrojo Cercano. UV: Ultravioleta.  $\lambda$ : longitud de onda de la banda o rango de emisión más intenso.**

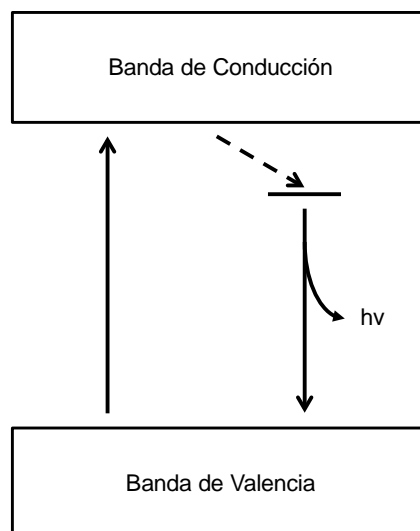
<b>Ln<sup>3+</sup></b>	<b>Estado Excitado</b>	<b>Estado Final</b>	<b>J</b>	<b>Tipo de Luminiscencia</b>	<b><math>\lambda</math> / nm</b>	<b>Rango Emisión</b>
<b>Pr<sup>3+</sup></b>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>J</sub>	4-6	Fosforescencia	1300	IRC IRC Naranja
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	<sup>3</sup> F <sub>J</sub>	2-4	Fosforescencia	890, 1060	
	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>3</sup> H <sub>J</sub>	4-6	Fluorescencia	525- 680	
<b>Nd<sup>3+</sup></b>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>J</sub>	9/2- 15/2	Fluorescencia	1060	IRC
<b>Sm<sup>3+</sup></b>	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>J</sub>	5/2- 15/2	Fosforescencia	590	Naranja
<b>Eu<sup>3+</sup></b>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>J</sub>	0-6	Fosforescencia	620	Rojo
<b>Gd<sup>3+</sup></b>	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	-	Fosforescencia	312	UV
<b>Tb<sup>3+</sup></b>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>J</sub>	6-0	Fosforescencia	550	Verde
<b>Dy<sup>3+</sup></b>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>J</sub>	15/2- 5/2	Fosforescencia	570	Amarillo- naranja
<b>Ho<sup>3+</sup></b>	<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	<sup>5</sup> I <sub>J</sub>	8-4	Fluorescencia	970, 1450	IRC Verde
	<sup>5</sup> S <sub>2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>J</sub>	8-4		540	
<b>Er<sup>3+</sup></b>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>J</sub>	15/2-	Fluorescencia	-	- IRC
	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9/2		1530	
			-			
<b>Tm<sup>3+</sup></b>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>J</sub>	6-4	Fosforescencia	-	-
<b>Yb<sup>3+</sup></b>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	-	Fluorescencia	980	IRC

### 1.1.3. Materiales Semiconductores Fotoluminiscentes

Muchos elementos de la tabla periódica no presentan propiedades fotoluminiscentes, sin embargo, cuando están formando compuestos como el óxido o el

sulfuro correspondiente sí. En ocasiones, esta luminiscencia va asociada a defectos que se generan en la matriz, como, por ejemplo, vacantes de oxígeno o iones intersticiales.<sup>13,14</sup> Uno de los campos que más interés ha generado entre los distintos grupos de investigación es el dopado de este tipo de materiales (óxidos, sulfuros, etc.), y más concretamente los semiconductores, con lantánidos. Cuando el ion  $\text{Ln}^{3+}$  se encuentra en una matriz sólida, los estados excitados sufren un desdoblamiento debido al efecto del campo cristalino, siendo mucho menos notable que el desdoblamiento debido al efecto espín-órbita.<sup>7</sup>

Existen dos posibles vías de excitación: directa e indirecta. Cuando la fuente energética es una radiación electromagnética, la directa consiste en el uso de una longitud de onda que permita transiciones electrónicas entre los orbitales f del ion lantánido. Por otro lado, en la indirecta (figura 1.3) se aplica una radiación cuya energía sea, en el caso de semiconductores, mayor o igual a la diferencia energética entre la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC), conocida como banda de transición prohibida (en inglés “band gap, BG”), permitiendo así que los electrones de la primera promociónen a la segunda. En este caso, los iones lantánidos actúan como trampas electrónicas y los electrones pueden continuar el proceso de desexcitación a través de ellos mediante los diferentes mecanismos posibles vistos anteriormente (figura 1.2).



**Figura 1.3. Mecanismo de excitación indirecta.**



El dopado de los materiales con lantánidos tiene varias limitaciones. Una de ellas y de las más importantes es su solubilidad en la matriz sólida ya que por encima de un cierto límite los iones tienden a formar “clusters” entre ellos o compuestos o aleaciones con algún componente de la matriz. Esto provoca que el proceso de “quenching” (inhibición de la emisión de luz) se vea más favorecido debido al aumento de las interacciones ion-ion, que puede generar especies ópticamente no activas o vías de desexcitación no radiativas. Una de estas vías más comunes es mediante la emisión (múltiple) de fonones, los cuales son cuasipartículas o modos de vibración cuantizados. Al estar en una matriz sólida, las interacciones ion-ion ( $\text{Ln}^{3+}$ -iones de la matriz) son mucho más favorables y, por ello, la relajación a través de este mecanismo permite la despoblación rápida de los niveles excitados. Suele ser favorable cuando se requiere un pequeño número de los mismos para alcanzar el estado de menor energía. Además de este proceso, se pueden dar los vistos en el apartado anterior en las interacciones ion-ion de los lantánidos (cuando se supera el límite de solubilidad), por lo que la selección de una buena matriz es un paso previo muy importante.

Dentro de los semiconductores tienen gran interés los que tienen un BG elevado, es decir, mayor de 2.0 eV. Esto es debido a que el proceso de “quenching” es inversamente proporcional al BG del material que actúa como matriz. En los últimos años, uno de los semiconductores que más interés ha captado por los diferentes grupos de investigación es el óxido de titanio (IV), conocido también como titania. Su BG oscila entre 3.0 y 3.2 eV y posee una gran cantidad de propiedades y aplicaciones que lo hacen un material muy interesante.

## **1.2. La Titania y los Lantánidos ( $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ )**

### **1.2.1. $\text{TiO}_2$**

La titania,  $\text{TiO}_2$ , es un material cerámico de gran interés en la actualidad gracias a sus propiedades y sus diversas aplicaciones en una gran variedad de campos. Es un material muy estable, no tóxico y barato, lo cual hace que se encuentre en utensilios de la vida cotidiana como blanqueante en dentífricos y pinturas, protector solar, cosmético, substrato de recubrimientos que se utilizan en materiales de fibra óptica, televisores,

superficies auto-limpiables, auto-esterilizantes, anti-niebla, etc.<sup>15,16,17</sup> Además, existen otras aplicaciones cuya importancia es aún mayor debido a la preocupación por el medio ambiente y la salud, como por ejemplo su uso para la purificación de aire y agua,<sup>16,18,19</sup> anticancerígeno<sup>20</sup> o incluso como sustrato para el crecimiento de células.<sup>21</sup> A nivel de laboratorio existen otras aplicaciones como detector de gases,<sup>22,23</sup> dispositivo fotovoltaico,<sup>23</sup> almacén de hidrógeno,<sup>24</sup> etc.<sup>15,16</sup>

El  $\text{TiO}_2$  se puede encontrar en la naturaleza en tres formas cristalinas, anatasa, brookita y rutilo. No obstante, existen multitud de métodos de síntesis mediante la oxidación del titanio u otras rutas de síntesis que se verán más adelante. El titanio se encuentra presente en la corteza terrestre en un 0.6 % (segundo metal de transición más abundante después del hierro) y su mena principal es la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) aunque también se puede encontrar como perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) o, como ya se ha dicho antes, en forma de  $\text{TiO}_2$ .

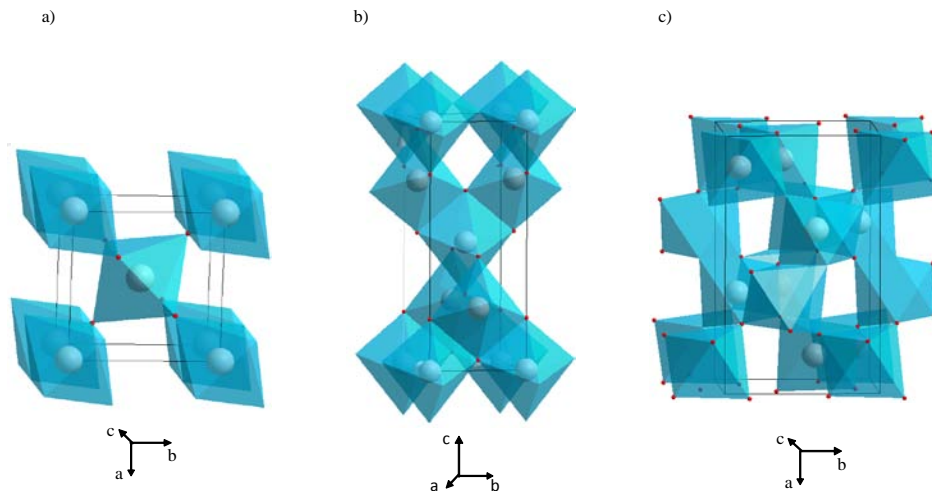
La titania es un óxido semiconductor, es decir, posee una banda ocupada (banda de valencia) y una vacía (banda de conducción) y la separación entre ambas es pequeña, lo cual permite el salto de electrones de la primera a la segunda con un pequeño aporte energético. Además, puede presentar semiconductividad tipo n, es decir, se introducen nuevas bandas donadoras de electrones por debajo (de menor energía) de la banda de conducción. Estos electrones pueden saltar a la banda de conducción generando así conductividad. En el caso de la titania y de muchos óxidos de metales de transición en alto estado de oxidación, esta semiconductividad se genera cuando se somete el material a temperaturas elevadas que generan vacantes de oxígeno quedando los dos electrones correspondientes atrapados en el hueco que ocupaba antes en la red cristalina. Estos dos electrones van a ocupar una banda de conducción antes vacía de menor energía que la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  favoreciendo así la presencia de electrones en la banda de conducción con la necesidad de un menor aporte energético. Este tipo de conductividad se hace evidente cuando el  $\text{TiO}_2$  es sometido a altas presiones de oxígeno ya que se observa un descenso en su conductividad.<sup>25</sup> Por otra parte, la presencia de los electrones libres puede alterar los átomos vecinos de la matriz y, así, en el caso de la titania, pueden aparecer iones  $\text{Ti}^{3+}$  por la reducción de un ion  $\text{Ti}^{4+}$ .<sup>13,14,26</sup>

Existen varias rutas de síntesis para la obtención de  $\text{TiO}_2$  en volumen o en forma de recubrimiento, entre las que cabe destacar la ruta sol-gel (ver sección 1.3), hidrotermal, oxidación directa del titanio, deposición física o química en fase vapor, electrodeposición y otras como el uso de ultrasonidos, micelas, precipitación o microondas.<sup>15</sup>

- Sol-Gel: un sol o suspensión coloidal se forma a partir de la hidrólisis y policondensación de precursores que normalmente suelen ser alcóxidos. La pérdida del medio de dispersión o del disolvente da lugar a la formación de un gel, xerogel, criogel, etc, dependiendo del método sol-gel utilizado y de la técnica de secado (ver sección 1.3).
- Síntesis hidrotermal: es una de las más utilizadas. Se lleva a cabo en unos reactores (autoclaves) bajo condiciones controladas de presión y temperatura en disoluciones acuosas. Normalmente se realiza un tratamiento hidrotermal sobre un precipitado de titania obtenido mediante la hidrólisis de un precursor de titanio, permitiendo obtener así formas como nanotubos, nanofibras o “nanorods”.<sup>27,28,29</sup> Cuando el disolvente es no acuoso se denomina síntesis solvotermal.
- Oxidación directa:<sup>30</sup> el titanio es sometido a oxidación directa por tratamientos con agua oxigenada, acetona a altas temperaturas u oxidación anódica.
- Deposición física o química en fase vapor: se utiliza para la preparación de recubrimientos. El material es preparado a partir de la condensación de vapor generado por métodos físicos o químicos.
- Electrodeposición: se utiliza para la producción de recubrimientos. Un ejemplo de esta síntesis es la introducción de un substrato de alúmina anódica, que actúa como cátodo, en una disolución de sales tipo  $\text{TiCl}_3$ . Los iones migran hacia el cátodo donde se reducen hasta Ti metálico y, posteriormente, al aplicar un tratamiento térmico se obtiene el recubrimiento de anatasa.<sup>31</sup>

➤ *Propiedades del TiO<sub>2</sub>*

Como ya se ha comentado anteriormente, el óxido de titanio (IV) presenta tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal,  $D_{4h}^{19}$ -I4<sub>1</sub>/amd,  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ),<sup>32</sup> brookita (romboédrica,  $D_{2h}^{15}$ -Pbca,  $a = 5.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.166 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.135 \text{ \AA}$ )<sup>32</sup> y rutilo (tetragonal,  $D_{4h}^{14}$ -P4<sub>2</sub> / mnm,  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ).<sup>33</sup> Tanto la estructura de la anatasa como la del rutilo están descritas en términos de cadenas de octaedros de TiO<sub>6</sub>, donde el Ti<sup>4+</sup> ocupa el centro del octaedro y los O<sup>2-</sup> los vértices (hay que tener en cuenta que a pesar de esta nomenclatura no se encuentran como iones en la red ya que existe una cierta contribución covalente al enlace). Ambas estructuras difieren en la distorsión de dicho octaedro y por la unión en cadena de los mismos. En el rutilo, el octaedro presenta una ligera distorsión ortorrómbica mientras que en la anatasa esta distorsión es mayor y, por tanto, presenta una simetría menor que la ortorrómbica. En la tabla 1.2 se recogen otras diferencias entre ambas estructuras.



**Figura 1.4. Estructura de red de los polimorfos de TiO<sub>2</sub>: (a) rutilo,<sup>34</sup> (b) anatasa<sup>35</sup> y (c) brookita.<sup>36</sup> En rojo se representan los átomos de oxígeno y en gris, dentro del octaedro azul, los átomos de titanio. Imagen cedida por el Dr. J. Andrés.<sup>37</sup>**

En cuanto a la brookita, su estudio es menor debido a la elevada dificultad de su síntesis y aislamiento, aunque se conocen algunos datos como el índice de refracción

(2.5831-2.7004). La principal diferencia con respecto a la anatasa y al rutilo es que aparecen hasta 6 distancias Ti-O diferentes. El octaedro distorsionado  $\text{TiO}_6$  se encuentra compartiendo 3 de sus bordes mientras que en el caso del rutilo los octaedros forman cadenas que comparten los bordes en la dirección del eje c y los vértices en el plano ab; en la anatasa los octaedros forman cadenas en zig-zag a lo largo de los ejes a y b compartiendo cada octaedro 4 bordes.<sup>37</sup> Recientemente se ha conseguido sintetizar de forma aislada<sup>38</sup> y se ha descrito su estructura, superficie, condiciones de obtención a partir de la transformación de anatasa o rutilo y otras propiedades como el BG (3.78 eV) a partir de cálculos teóricos.<sup>37</sup> Además, Ohtani et al.<sup>39</sup> estudiaron la actividad fotocatalítica de brookita nanocristalina y observaron que es mayor que la de anatasa y rutilo. Por otra parte, Koelsch et al.<sup>40</sup> propusieron que esta fase es una buena candidata para aplicaciones fotovoltaicas.

**Tabla 1.2. Diferencias en las propiedades estructurales y ópticas de las fases cristalinas más estables de la titania: anatasa y rutilo.**

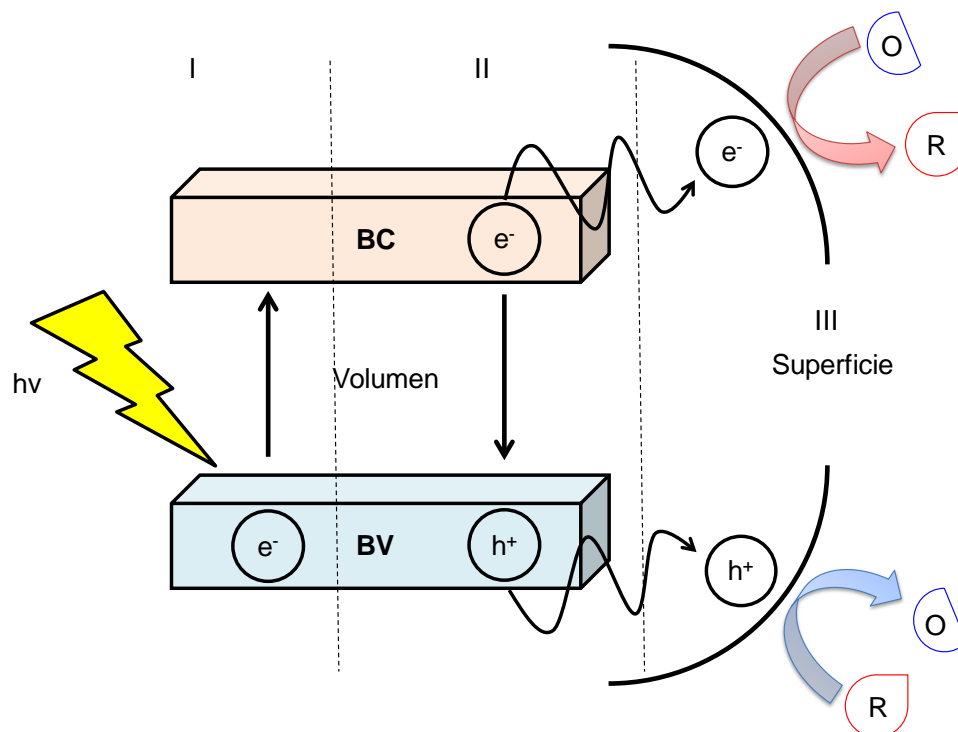
	<b>Anatasa</b>	<b>Rutilo</b>
<b>d (Ti – O)</b>	1.934 Å	1.949 Å
<b>Índice de refracción</b>	2.5612-2.613	2.605-2.901
<b>Octaedros vecinos</b>	8 cada octaedro	10 cada octaedro
<b>Densidad</b>	3.9 g/cm <sup>3</sup>	4.2-4.3 g/cm <sup>3</sup>
<b>“Band gap”</b>	3.2 eV	3.0 eV

Termodinámicamente, la anatasa y la brookita son estables a nivel nanoestructural mientras que el rutilo lo es a altas temperaturas. Por ello, a medida que aumenta la temperatura se pueden dar las siguientes transiciones:

- Anatasa → Brookita → Rutilo
- Brookita → Anatasa → Rutilo
- Anatasa → Rutilo
- Brookita → Rutilo

Además, estas transformaciones dependen del tamaño de cristal (entre otros parámetros como la superficie específica, impurezas, etc.), es decir, en función del tamaño, las transiciones pueden darse a unas temperaturas u otras. Por esta razón en la literatura se encuentra un amplio rango de transiciones anatasa  $\rightarrow$  rutilo: desde 400 °C<sup>41,42,43</sup> hasta 1100 °C.<sup>44,45,46</sup> Zhang y Banfield<sup>47</sup> determinaron mediante cálculos termodinámicos que la transición anatasa  $\rightarrow$  rutilo ocurre cuando el tamaño cristalino de la anatasa es de  $\sim$ 14 nm.

Ópticamente, la titania solo presenta respuesta en el rango UV. Esto es debido a que el  $\text{Ti}^{4+}$  no tiene electrones en los orbitales d y, por tanto, sólo se ven bandas de transferencia de carga en el espectro UV-Vis que, en este caso, se corresponden con el BG, cuyo valor depende de la fase cristalina en la que se encuentre (como ya se ha visto). En el caso de la anatasa, el BG es de 3.2 eV, lo que implica que para conseguir transiciones de electrones desde la BV hasta la BC, es decir, generar un par electrón-hueco (e-h), es necesario aplicar una energía mínima de 3.2 eV o, lo que es lo mismo, una longitud de onda de  $\sim$ 388 nm. Cuando generamos un par e-h, estamos aumentando la conductividad de la titania gracias a los electrones presentes en la BC y los huecos en la BV. A medida que se aumenta la energía aplicada (se utiliza una longitud de onda menor), aumenta la cantidad de pares e-h generados y aumenta así la conductividad hasta un punto en el cual, la cantidad de pares es lo suficientemente elevada como para que se produzca el proceso de recombinación. Esto provoca que las aplicaciones fotoinducidas tengan una limitación. Por ejemplo, en el caso de las propiedades fotocatalíticas, es necesario que tanto los electrones como los huecos generados se encuentren en la superficie por lo que, si se generan en la matriz, deben migrar hacia ella para que puedan darse reacciones redox. En el momento en que la recombinación de pares e-h se vea favorecida frente a las reacciones de oxidación-reducción, el fotocatalizador no va a aumentar su rendimiento a pesar de estar utilizando energías mayores. El rendimiento cuántico es un parámetro que permite saber si realmente se están recombinando los pares e-h o se están utilizando en la oxidación-reducción de otros compuestos.<sup>41,48</sup>



**Figura 1.5.** Esquema de las diferentes etapas en un proceso fotocatalítico: (I) absorción de luz que provoca la promoción de un electrón de la banda de valencia (BV) a la de conducción (BC), (II) formación de un par electrón ( $e^-$ ) – hueco ( $h^+$ ) y posible recombinación del mismo, (III) migración del par a la superficie para dar lugar a reacciones redox. “O” representa la forma oxidada del reactivo mientras que “R” representa la forma reducida.

Finalmente, es bien conocido que el BG depende del tamaño de partícula ya que cuanto menor es el tamaño, mayor es el BG debido al efecto cuántico. En el caso de la titania, Satoh et al.<sup>49</sup> estudiaron este efecto utilizando dendrímeros como plantillas para la preparación de nanopartículas bien definidas en tamaño inferior a 2.1 nm, ya que Serpone et al.<sup>50</sup> no observaron efecto cuántico en partículas de mayor tamaño.

➤ *Aplicaciones fotoinducidas*

Como ya se ha comentado anteriormente, el  $TiO_2$  se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones que permiten su uso en la vida cotidiana, en el laboratorio y en la

industria. Entre otras, cabe destacar su aplicación como almacén de hidrógeno,<sup>24</sup> sensor de gases<sup>22</sup>, conductor protónico<sup>51</sup> y, sobre todo, como fotocatalizador. Esta última permite su uso para muchos fines como pueden ser la fotodegradación de contaminantes y bacterias presentes en el agua o aire, la síntesis de compuestos orgánicos y producción de hidrógeno molecular<sup>52</sup> y la eliminación de células cancerígenas.<sup>15,16,53</sup> Como se ha visto en el apartado anterior para las propiedades fotocatalíticas, es necesario la aplicación de una energía (en este caso lumínica) mayor o igual que la del BG de la titania para generar un par e-h. Este par debe migrar a la superficie de la partícula, si se genera en la matriz de la misma, para poder dar lugar a reacciones de oxidación-reducción. En el caso de que no migren, pueden tener lugar reacciones de recombinación, y desprender la energía en forma de calor, o quedar atrapados como defectos en la red. La actividad del fotocatalizador depende de varios parámetros:

- Absorción de la luz.
- Velocidad de reducción y oxidación en la superficie debido al par e-h.
- Velocidad de recombinación del par e-h.
- Superficie específica.
- Cristalinidad.

A mayor superficie específica, mayor velocidad de reacción de oxidación-reducción y, por tanto, mayor actividad fotocatalítica. Sin embargo, la superficie contiene defectos por lo que cuanto más alta sea la superficie específica, mayor es la velocidad de recombinación del par e-h. Una alta cristalinidad y pocos defectos estructurales dan lugar también a una alta actividad fotocatalítica. Los tratamientos térmicos elevados favorecen la cristalinidad pero aumentan la cantidad de defectos y se reduce la superficie específica debido a la agregación de las partículas. Todo esto hace que encontrar unas condiciones óptimas entre las propiedades estructurales y texturales, y la actividad fotocatalítica sea complicado.

El problema de estas aplicaciones es que el rango de absorción de la titania se encuentra en el UV. Por este motivo uno de los retos que se plantean en la actualidad es el desplazamiento del borde de absorción hasta el rango visible para así poder aprovechar la



luz solar (solo menos del 5 % es UV). Para conseguirlo se utilizan diferentes tipos de modificaciones, como pueden ser:

- Sensibilización con grupos cromóforos.
- Dopado con otros elementos.

El primer caso ha permitido mejorar el rendimiento de la titania en sus aplicaciones fotovoltaicas, como es el caso de las células solares.<sup>23,54</sup> También, gracias a este desplazamiento del borde de absorción, las transiciones electrónicas que permiten la generación de electrones y/o huecos en la BC y/o BV respectivamente, se dan a menores energías y, por tanto, aumenta la actividad fotocatalítica del material.<sup>41</sup>

En los últimos años, como ya se ha comentado en la sección 1.1, el uso de la titania como matriz para iones de tierras raras está siendo muy estudiado para sus diversas aplicaciones como material fotoluminiscente. Esto es debido al amplio valor de BG que presenta, ya que disminuye las probabilidades de producirse una relajación no radiativa. Además, Liang et al.<sup>55</sup> estudiaron la capacidad de adsorción de titania nanométrica, empaquetada en microcolumnas de separación para poder preconcentrar y, posteriormente, separar de una forma sencilla, diferentes iones lantánidos presentes en diferentes muestras; encontrando que este sistema permite una alta eficiencia en la preconcentración y separación de iones  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>55</sup>

### 1.2.2. Lantánidos: Europio y Erblio

El europio y el erblio (tabla 1.3), en su estado de oxidación +3, son dos de los lantánidos que han despertado un mayor interés en los últimos años. El primero es uno de los elementos del grupo que presenta una mayor emisión de luminiscencia (fosforescencia) en el rango del visible, siendo su banda más intensa la que se produce a ~620 nm (rojo); sin embargo, el segundo, es uno de los elementos más sensibles a los procesos de “quenching”, emitiendo fluorescencia a una longitud de onda de ~1535 nm (infrarrojo).

En la figura 1.6 se pueden observar los distintos niveles energéticos para ambos iones. En el caso del erblio, en los diagramas se ha representado cómo afectan los desdoblamientos debidos al efecto espín-órbita y del campo cristalino mencionados en la

sección 1.1. Además se han señalado las transiciones más intensas. En el caso del erbio, está próxima a una banda de absorción del grupo hidroxilo (~1400 nm)<sup>7</sup>, lo que explica que la presencia de OH en su entorno provoque una disminución de la emisión luminiscente ya que se da un mecanismo de desexcitación no radiativo.

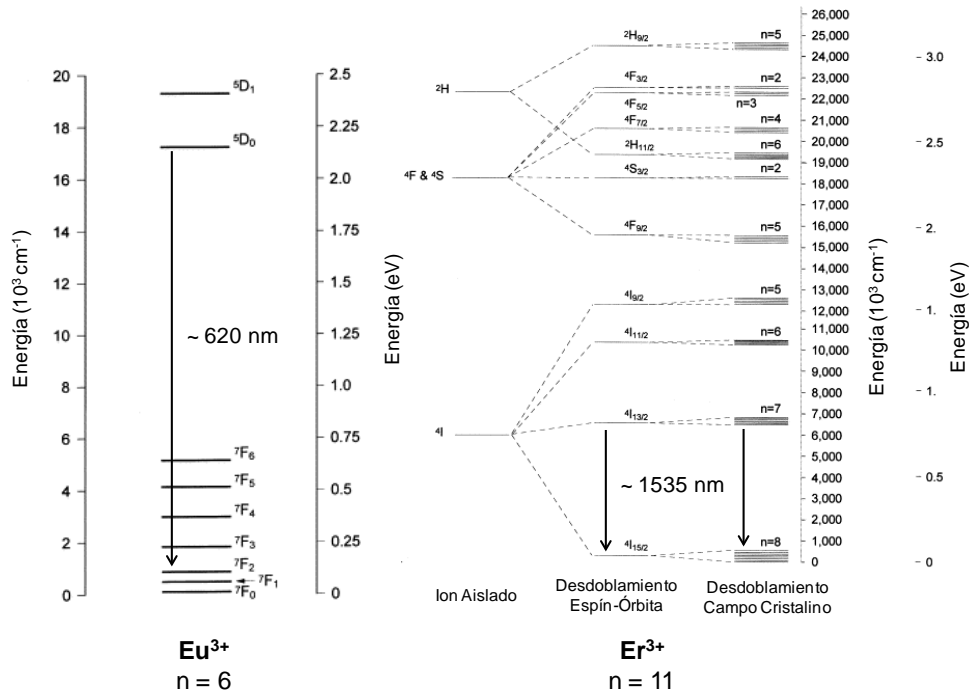


Figura 1.6. Diagrama de niveles energéticos de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . Las flechas representan la transición principal y n es el número de electrones en la capa f.<sup>7</sup>

Uno de los campos en los que se usan estos lantánidos es en el de las telecomunicaciones. Se suelen encontrar como dopantes en las matrices de semiconductores como Si, SiC, GaAs, GaN y GaP entre otros, usándose en dispositivos LEDs, memorias ópticas, amplificadores, láseres o guías de onda. Además, muchas veces actúan como indicadores de las propiedades electrónicas y estructurales de la matriz que los contiene, ya que la señal de luminiscencia del ion  $\text{Ln}^{3+}$  es muy sensible al entorno que le rodea: cristalinidad, localización, etc.<sup>56,57</sup>

Tabla 1.3. Resumen de las propiedades de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ .

	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$
<b>Configuración Electrónica</b>	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
<b>Transición más Intensa</b>	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
<b>Longitud de Onda y Rango de Emisión</b>	620 nm - Rojo	1535 nm - Infrarrojo

### 1.2.3. Materiales de $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ y $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$

En este tipo de materiales, el  $\text{TiO}_2$  actúa como matriz de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ , por lo que a las propiedades que ya posee la titania, se le añade una nueva: la luminiscencia. Además, otras propiedades se pueden ver afectadas como, por ejemplo, las estructurales, ópticas y fotoinducidas.

Para la preparación de estos materiales se han utilizado diversas vías, como por ejemplo la adsorción de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  (disolución acuosa) sobre  $\text{TiO}_2$  comercial,<sup>58</sup> oxidación térmica por plasma de soluciones precursoras de tetra-n-butóxido de titanio (IV) y nitrato de europio (III),<sup>59</sup> implantación de iones,<sup>56</sup> síntesis hidrotérmica<sup>60,61</sup> y, sobre todo, el método más utilizado es el sol-gel polimérico<sup>57,62,63,64,65,66,67,68</sup> que, a veces, va seguido de un tratamiento hidrotérmico.<sup>69,70</sup>

La mayor parte de las aplicaciones de estos materiales son en el campo de las propiedades fotoinducidas. En el caso de los de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ , además de las fotoluminiscentes,<sup>60,69,70,71</sup> las fotocatalíticas están resultando de gran interés puesto que el europio (III) aumenta la actividad de la titania.<sup>63,64,65</sup> Sin embargo, en los materiales de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$ , su aplicación en este último campo no está tan desarrollada ya que la información existente es más limitada,<sup>72</sup> pero en el campo de la fotoluminiscencia y su uso directo como guías de onda, láseres, amplificadores u otros dispositivos ópticos está ampliamente estudiado y continua siendo objeto de estudio.<sup>61,66,67,68</sup>

Como ya se ha comentado anteriormente, algunos autores utilizan el dopado con tierras raras para diferenciar zonas con diferente cristalinidad gracias a las propiedades

fotoluminiscentes. Así, Luo et al.<sup>57</sup> identificaron hasta tres sitios diferentes en los que se situaban los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en una matriz de anatasa obtenida mediante el método sol-gel polimérico (medio no acuoso). Dos de ellos provocan que las bandas de emisión sean estrechas y muy intensas debido a que los iones se encuentran en un entorno cristalino con simetrías desde  $D_{2d}$  hasta  $C_{2v}$  y  $D_2$  como resultado de una distorsión de la matriz; sin embargo, cuando los iones se sitúan cerca de la superficie, las bandas son anchas, lo que indica que el  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentra en un entorno más heterogéneo.<sup>57</sup>

Además de que las propiedades luminiscentes del ion  $\text{Ln}^{3+}$  se ven afectadas por su entorno cristalino, la titania también ve modificadas sus propiedades debido a la presencia de los iones en su estructura o superficie.<sup>73</sup> Así, como ya se ha visto en el caso del dopado con  $\text{Eu}^{3+}$ , su aplicación en el campo de la fotocatalisis atrae mucha atención debido a que las propiedades que ya tenía la titania han sido mejoradas consiguiendo una mayor actividad fotocatalítica.<sup>65,74,75</sup> Los iones  $\text{Ln}^{3+}$  introducen nuevos niveles energéticos entre la banda de valencia y la de conducción, lo que favorece las transiciones electrónicas entre ambas y, por tanto, permite que se den transiciones entre ellas con un menor aporte energético. Esto se observa directamente mediante medidas de espectroscopía UV-Vis, donde se puede observar que el borde de absorción se desplaza hacia el visible. Este desplazamiento va a ser mayor a medida que aumenta la cantidad de dopante.<sup>65,69</sup>

Otra de las contribuciones de la presencia de los lantánidos en la matriz de titania que ha despertado un gran interés es la estabilización de la fase anatasa. En el caso de las propiedades luminiscentes de los lantánidos esto es favorable ya que, como se ha visto anteriormente, el proceso de “quenching” es inversamente proporcional al “band gap”, y éste para la fase anatasa es 0.2 eV mayor que el de la fase rutilo. Esta estabilización también se observa cuando se hacen tratamientos térmicos al material lo que se ha relacionado con la formación de enlaces Ti-O-Ln en posiciones intersticiales que impiden el crecimiento de los cristales,<sup>63,65,69</sup> retrasando así la transformación de anatasa a rutilo, ya que depende del tamaño de cristal.<sup>47</sup>

Además de estas propiedades, los lantánidos afectan a las propiedades fisicoquímicas como el punto isoelectrico de la titania, superficie específica y tamaño de cristal entre otras, como se verá en este trabajo.

### 1.3. El Método Sol-Gel. Preparación de Recubrimientos

Un sol es un sistema coloidal en el que el medio de dispersión es un líquido.<sup>76</sup> Los soles pueden ser dispersiones coloidales donde un sólido se dispersa en un medio líquido, o soluciones coloidales donde moléculas de gran tamaño como los polímeros forman una solución con la fase líquida. En ambos casos el tamaño de la fase dispersa debe encontrarse entre 1 nm y 1µm para ser considerado un sol (figura 1.7).<sup>77</sup> Es posible precipitar partículas amorfas o cristalinas, u obtener partículas cristalinas a partir de partículas amorfas mediante un tratamiento de disolución y reprecipitación. Este último proceso puede producir partículas que difieren un poco de los óxidos cerámicos tradicionales excepto si las partículas son submicrónicas.<sup>78</sup>

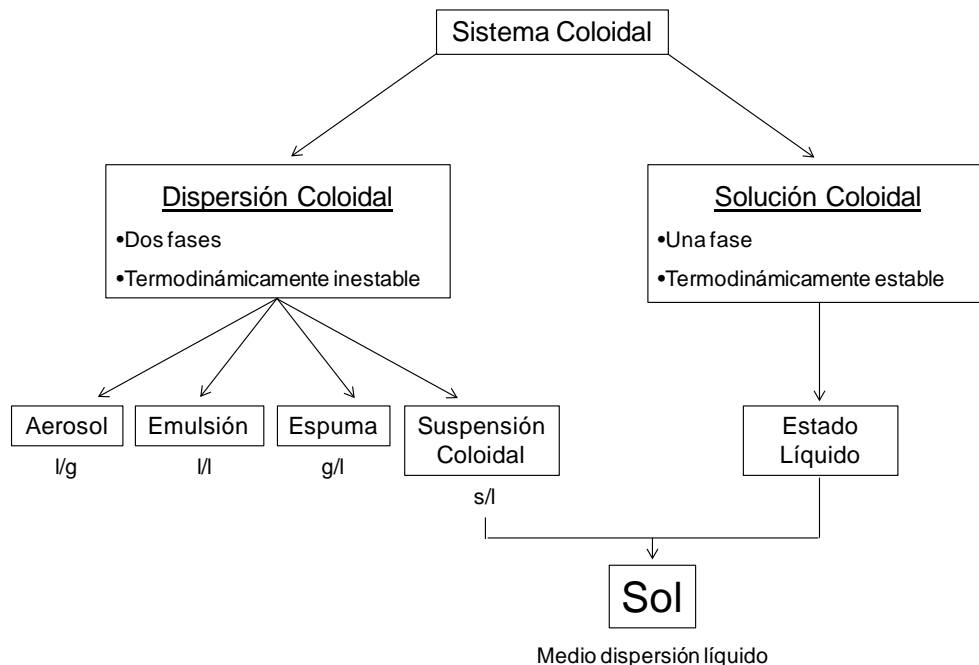


Figura 1.7. Clasificación de un sistema coloidal y definición de sol.<sup>77</sup>

Un gel consiste en una red sólida continua que contiene y soporta una fase líquida también continua. Esta red es el resultado de la desestabilización de un sol particulado por reducción de la doble capa que presentan las partículas o por la eliminación de barreras estéricas; o bien del resultado del entrecruzamiento de clusters poliméricos.<sup>78</sup>

### 1.3.1. Generalidades

El método sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores metálicos, que normalmente son sales inorgánicas ( $M_aX_b$ ), orgánicas (acetatos, oxalatos, alcóxidos, etc.), o compuestos organometálicos, en presencia de un catalizador (ácido o básico). En función de la etapa de hidrólisis, se pueden diferenciar dos tipos distintos: polimérico y coloidal (figura 1.8). El primero se da cuando la hidrólisis es controlada, por lo que se lleva a cabo en un medio orgánico y con cantidades pequeñas de agua, favoreciéndose así la etapa de condensación posterior que va a dar lugar a redes tridimensionales formadas por enlaces metal-oxígeno-metal. En el segundo la hidrólisis

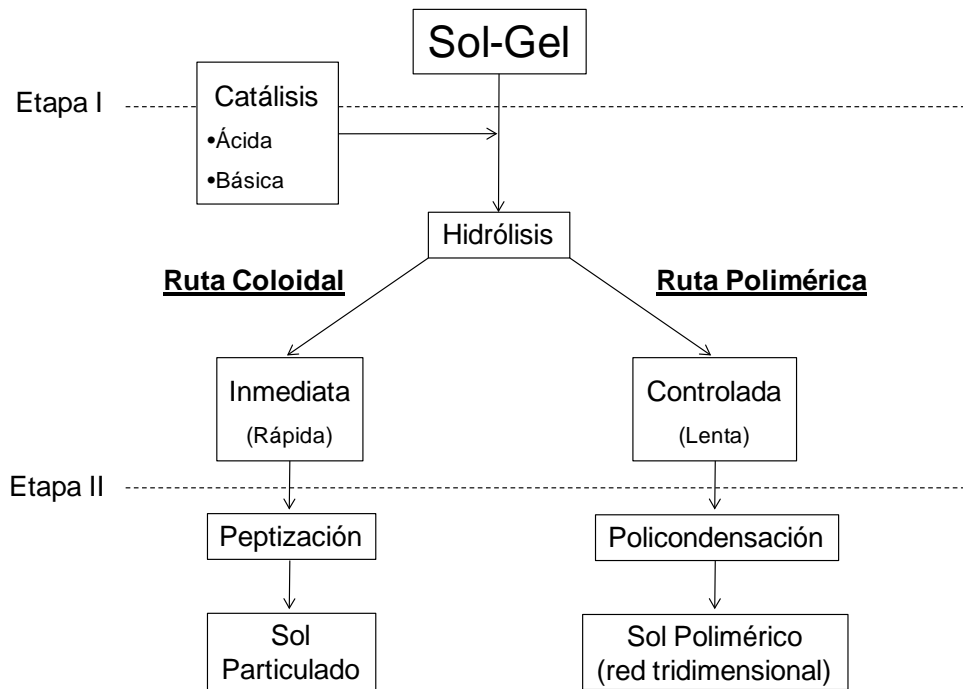


Figura 1.8. Esquema de los dos tipos de sol-gel: coloidal y polimérico.<sup>77</sup>

es rápida y completa y se lleva a cabo usando un exceso de agua para minimizar, en la medida de lo posible, la etapa de condensación.<sup>77,79</sup> En este caso, lo que se obtiene inicialmente son agregados de nanopartículas que gracias al proceso de peptización se van rompiendo hasta obtener un tamaño nanométrico. Al final, se obtiene una dispersión homogénea de las partículas en el medio, dando lugar a un sistema estable denominado sol. A partir del sol, mediante su secado, se obtiene un aerogel o xerogel (si se realiza a temperatura ambiente o superior); o un criogel (cuando se lleva a cabo a  $\leq 0$  °C).<sup>80</sup>

En 1846, Ebelmen<sup>81</sup> sintetizó el primer alcóxido metálico a partir de  $\text{SiCl}_4$  y alcohol. De forma accidental observó un proceso de gelificación cuando lo dejó en contacto con la atmósfera. Sin embargo, este tipo de materiales solo fue de interés para los químicos durante mucho tiempo. No fue hasta los años 30 cuando se empezó a reconocer que los alcóxidos podían usarse para la preparación de recubrimientos oxídicos.<sup>78</sup>

Los alcóxidos metálicos son los precursores utilizados por excelencia en esta síntesis ya que se hidrolizan con relativa facilidad. Es necesario no confundirlos con los compuestos organometálicos ya que, a diferencia de estos últimos, no hay un enlace directo metal-carbono, sino que el enlace es metal-oxígeno-carbono. Los alcóxidos de metales de transición son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR que son muy electronegativos (fuertes dadores  $\pi$ ) que estabilizan al metal en su máximo estado de oxidación y lo hacen susceptible a ataques nucleófilos.<sup>82</sup> Otras características importantes de estos alcóxidos son las siguientes:<sup>78</sup>

- La baja electronegatividad de los metales de transición los hace ser muy electrofílicos y, por tanto, más susceptibles a la hidrólisis, condensación, y otras reacciones nucleófilas.
- Frecuentemente muestran varias coordinaciones estables y siempre y cuando su esfera de coordinación no esté saturada, pueden unirse e incrementar su coordinación mediante diferentes mecanismos de asociación nucleofílicos.
- Su alta reactividad requiere que su manejo sea llevado a cabo en condiciones estrictas de humedad y de hidrólisis con el fin de obtener geles homogéneos en lugar de precipitados.

- Su alta cinética en reacciones nucleófilas provoca que el estudio de los procesos de hidrólisis y condensación sean mucho más difíciles de estudiar que el de otros alcóxidos como pueden ser los del grupo IV [Si(OR)<sub>4</sub>].

Actualmente se conocen alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica. Un mismo metal puede formar varios alcóxidos por lo que el primer paso importante es la elección del más apropiado en función de la vía sol-gel a emplear. La reactividad del alcóxido depende de los grupos OR que haya enlazados al metal, tanto del tamaño como del número. La velocidad de hidrólisis es inversamente proporcional al tamaño del grupo OR; es decir, a mayor tamaño, mayor impedimento estérico y, por tanto, menor velocidad de hidrólisis. Por otra parte, cuanto mayor densidad de carga haya sobre el metal, más favorecida se verá la hidrólisis ya que la distancia de enlace metal-oxígeno será mayor y, por tanto, es más accesible al ataque nucleófilo del agua.<sup>78</sup>

En el caso de los alcóxidos de titanio, el primero fue sintetizado por Demarcay en 1875<sup>83</sup> tras la reacción del TiCl<sub>4</sub> con etóxido sódico. La química de los alcóxidos de titanio en los procesos sol-gel ha sido ampliamente estudiada. A pesar de que las reacciones de hidrólisis y condensación (figura 1.9) son muy rápidas y es muy difícil estudiar ambos

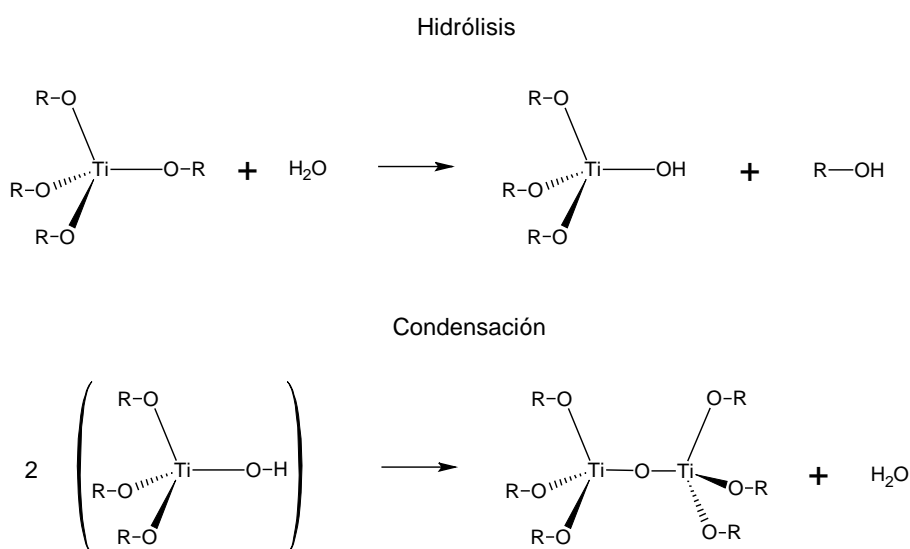
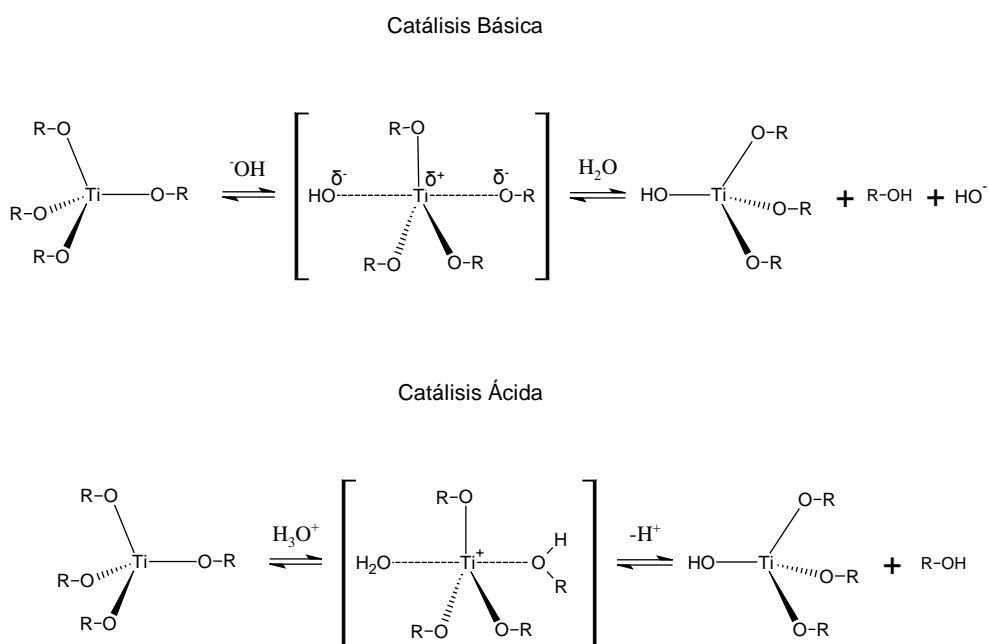


Figura 1.9. Reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido de titanio.



procesos por separado, se ha conseguido determinar la entalpía de hidrólisis, la cual varía en función del grupo R. Los valores medidos a 298.15 K son -14.2, -64.9 y -19.3 kJ/mol para R = Et, <sup>i</sup>Pr y n-Bu respectivamente, lo que está indicando que el isopropóxido es el más indicado si lo que se desea es favorecer la velocidad de hidrólisis.<sup>84</sup>

La condensación puede continuar siempre y cuando haya grupos OH presentes en las moléculas, por lo que es necesario que la hidrólisis siga ocurriendo de forma previa a la condensación. Además, se puede favorecer una etapa u otra en función de los precursores que se utilicen, la cantidad de agua y el catalizador ácido o básico (figura 1.10). En el caso de la catálisis básica, la velocidad de hidrólisis es más lenta que la de condensación.<sup>85</sup> El mecanismo de la hidrólisis se basa en un ataque nucleófilo de los



**Figura 1.10. Mecanismos de reacción catalíticos para la hidrólisis de un alcóxido de titanio.**

iones hidroxilo al titanio, proceso que se verá determinado principalmente por la estereoquímica del alcóxido (grupos R más voluminosos darán lugar a una menor velocidad de hidrólisis). El resultado de la catálisis básica son especies poliméricas

altamente entrecruzadas y densas. Sin embargo, en el caso de la catálisis ácida se obtienen cadenas cortas aisladas que están ligeramente entrecruzadas debido a que la velocidad de hidrólisis es más rápida que la de condensación, ya que el ataque electrófilo de los protones al oxígeno del grupo OR va a facilitar el ataque nucleófilo de una molécula de agua al titanio.

Todos estos parámetros, incluyendo el medio que se utilice para la síntesis, van a influir en ambas etapas, lo que va a determinar si la síntesis es coloidal o polimérica, lo que dará lugar a un sol/gel particulado o formado por cadenas poliméricas entrecruzadas (polimérico), respectivamente. Independientemente de la vía que se utilice, el método sol-gel, y más concretamente, utilizando los alcóxidos como precursores, presenta una serie de ventajas en la síntesis de materiales cerámicos, vítreos y vitrocerámicos:

- ✓ Alta pureza: el uso de aniones orgánicos en el compuesto precursor facilita su eliminación tras la aplicación de un tratamiento térmico a diferencia del uso de sales inorgánicas.
- ✓ Homogeneidad: muchos precursores pueden ser mezclados en un disolvente para dar lugar a un material final con alta uniformidad.
- ✓ Baja temperatura de trabajo: para la síntesis no es necesario la aplicación de altas temperaturas. Además, la densificación del material se puede dar a temperaturas relativamente bajas que permiten alcanzar los valores teóricos de densidad.
- ✓ Control de la microestructura: el tamaño de partícula puede ser controlado mediante todos los parámetros que influyen en la síntesis. Además, junto con un proceso de gelificación y calcinación adecuados, se pueden obtener materiales con la microestructura deseada.
- ✓ Forma: las propiedades reológicas del sol permiten la obtención de fibras y compuestos por diferentes técnicas como inmersión, centrifugación, inyección; y tratamientos como hidrotermal.
- ✓ Nuevos productos: se pueden obtener nuevos materiales sólidos, cristalinos o no, que mediante métodos convencionales no sería posible obtener.

Sin embargo, a pesar de todas estas ventajas, también presenta ciertos inconvenientes como puede ser el alto coste relativo de los precursores y la dificultad para la obtención de piezas en masa con buena estabilidad mecánica o capas con espesores gruesos debido a la elevada contracción que sufre el material durante el secado y la sinterización.<sup>86</sup>

### 1.3.2. Sol-Gel Coloidal: TiO<sub>2</sub>

A pesar de que el método sol-gel polimérico es el elegido mayoritariamente por muchos grupos de investigación para la obtención de diversos materiales, el coloidal también es utilizado cuando se pretende conseguir una elevada homogeneidad en las propiedades de las partículas. En los últimos años, el interés de materiales nanoparticulados y de la química en medio acuoso ha provocado que esta ruta cada vez adquiera más importancia. Además, al igual que la otra ruta, es muy versátil y mediante la variación de diversos parámetros se pueden llegar a obtener materiales con diferentes características y propiedades. Así, diversos autores la han utilizado para aplicaciones fotocatalíticas,<sup>87,88</sup> bactericidas,<sup>89</sup> fotovoltaicas,<sup>90</sup> etc. Además, al igual que la otra vía sol-gel, también es utilizado para la preparación de recubrimientos.<sup>91,92,93</sup> Muchos son los estudios de la influencia de distintos parámetros en la síntesis coloidal así como el comportamiento y las propiedades de las partículas obtenidas.<sup>94,95</sup> Pichot et al.<sup>90</sup> estudiaron la sinterización de las partículas a baja temperatura sobre sustratos flexibles para su aplicación como dispositivos fotovoltaicos. Vorkapic et al.<sup>96</sup> estudiaron la influencia de la temperatura y de la adición de alcohol al medio de reacción deduciendo que afectan directamente al tamaño de partícula final y al proceso de peptización.

El proceso de peptización se define como el proceso en el que un coloide coagulado regresa a su estado disperso.<sup>97</sup> El tamaño de partícula final y el tiempo que tarda en completarse el proceso de peptización están determinados por diferentes parámetros como el pH, la temperatura de síntesis, la concentración de sólidos y la presencia de impurezas, entre otros.

Por lo que respecta a la duración del proceso de peptización, a pesar de que se conocía su fundamento y la influencia de diferentes parámetros,<sup>96,98</sup> no podía ser

cuantificada experimentalmente y su determinación se hacía mediante inspección visual. Colomer et al.<sup>42</sup> desarrollaron un método experimental para la cuantificación del tiempo en el que ocurría este proceso. Para ello, utilizaron soles de titania como objeto de estudio y, en este primer trabajo, se determinó la influencia de la temperatura de síntesis sobre dicho proceso. Asimismo se comprobó su validez en la evaluación de la influencia de la relación molar agua:alcóxido.<sup>43</sup> Dicha metodología consiste en la combinación de tres técnicas ópticas que permiten la medida del tamaño de partícula mediante difracción láser y dispersión dinámica de la luz y, por otra parte, el estudio de las propiedades ópticas del sistema, como la transmisión y la retrodispersión de la luz en el infrarrojo cercano. Esta última técnica también da información acerca de la estabilidad del sistema y del tamaño de partícula ya que estas dos propiedades ópticas dependen de él. La medida de estos parámetros característicos del sistema en función del tiempo permite la cuantificación del tiempo de peptización. Gracias a estos estudios se pudo determinar que a medida que aumenta la temperatura de síntesis, disminuye el tiempo de peptización, y aumenta el tamaño de partícula final.<sup>42</sup> Por otra parte, a mayor relación molar agua:alcóxido, mayor tiempo de peptización; sin embargo, el tamaño de partícula permanece constante.<sup>43</sup>

El proceso de peptización, además de romper los agregados, da una estabilidad al sistema inexistente inicialmente. Esta estabilidad viene determinada por las fuerzas existentes entre las partículas, más concretamente por la superficie de las mismas, y el medio en el que se encuentran o van a ser dispersadas. En el caso del método sol-gel coloidal, estas fuerzas son principalmente electrostáticas, ya que dependen del pH que genere el catalizador responsable del proceso de peptización. Estas fuerzas, creadas a partir de la generación de cargas positivas o negativas en la superficie de la partícula, proporcionan una repulsión electrostática. Además de estas fuerzas repulsivas, se puede dar una contribución a la estabilidad por impedimento estérico debido a la presencia de alcoholes procedentes de la hidrólisis del alcóxido metálico precursor (si es el caso). Finalmente, las últimas fuerzas que siempre están presentes generando fuerzas de atracción entre las partículas son las de van der Waals.

➤ *La doble capa eléctrica*

La estabilización de los sistemas coloidales por fuerzas de repulsión electrostática es descrita por la teoría DLVO (desarrollada por DeJarguin, Landau, Verwey y Overbeek). En ella se asume que la fuerza de interacción neta entre las partículas dispersas en un medio polar es igual a la suma de las fuerzas de atracción de van der Waals y la repulsión electrostática debida a las cargas adsorbidas sobre su superficie. Esta barrera repulsiva depende de dos tipos de iones encargados de formar la doble capa eléctrica: los iones determinantes de potencial (en agua  $H^+$  y  $OH^-$ ) que controlan la carga superficial de la partícula (figura 1.11) y los contraiones que están en solución en las proximidades de la partícula apantallando las cargas de los iones determinantes de potencial.<sup>99</sup>

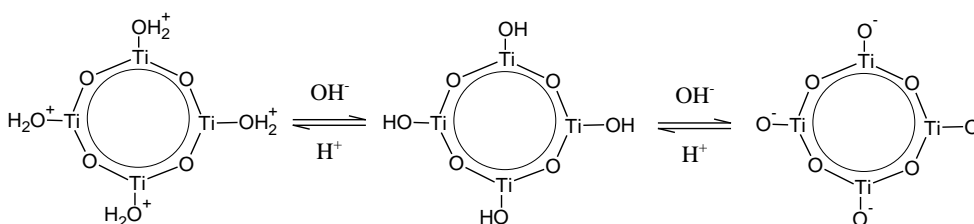


Figura 1.11. Esquema de los procesos ácido-base que ocurren en la superficie de partículas de  $TiO_2$ .

El valor de pH al cual la carga total de la partícula es cero se denomina punto de carga cero (en inglés “point of zero charge, PZC”). Para valores de pH menor que el del PZC, es decir, un pH más ácido, la carga superficial de la partícula es positiva; por el contrario, a valores de pH más altos que el PZC (pH más básico), la carga superficial será negativa. La carga superficial va a determinar la de la doble capa que será de signo contrario.<sup>99</sup>

Según el modelo de Stern (1924), la doble capa eléctrica está formada por una monocapa de iones adsorbida sobre la superficie de la partícula (capa de Stern) y una segunda capa difusa donde se encuentran los contraiones coexistiendo con los iones de mismo signo (figura 1.12). Cuando una partícula se mueve en un líquido la capa de Stern y parte de la capa difusa se mueven con ella. El potencial en el plano de cizalla que separa la capa rígida de la difusa se denomina potencial zeta ( $\zeta$ ) e indica el gradiente del

potencial eléctrico cuando el potencial superficial es constante.<sup>99</sup> El punto isoeléctrico (PIE) define el valor de pH para el cual el  $\zeta = 0$  (la carga total es cero) y es característico de cada material. En este punto, el sistema no es estable ya que se da un proceso de coagulación dada la ausencia de repulsión entre dobles capas. Por esta razón se evita trabajar a valores de pH cercanos al PIE, eligiendo como valores óptimos aquéllos donde se obtienen valores de potencial zeta más elevados en valor absoluto.

Por otra parte, la doble capa es sensible a la concentración de sales en el medio, obteniéndose valores diferentes de potencial zeta pero no de PIE. Cuanto mayor sea el espesor de la doble capa, mayor será la estabilidad del sistema y, por tanto, será más fácil evitar la agregación entre las partículas. A mayor concentración de electrolito, menor potencial zeta y, por tanto, mayor es la posibilidad de que las partículas se agreguen. Finalmente, el tamaño de partícula también influye en la formación de la doble capa. A mayor tamaño, menor espesor de la doble capa y, por tanto, menor potencial zeta. Esto se explica por la densidad de carga presente en la partícula, ya que para tamaños menores la densidad de carga es mayor y, por tanto, atrae una mayor cantidad de contraiones.

➤ *Xerogel: obtención y tratamientos térmicos*

El xerogel es el producto obtenido tras el secado del sol a temperatura y humedad relativa ambiente o superior.<sup>78</sup> A medida que se va evaporando o vaporizando el medio de dispersión, las partículas se van agregando debido a la desestabilización del sistema. Dicha desestabilización viene dada por la separación de las moléculas de agua presentes en la capa difusa de la partícula, provocando una mayor interacción entre las partículas. Cuando dos partículas se unen, las moléculas de agua (dipolos orientados por la acción de la carga adsorbida sobre la superficie de la partícula) que están interaccionando con cada partícula se unen para dar lugar a una sola capa de agua que envuelve a ambas, las cuales no llegan a juntarse. Si se aglomeran de esta forma muchas partículas se reúnen en forma de gotas que dan lugar a una fase líquida continua, conociéndose este proceso como coacervación.<sup>79</sup>

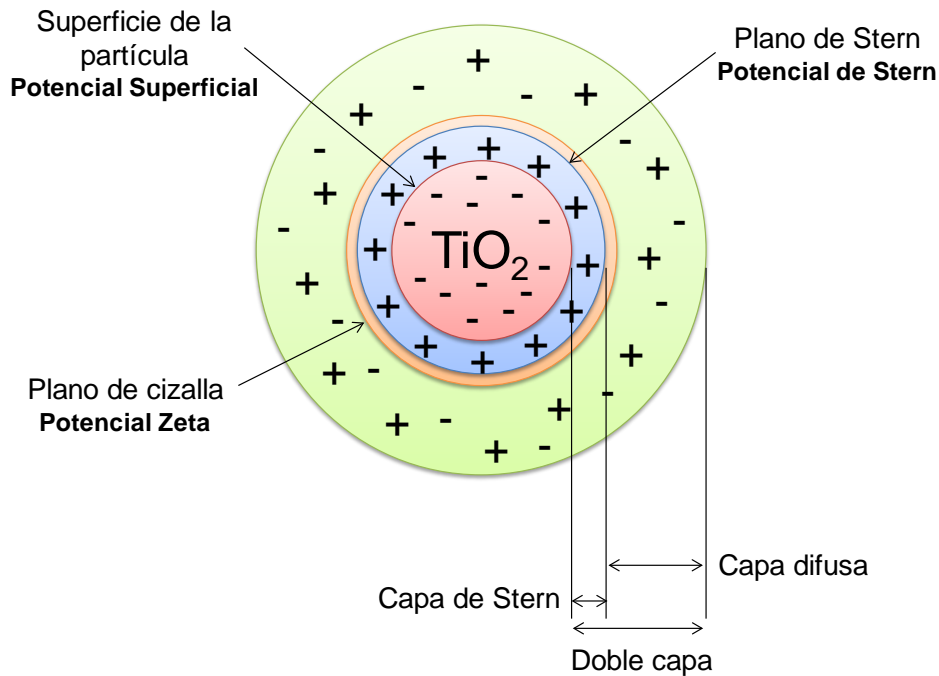


Figura 1.12. Esquema de la doble capa eléctrica formada por una partícula de titanía cargada negativamente.

Una vez secado, es necesaria la eliminación completa del agua, de los subproductos de reacción y de otros compuestos presentes como pueden ser el catalizador utilizado, o impurezas de los precursores. La mayoría de estos compuestos pueden ser eliminados mediante un tratamiento térmico. Dependiendo de la temperatura que se aplique pueden ocurrir varios fenómenos que se pueden englobar de forma general en los siguientes intervalos:

- 25-150 °C: eliminación de agua y otros compuestos volátiles (alcoholes generados por la hidrólisis del alcóxido).
- 150-300 °C: combustión de los grupos -OR y sublimación o descomposición de compuestos inorgánicos volátiles.
- 200-800 °C: cristalización y cambios de fase.
- 400-1200 °C: sinterización y densificación.

Cada proceso va a depender de varios factores como el tamaño de partícula, los productos utilizados en la síntesis, etc. En general, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, el xerogel pierde agua y la superficie de las partículas, con terminaciones -OH, puede deshidroxilarse (figura 1.13) generando oxígenos puente que unen dos átomos metálicos, en este caso de Ti. Inicialmente, la eliminación de agua y otros compuestos provocan un aumento de la porosidad y de la superficie específica; sin embargo, una vez que se ha completado este proceso, se produce el de cristalización y sinterización del material, lo que provoca una disminución de la superficie específica y de la porosidad. Esto da como resultado materiales más densos por lo que dependiendo de la aplicación final se deben utilizar unas temperaturas u otras con el fin de eliminar las impurezas pero controlando los procesos de sinterización. Así, para actividades fotocatalíticas se emplearán temperaturas más bajas que, por ejemplo, para aplicaciones donde las propiedades mecánicas como la dureza sean de gran importancia. Finalmente, es necesario recordar que los materiales obtenidos a partir del método sol-gel necesitan temperaturas menores de sinterización, por lo que el estudio del comportamiento de los xerogeles en función de la temperatura es un paso previo a la obtención del material final.

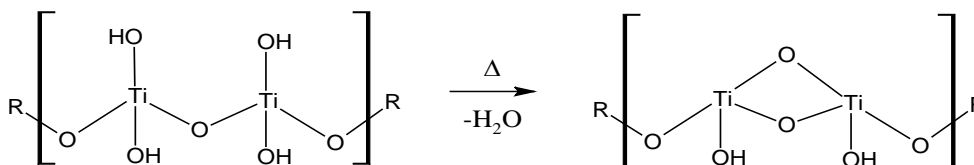


Figura 1.13. Deshidroxilación superficial de la titania.

➤ *Síntesis de TiO<sub>2</sub> vía sol-gel coloidal*

En este apartado se resumen las diferentes condiciones de síntesis utilizadas por diversos autores con el fin de evaluar las variables existentes a la hora de emplear el método sol-gel coloidal. En la tabla 1.4 se recoge un resumen de las condiciones de síntesis, reactivos y aplicaciones de los materiales obtenidos a partir de la ruta coloidal por algunos autores. En general se puede concluir que en este método, el precursor utilizado por excelencia es el isopropóxido de titanio (IV) y el ácido nítrico como catalizador. La hidrólisis se lleva a cabo en exceso de agua, cuya relación molar



agua:alcóxido suele ser superior a 50:1; sin embargo, la peptización se produce a diversas temperaturas en presencia de pequeñas cantidades de ácido o base cuya relación molar  $H^+/Ti^{4+}$  oscila entre 0.2 y 0.5.

➤ *Influencia de diferentes parámetros en las propiedades del sol*

Como se ha observado en el apartado anterior, los principales parámetros que determinan las propiedades finales del sol son la temperatura de síntesis, las relaciones molares  $H^+/Ti^{4+}$  y  $H_2O/Ti^{4+}$ . El precursor de titanio y la velocidad de agitación del sistema, así como si el proceso de peptización ocurre inmediatamente después de la hidrólisis o en una segunda etapa marcada por el uso de diferentes condiciones, también influyen sobre las propiedades finales del sol. Además de estos parámetros, existen otros como por ejemplo el modo de adición del precursor. No es lo mismo una adición directa sobre el agua que una en la que se encuentra disuelto en un medio alcohólico, o una adición rápida que una lenta (como puede ser gota a gota). A continuación se recogen las conclusiones de diferentes estudios acerca de la influencia de diferentes parámetros de la síntesis, utilizando en todos los casos isopropóxido de titanio (IV):

- Temperatura de síntesis: afecta directamente al proceso de peptización y al tamaño de partícula. Colomer et al.<sup>42</sup> observaron que a mayor temperatura, el proceso de peptización se completaba a tiempos más cortos. Sin embargo, el tamaño de agregado final también se veía afectado, obteniéndose valores mayores cuando se utilizaban temperaturas más altas.
- Relación molar  $H^+/Ti^{4+}$ : Xu et al.<sup>77</sup> hicieron un estudio variando dicha relación entre valores menores que 0.1 y 1.2, observando que a relaciones  $H^+/Ti^{4+} \leq 0.1$  no se producía el proceso de peptización. El tamaño de partícula obtenido al final, cuando se obtiene el sol, alcanza los valores mínimos para una relación de 0.2.

**Tabla 1.4. Condiciones experimentales empleadas por otros autores para la síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel coloidal.**

<b>Autores</b>	<b>Año</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Precursor Titanio</b>	<b>H<sup>+</sup>/Ti<sup>4+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O/Ti<sup>4+</sup></b>	<b>rpm</b>	<b>T/°C</b>	<b>Aplicación</b>
Xu <sup>77</sup>	1991	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.2-0.3	200	-	25, 85	Recubrimientos
Bischoff et al. <sup>98</sup>	1995	HNO <sub>3</sub> HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.125-0.5	200	-	T <sub>amb</sub> , T>80	Caracterización
Music et al. <sup>94</sup>	1997	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.2	200	500-1000	20,80	Caracterización
Zaban et al. <sup>100</sup>	1997	HAc	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	11.2	112	-	0	Caracterización
Vorkapic et al. <sup>96</sup>	1998	HNO <sub>3</sub>	Ti(EtO) <sub>4</sub> Ti(PrO) <sub>4</sub> Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub> Ti(BuO) <sub>4</sub>	0.5	220	-	0-90	Caracterización
Burnside et al. <sup>93</sup>	1998	Me <sub>4</sub> NOH	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	-	31	-	100-135 Tratamiento Hidrotermal	Recubrimientos
Pichot et al. <sup>90</sup>	2000	HAc	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	11.2	112	-	0	Fotovoltaica
Colomer <sup>101</sup>	2006	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.2	100	-	25	Conductor protónico
Colomer et al. <sup>42</sup>	2008	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.2	100	-	25-80	Caracterización
Colomer et al. <sup>43</sup>	2010	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.2	50-100	-	35	Caracterización
Hwang et al. <sup>87</sup>	2012	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	0.25	100	1000	40-90	Fotocatálisis
Yasa et al. <sup>89</sup>	2012	HNO <sub>3</sub>	Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	-	-	-	-	Bactericida

- Relación molar  $H_2O/Ti^{4+}$ : Colomer et al.<sup>43</sup> estudiaron cómo influía esta relación en el proceso de peptización. Para un valor de 30, el sol es inestable y gelifica; sin embargo, para valores de 50, 75 y 100 se obtienen soles (peptizados) estables y con un tamaño de agregado de ~22 nm. Por otra parte, el tiempo de peptización se ve incrementado a medida que aumenta la relación molar  $H_2O/Ti^{4+}$ .
- Velocidad de agitación: inicialmente, la ruptura de los agregados es debida en gran parte a la agitación mecánica. Además, también es determinante de la homogeneidad del sistema pudiendo favorecer la acción del catalizador. Por tanto, a menor velocidad cabe esperar un mayor tiempo de peptización.
- pH y temperatura de hidrólisis: Xu et al.<sup>77</sup> estudiaron la influencia del pH y de la temperatura de hidrólisis. Como se puede observar en la tabla 1.5, cuando se utiliza un mismo pH ácido tanto para la hidrólisis como para la peptización, se obtiene un menor tamaño de partícula. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la hidrólisis en medio neutro y después se acidifica para la etapa de peptización, el tamaño que se obtiene es ligeramente mayor. Finalmente, cuando en estas condiciones de pH se lleva a cabo la hidrólisis a una temperatura más alta, el tamaño de partícula tras la peptización es mucho mayor. Por tanto, el pH y la temperatura de hidrólisis van a determinar en gran medida el tamaño de partícula final.

**Tabla 1.5. Influencia del pH y de la temperatura de hidrólisis sobre el tamaño de partícula final para un sol de titania ( $C=22.2$  g/L).<sup>77</sup>**

Hidrólisis		Peptización			Tamaño Partícula (nm)
pH	T (°C)	pH	T (°C)	Tiempo Tratamiento (h)	
6-7	25±2	1.0	85±2	10	50±1
1.1	25±2	1.1	85±2	10	19±1
6-7	65±2	1.0	85±2	10	123±4

### 1.3.3. Preparación de Recubrimientos a partir del Método Sol-Gel

El proceso sol-gel es uno de los métodos más utilizados para la preparación de recubrimientos gracias a la posibilidad de controlar de forma precisa la microestructura del recubrimiento. Las técnicas más utilizadas son centrifugación, inmersión y pulverización, pero en los últimos años está adquiriendo una gran importancia técnicas como la deposición electroforética (en inglés “electrophoretic deposition, EPD”). Estas técnicas comparadas con otras como la pulverización asistida por plasma, evaporación o “CVD” (del inglés “chemical vapour deposition”) presentan como ventajas que requieren menos equipamiento, son más versátiles a la hora de elegir el sustrato (tipo y forma) y son potencialmente menos costosas. Gracias a que la temperatura necesaria para que se den procesos de densificación y sinterización es menor que en el caso de los materiales obtenidos por métodos convencionales, es posible el uso de sustratos que se degradan a altas temperaturas como es el caso de la mayoría de los metales o de polímeros. En este apartado se abordarán las técnicas de centrifugación, inmersión y deposición electroforética para la preparación de recubrimientos ya que son las utilizadas en este trabajo.

#### ➤ *Centrifugación*

Se pueden diferenciar hasta 4 etapas diferentes de acuerdo con Bornside et al.<sup>102</sup> (figura 1.14):

- a. Deposición: se añade el sol sobre el sustrato.
- b. Centrifugación: gracias al giro del sustrato sobre sí mismo, el líquido fluye radialmente hacia los extremos conducido por la fuerza centrífuga.
- c. Drenaje: el exceso de líquido se elimina a través de los extremos del sustrato en forma de gotas.
- d. Evaporación: se puede dar también durante las etapas anteriores. El recubrimiento queda por tanto seco y fijo a la superficie del sustrato.

Es necesario tener en cuenta que la velocidad de giro o velocidad angular ( $\omega$ ) en la etapa de centrifugado es menor que en la de drenaje ya que en la primera se busca que el sol recubra por completo todo el sustrato de forma homogénea mientras que en la

segunda el objetivo es la eliminación del exceso de sol y el secado del recubrimiento. En esta última etapa (c), a medida que disminuye el espesor del recubrimiento, disminuye la eliminación del exceso de sol debido a que cuanto más delgado, mayor resistencia a que fluya. Además, a medida que se evaporan los compuestos volátiles aumenta la concentración de los no volátiles, lo que provoca un aumento de la viscosidad y dificulta la fluidez del sol.

Una de las ventajas de esta técnica es que el recubrimiento tiende a ser uniforme en espesor durante la etapa de drenaje y, una vez conseguido, tiende a permanecer así siempre debido a que la viscosidad del sol no depende de la cizalla con el substrato y no varía sobre él.<sup>103</sup> Esta tendencia surge debido al balance entre las dos fuerzas principales: la centrífuga, que conduce el flujo radialmente hacia los extremos del substrato, y la de fricción, que actúa radialmente hacia el interior del substrato.<sup>104</sup> Durante la etapa de centrifugación (b), la fuerza centrífuga supera notablemente a la fuerza de la gravedad y el rápido adelgazamiento inhibe rápidamente todas las fuerzas de inercia distintas a la fuerza centrífuga.

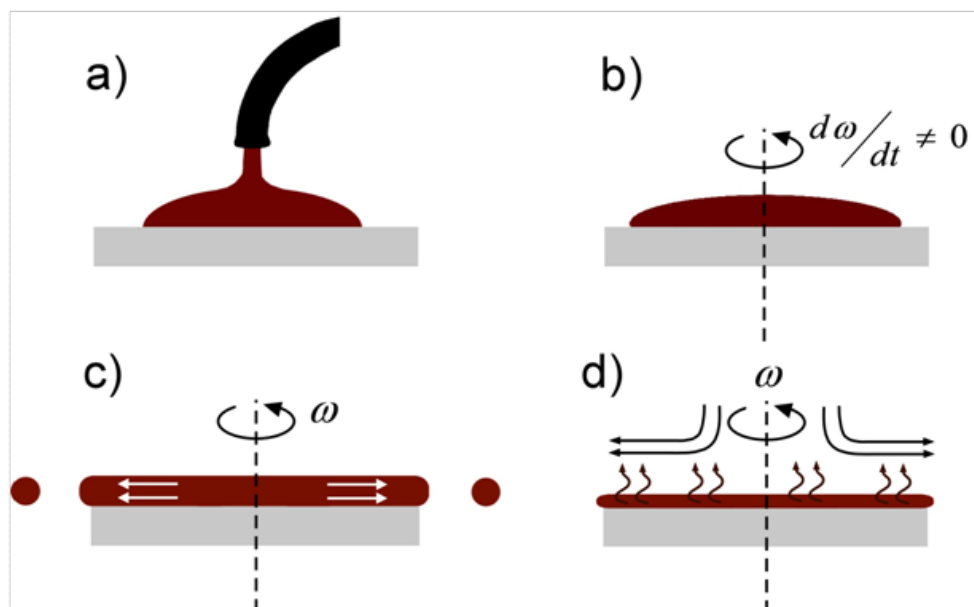
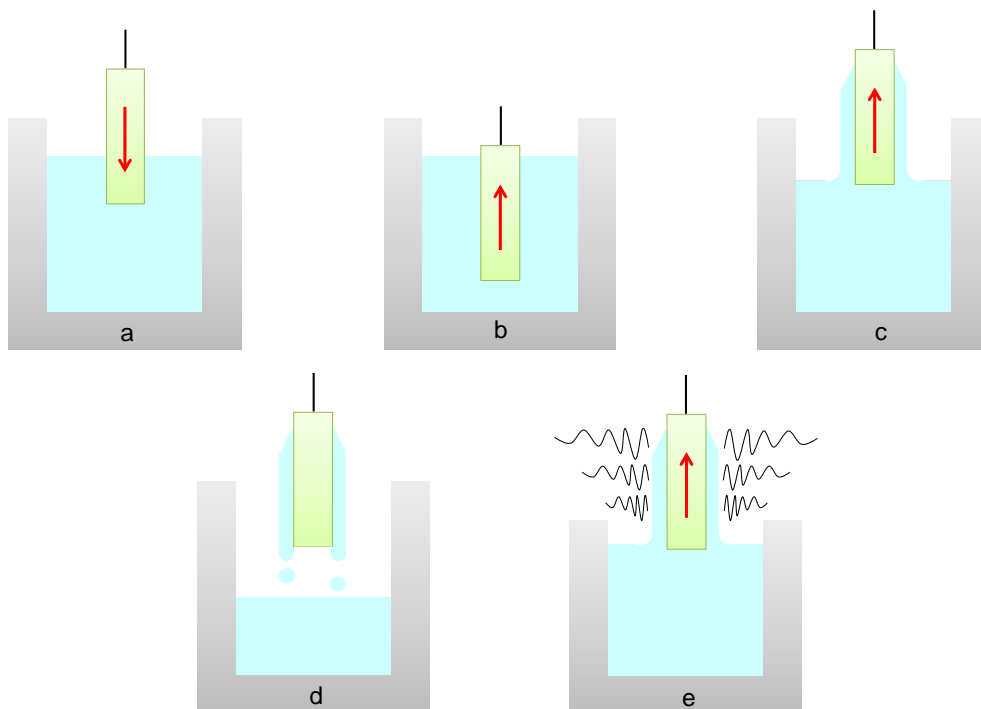


Figura 1.14. Esquema de las diferentes etapas de la técnica de centrifugación.<sup>105</sup>

➤ *Inmersión*

Es una de las técnicas más sencillas en cuanto a equipamiento ya que solo es necesario un motor y una polea que permita la inmersión y la extracción de un sustrato a velocidad constante cuando no es necesario controlar otras condiciones, como pueden ser el secado en una cámara a una humedad relativa controlada o la temperatura de la solución donde se introduce el sustrato. La técnica de inmersión se puede dividir en 5 etapas de acuerdo con Scriven et al.<sup>103</sup> (figura 1.15):

- a. Inmersión del sustrato.
- b. Extracción a velocidad constante.
- c. Deposición.
- d. Drenaje del exceso de solución.
- e. Evaporación y secado del recubrimiento.



**Figura 1.15.** Esquema de las diferentes etapas de la técnica de inmersión.

Cuando se utilizan disolventes volátiles como por ejemplo etanol, la evaporación ocurre también durante las etapas de extracción, deposición y drenaje. La extracción del sustrato tras la inmersión, arrastra parte de la solución generando un recubrimiento fluido anclado mecánicamente que, cuando se da la etapa de deposición, se divide en dos partes: la parte interior se mueve hacia arriba con el sustrato mientras que la exterior vuelve a la solución (drenaje). El espesor del recubrimiento dependerá de la posición de la línea de flujo que separa ambas partes. Esta posición y el espesor vienen determinados por seis fuerzas presentes durante la etapa de deposición:

- I. Fuerza de arrastre: aparece entre el sustrato y la solución y es proporcional a la viscosidad y a la velocidad de extracción. Su dirección y sentido son paralelos a la velocidad de extracción.
- II. Fuerza de la gravedad: actúa en sentido contrario a la anterior y es proporcional a la densidad del líquido.
- III. Fuerza resultante de la tensión superficial en la curvatura cóncava del menisco de la solución. Su sentido es el mismo que el de la fuerza gravitatoria.
- IV. Fuerza de inercia de la capa anclada que se desplaza hacia arriba con el movimiento del sustrato. Tiene la misma dirección y sentido que la fuerza de arrastre.
- V. Gradiente de tensión superficial: genera fuerzas adicionales.
- VI. Interacciones entre el sustrato y la solución: solo tiene importancia en recubrimientos cuyo espesor es menor de 1  $\mu\text{m}$ .

Cuando la viscosidad ( $\eta$ ) del sol y la velocidad de extracción ( $v$ ) son suficientemente altas, el espesor ( $e$ ) de la capa solo depende de la fuerza de arrastre del sol,  $\frac{\eta v}{e}$ , y de la fuerza de la gravedad  $\rho g e$ .<sup>103,106</sup> En estas condiciones la expresión que describe el espesor viene dada por:

$$e = c_1 \left( \frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

donde  $c_1$  es una constante a la que, para líquidos newtonianos, se asigna un valor de 0,8.<sup>106</sup> Landau y Levich<sup>107</sup> estudiaron también la situación en que la viscosidad y la velocidad de extracción del sustrato son pequeñas, condiciones habituales en el caso del uso de soles para la obtención de recubrimientos. Para ello, plantearon el caso de un plano infinito extraído verticalmente de una solución contenida en un recipiente suficientemente grande como para ignorar los efectos que ocurren en las paredes del mismo. Encontraron que el espesor de la capa varía con la viscosidad y la velocidad de extracción según:

$$e = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (1.2)$$

donde  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial del sol. En base a estas dos ecuaciones se han realizado numerosos estudios para confirmar su validez. Strawbridge et al.<sup>108</sup> determinaron la relación entre el espesor del recubrimiento y la viscosidad para velocidades entre 1 y 15 cm/min. Brinker et al.<sup>78,109</sup> estudiaron la relación entre el espesor y la velocidad de extracción para una amplia variedad de soles cuya estructura iba desde precursores polimerizados discretamente hasta partículas altamente condensadas.

A pesar de que estas ecuaciones permiten obtener un valor aproximado de espesor, se observan varias desviaciones como puede ser debido al pH, la viscosidad o el ordenamiento de las partículas el cual depende de la velocidad de extracción (partículas que se repelen tienden a ordenarse a velocidades de extracción mayores).<sup>78</sup> En cuanto a la viscosidad, las ecuaciones suponen un valor constante y no tienen en cuenta los efectos debidos a la evaporación del disolvente que provocan un aumento de la viscosidad.

El proceso de evaporación permite obtener al final del mismo un recubrimiento sólido. El factor más importante es la difusión del vapor a la atmósfera desde la superficie del recubrimiento.<sup>103</sup> El grado de evaporación ( $m$ ) es normalmente expresado en términos de un coeficiente de transferencia de masa ( $k$ ) de acuerdo con Bornside et al.:<sup>102</sup>

$$m = k (p_e - p_i) \quad (1.3)$$

donde  $p_e$  es la presión parcial de las especies volátiles en equilibrio con la superficie y  $p_i$  su presión parcial a una distancia "1". El grado de evaporación puede verse afectado por



el movimiento del sustrato y, por supuesto, puede ser controlado mediante la atmósfera donde se lleva a cabo. Por otra parte, a menor velocidad de extracción el recubrimiento es más delgado y mejor es el solapamiento entre las etapas de deposición y secado. De acuerdo con Scriven et al.<sup>103</sup> el solapamiento de las etapas de deposición y secado pueden causar un flujo dirigido por un gradiente en la tensión superficial (efecto Marangoni<sup>110</sup>) que afecta significativamente al perfil de secado. Otro de los factores que afectan a la curvatura del perfil de secado son las fuerzas de van der Waals<sup>111</sup> y la presión capilar.<sup>112</sup>

➤ *Deposición electroforética*

La deposición electroforética es una técnica muy versátil que consta de dos etapas: electroforesis y deposición. La primera consiste en el movimiento de partículas cargadas a través de un líquido bajo la influencia de un campo eléctrico externo aplicado sobre la suspensión<sup>113</sup> (figura 1.16). Las partículas o los polímeros se mueven en dirección opuesta o paralela a la corriente externa, dependiendo de su carga, y se depositan en el cátodo o en el ánodo. La electroforesis está limitada a sustratos conductores o semiconductores que puedan usarse como electrodos, pero se pueden utilizar sin grandes complicaciones formas complejas como pueden ser tubos, fibras, hélices, etc.<sup>114,115,116</sup>

A diferencia de la técnica de inmersión, las partículas se mueven en trayectorias lineales e impactan con los sustratos (inmóviles) con una velocidad máxima ( $v$ ) que depende del campo eléctrico aplicado ( $E$ ) y de la carga de la partícula ( $q$ ). De forma análoga pero reemplazando la gravedad por el campo eléctrico, Foss<sup>117</sup> planteó la siguiente ecuación para la velocidad:

$$v = \left( \frac{qE}{6\pi\eta r} \right) \times 10^9 \quad (1.4)$$

donde  $q$  se expresa en coulombios,  $E$  en V/cm, la viscosidad ( $\eta$ ) en mPa·s, el radio hidrodinámico ( $r$ ) en cm, y  $v$  en cm/s. Sin embargo, a diferencia de la precipitación, donde las partículas más grandes precipitan antes, generando un depósito donde el tamaño de partícula decrece desde la base hacia la superficie, en la electroforesis la compensación entre los efectos debidos al radio hidrodinámico y a la carga provocan que

todas las partículas tengan aproximadamente la misma velocidad.<sup>118</sup> Además, la distribución de tamaño de partícula es la misma en todos los niveles del depósito.

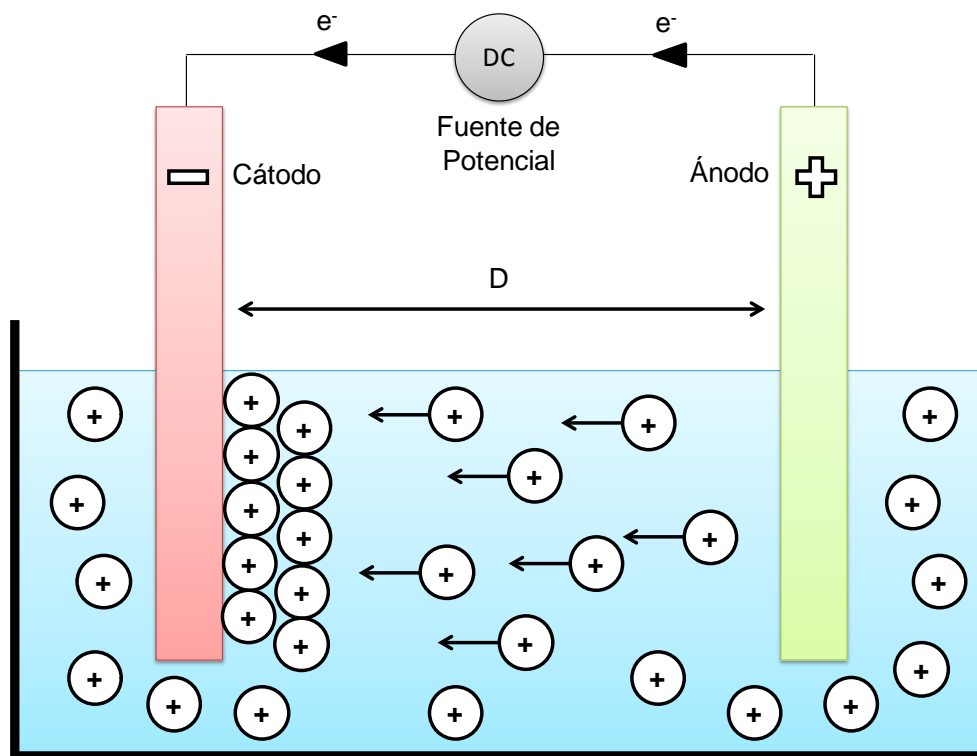


Figura 1.16. Esquema representativo de la técnica de deposición electroforética.

Normalmente, la electroforesis se lleva a cabo aplicando un voltaje o una densidad de corriente constante. En el primer caso, la corriente disminuye con el tiempo porque el recubrimiento depositado aumenta la resistencia. En consecuencia, el grado de deposición ( $n$ , masa de partículas/unidad área) disminuye con el tiempo ya que la pérdida de potencial a través del recubrimiento ( $V_f$ ) aumenta:<sup>113</sup>

$$\frac{dn}{dt} = \frac{NZV}{D} = \frac{NZ(V_{apl} - V_f)}{D} \quad (1.5)$$

donde  $N$  es la densidad de partículas del sol,  $Z$  es la movilidad electroforética (que depende de la constante dieléctrica y de la viscosidad del disolvente, un factor geométrico

de forma, y del potencial zeta),  $V$  es el voltaje aplicado, y  $D$  la separación entre los electrodos.

La aplicación de una corriente constante genera una caída del potencial a través del sol, llegando todas las partículas al electrodo con la misma velocidad durante el tiempo que se aplica, siendo el grado de deposición uniforme a lo largo del proceso. El número de partículas depositadas por área varía linealmente con el tiempo:<sup>119</sup>

$$n(t) = \frac{NZI_0R_s t}{D} \quad (1.6)$$

donde  $I_0$  es la corriente inicial y  $R_s$  la resistencia del sol. El potencial requerido para mantener dicha corriente constante también aumenta linealmente con el tiempo:<sup>119</sup>

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{vNZI_0 t}{\sigma AD} \right) \quad (1.7)$$

donde  $v$  es el volumen de la partícula,  $\sigma$  la conductancia del recubrimiento, y  $A$  el área del recubrimiento.

Se han propuesto varios modelos para relacionar la variación del espesor con respecto del potencial o de la densidad de corriente aplicada, así como con el tiempo de deposición. El modelo de Hamaker<sup>120</sup> establece una variación lineal, Sarkar y Nicholson<sup>121</sup> observaron un decaimiento debido a la reducción de concentración de partículas, mientras que Ferrari y Moreno<sup>122,123</sup> observaron un comportamiento en forma de “ese” para suspensiones.

El mecanismo exacto de la deposición no esté bien definido. Las especies cargadas pueden ser neutralizadas en la interfase sólido-líquido mediante reacciones de oxidación (ánodo) o reducción (cátodo), disminuyendo la barrera repulsiva creada por la doble capa eléctrica. Otra posibilidad es que la alta concentración en las proximidades del electrodo podrían reducir suficientemente la separación entre las partículas dando lugar a la agregación de las mismas debido a las fuerzas de atracción de London-van der Waals. Tanto Hamaker<sup>120</sup> como Krishna et al.<sup>124</sup> concluyeron que los recubrimientos obtenidos por esta técnica eran más adherentes cuando el sol es inestable en las proximidades del

electrodo, resultando en un recubrimiento agregado, no simplemente una capa viscosa compacta.

Comparando estos recubrimientos con los obtenidos por inmersión, las diferencias más importantes observadas para los obtenidos por electroforesis son:

- El rendimiento (o espesor) de la deposición aumenta con el tiempo mientras que en la inmersión es independiente.
- Las densidades son más elevadas que en el caso de los recubrimientos obtenidos por inmersión.
- Para espesores similares, el recubrimiento obtenido por electroforesis es más denso que el obtenido por inmersión.

En definitiva, los recubrimientos obtenidos por electroforesis presentan unas propiedades más cercanas a las que presenta el material en volumen debido a la mayor compactación de las partículas comparado con los obtenidos por inmersión.

En los últimos años esta técnica ha sufrido una gran evolución y desarrollo introduciendo en sus bases nuevas variantes como por ejemplo la aplicación de un potencial o una corriente pulsada,<sup>125</sup> o la aplicación de un campo magnético mientras se produce la electroforesis consiguiendo que las partículas se orienten depositándose en una dirección preferencial.<sup>126</sup> La evolución de esta técnica se ha visto reflejada en un libro publicado recientemente donde se recogen los fundamentos y algunas de las aplicaciones más importantes en la actualidad.<sup>127</sup> Dichas aplicaciones dependen principalmente de las propiedades del material utilizado, pudiendo obtener recubrimientos para celdas de combustible,<sup>128</sup> microbaterías,<sup>126</sup> células solares,<sup>129</sup> biomateriales<sup>130</sup> y cerámicas tradicionales,<sup>131</sup> entre otras.<sup>132,133</sup>

En la bibliografía de los últimos años se encuentra una gran variedad de trabajos acerca de recubrimientos de titanía preparados por EPD, los cuales han sido recogidos en la tabla 1.6. En ella se recogen los parámetros más importantes que determinan el espesor de los recubrimientos obtenidos, así como la aplicación o el objetivo del trabajo. Como se puede observar, la finalidad de la EPD varía en función del objetivo del trabajo ya que se pueden preparar recubrimientos sobre diferentes sustratos, recubrir materiales con una

forma determinada como fibras, o preparar formas como nanotubos a partir de la deposición de partículas sobre un sustrato utilizando plantillas.

En el caso de los materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con lantánidos no se encuentran trabajos de recubrimientos preparados por EPD. Sí que se encuentran algunos preparados por otras técnicas como inmersión<sup>56,134</sup> o ablación láser,<sup>135</sup> pero la versatilidad de la técnica de EPD para la obtención de recubrimientos de mayor espesor, densos y con distinta forma, ha permitido establecer como uno de los objetivos de este trabajo el uso de esta técnica para la preparación de estos recubrimientos y evaluar así sus propiedades ópticas.

**Tabla 1.6. Condiciones experimentales empleadas por otros autores en la obtención de recubrimientos de TiO<sub>2</sub>.**

<b>Autores</b>	<b>Año</b>	<b>Intensidad o Voltaje</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>Distancia (cm)</b>	<b>Espesor</b>	<b>Aplicación</b>
Boccaccini et al. <sup>136</sup>	2004	5-50 V	60-240	2.0	3 mm	Recubrimiento fibras C y SiC
Kaya et al. <sup>137</sup>	2005	4-30 V	10-90	2.0	10 μm	Recubrimiento fibras acero
Yanagitda et al. <sup>138</sup>	2005	195 V	30-120	1.0	25.7-88.5 μm	Fotocatalítica
Lebrette et al. <sup>139</sup>	2006	10, 15 mA	0-1200	2.0	0.5-5.0 mm	Recubrimientos gruesos y densos
Grinis et al. <sup>140</sup>	2008	10-90 V	120	1.8, 5.4	4-10 μm	Fotovoltaica
Dor et al. <sup>141</sup>	2009	0.4 mA/cm <sup>2</sup>	20-140	1.0-5.5	0.5-23 μm	Recubrimientos densos
Kawakita et al. <sup>126</sup>	2009	40 V	30-35	2.0	10 μm	Textural: recubrimientos orientados
Toh et al. <sup>132</sup>	2009	2-8 V	75	-	-	Fotocatalítica
Chang et al. <sup>142</sup>	2010	20-100 V	-	1.0	10-12 μm	Fotovoltaica
Santillán et al. <sup>130</sup>	2010	3-20 V	30-210	2.0	-	Bactericida
Chen et al. <sup>129</sup>	2011	200, 450 V/cm	20-120	-	20-100 μm	Fotovoltaica
Hanaor et al. <sup>143</sup>	2011	10 V	600	2.0	-	Recubrimientos
Mohammadi et al. <sup>144</sup>	2011	0.3-0.8 V	3600-5400	1.0	-	Preparación nanotubos
Mazor et al. <sup>145</sup>	2012	60-100 V	60-120	-	5-10 μm	Fotovoltaica

# **Capítulo II**

## **Objetivos**





La actual relevancia del  $\text{TiO}_2$  como material funcional, especialmente en su forma anatasa, junto con el interés de mejorar las propiedades fotoluminiscentes de los iones lantánidos, hacen que la preparación y el estudio de materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$ -anatasa sin dopar y dopados con  $\text{Er}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$  sean de gran interés. Por ello, es necesario el empleo de rutas de síntesis sencillas y poco sensibles a los cambios atmosféricos para poder aumentar así su reproducibilidad y abaratar los costes de producción. Además, es necesario la preparación de materiales soportados y con buenas propiedades ópticas (homogeneidad, transparencia y emisión fotoluminiscente), por lo que se requiere el uso de técnicas de conformado apropiadas que permitan obtener películas delgadas que cumplan dichos requisitos.

Por todo esto, el primer objetivo que se plantea en esta tesis es la síntesis de soles nanoparticulados de  $\text{TiO}_2$ -anatasa sin dopar y dopados con  $\text{Er}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$ , utilizando el método sol-gel coloidal. A través de esta ruta se pretende preparar soles homogéneos y estables en el tiempo con el fin de que puedan ser usados a largo plazo para su escalado a nivel industrial. De esta forma, un objetivo básico es el desarrollo de una metodología específica para la síntesis controlada de los soles que permita la predicción de los procesos de peptización característicos en distintas condiciones de síntesis. Con ello se pretende abaratar los costes de producción, aumentando asimismo la reproducibilidad del método. Para ello es necesario controlar en cada etapa del proceso los parámetros fisicoquímicos involucrados en la peptización, así como la estabilidad de los soles resultantes. En el primer caso se hará uso de técnicas de determinación de tamaño de partícula y en el segundo se evaluará la influencia de cada parámetro en el potencial zeta y en la viscosidad.

El segundo objetivo es la caracterización de los xerogeles obtenidos a partir de los soles sintetizados, enfatizando en la evolución de las fases y microestructura en función del tipo y concentración de dopante y de la temperatura. Las propiedades de los xerogeles y recubrimientos de titanía están fuertemente relacionados con la estabilidad de la fase anatasa en función de la temperatura de calcinación, así como la influencia del dopante en la formación de posibles fases secundarias. Asimismo, se determinará la posición que ocupan los iones lantánidos en la red de  $\text{TiO}_2$ -anatasa. Las propiedades

ópticas serán evaluadas con el fin de determinar la concentración óptima de dopante, acompañando esta caracterización con el estudio de la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades fotoluminiscentes del material, con el objetivo de relacionar las variaciones de las propiedades ópticas con los cambios estructurales del mismo.

Una vez optimizada la síntesis de los soles y estudiada la evolución microestructural y de fases de los xerogeles, y evaluada su correlación con las propiedades ópticas, el objetivo final consiste en la preparación de láminas delgadas con alta calidad óptica, es decir, transparentes, homogéneas y con buenas propiedades fotoluminiscentes. Para ello, el uso de los soles nanoparticulados facilita este objetivo. Además, la preparación de películas delgadas densas favorece la emisión fotoluminiscente, por lo que el uso de estos soles también es adecuado, ya que el empaquetamiento de las nanopartículas es más fácil que en el caso de partículas de mayor tamaño. Para conseguir películas delgadas densas y nanoestructuradas se emplearán varias técnicas de conformado, incluyendo los procesos más comunes de inmersión y centrifugación, así como el proceso coloidal de deposición electroforética, el cual se vislumbra como un excelente candidato a la preparación de películas más gruesas y compactas. Además, se estudiarán las variables que afectan a cada una para alcanzar el objetivo establecido. Se llevará a cabo su caracterización estructural, textural y óptica, con el fin de encontrar las condiciones más apropiadas para obtener láminas delgadas con una alta eficiencia fotoluminiscente.

# **Capítulo III**

## **Experimental**



### 3.1. Síntesis

La ruta de síntesis empleada para la producción de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ha sido el método sol-gel coloidal (descrito en la introducción).

#### 3.1.1. Reactivos y Condiciones de Síntesis

Para llevar a cabo la síntesis, se han utilizado los siguientes reactivos:

- Agua Milli-Q, H<sub>2</sub>O: ultrapura. Resistividad = 18.2 MΩ.
- Ácido Nítrico, HNO<sub>3</sub>: 65 %, Panreac, España.
- Isopropóxido de Titanio (IV), Ti(<sup>i</sup>PrO)<sub>4</sub>: 97 %, Sigma-Aldrich, Alemania.
- Acetato de Erblio (III) Hidratado, Er(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O: Sigma-Aldrich, Alemania.
- Acetato de Europio (III) Hidratado, Eu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O: Sigma-Aldrich, Alemania.

En todas las síntesis se mantuvieron constantes los siguientes parámetros:

- Relación molar H<sup>+</sup>/Ti<sup>4+</sup> = 0.2. Requisito para obtener un menor tamaño de partícula.<sup>77</sup>
- Temperatura de 35 °C. Fue elegida con objeto de obtener un compromiso entre un tamaño de partícula nanométrico y tiempos de peptización cortos (comparados con los observados a temperatura ambiente).<sup>42</sup>
- Agitación constante de 700 rpm.

Con el fin de estudiar la influencia de los parámetros que se citan a continuación, se prepararon soles en las siguientes condiciones:

- Relación molar H<sub>2</sub>O:Ti<sup>4+</sup> = 50:1 y 100:1.
- Relación molar Ln<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> = 1, 2 y 3 %, siendo Ln = Er, Eu.

### 3.1.2. Procedimiento Experimental

En la figura 3.1 se muestra un esquema del procedimiento experimental utilizado para la síntesis de los soles nanoparticulados mediante el método sol-gel coloidal. Más detalladamente, los pasos seguidos durante la síntesis fueron:

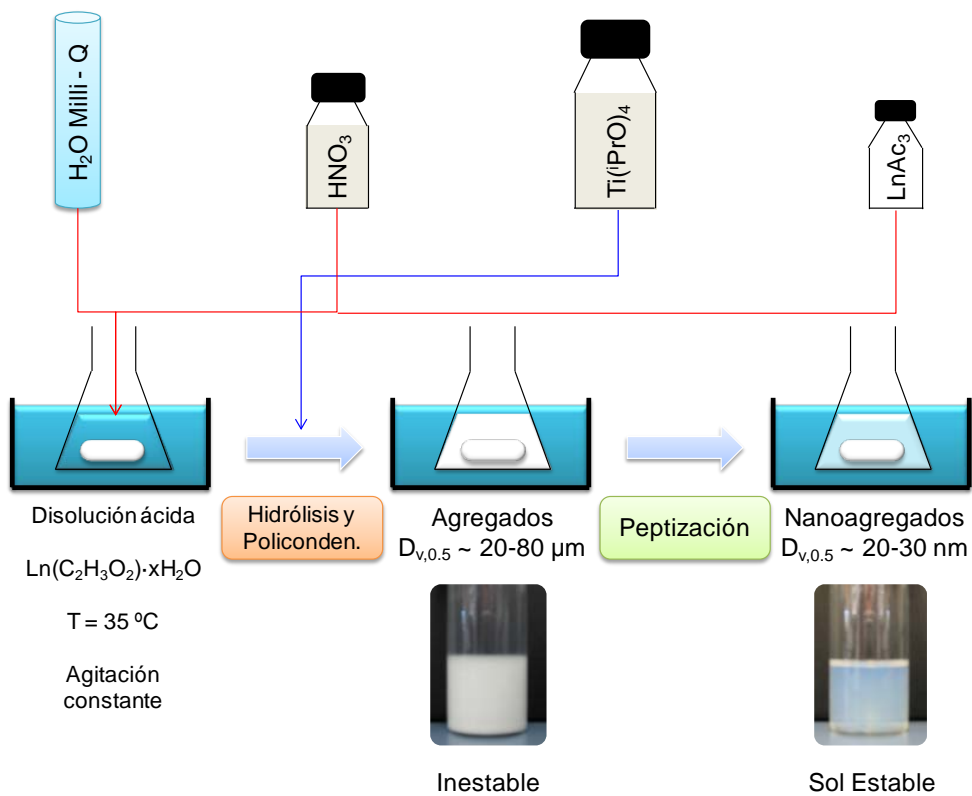


Figura 3.1. Esquema del procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis de los soles nanoparticulados.

1. Se preparó la disolución ácida de  $\text{HNO}_3$  (catalizador y agente dispersante) en un erlenmeyer esmerilado.
2. El erlenmeyer se introdujo en un baño de agua a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo bajo agitación constante hasta que la disolución alcanzó dicha temperatura.
3. En el caso de los soles dopados, se adicionó el acetato de europio (III) o erbio (III) hidratado en las cantidades correspondientes.

4. Una vez alcanzada la temperatura de 35 °C y, en el caso de los soles dopados, la completa disolución del precursor de  $\text{Ln}^{3+}$ , se adicionó bajo agitación constante el isopropóxido de titanio (IV).
5. El erlenmeyer se tapó y se mantuvo bajo agitación constante hasta que se completó la etapa de peptización, obteniéndose soles translúcidos y estables.
6. Finalmente, los soles se almacenaron en un recipiente de plástico cerrado y se introdujeron en la nevera con el fin de minimizar la agregación de las partículas y, por tanto, la desestabilización del sol.

### **3.2. Técnicas de Deposición: Preparación de Recubrimientos**

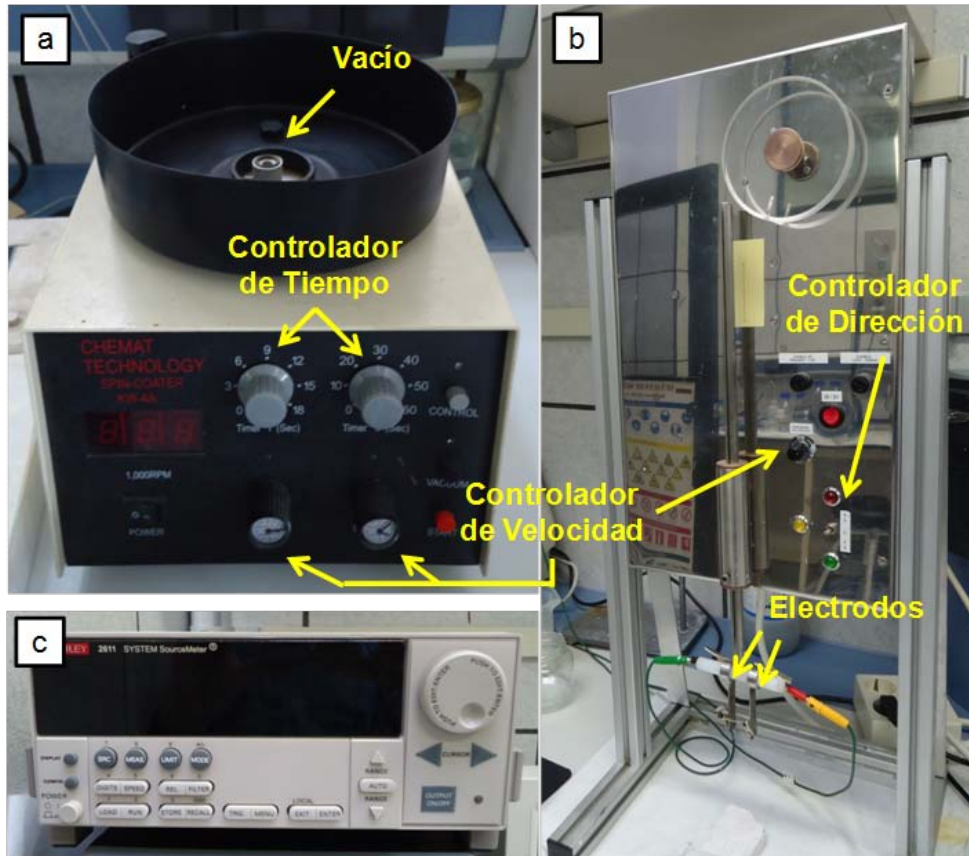
Los soles nanoparticulados fueron empleados para la preparación de recubrimientos con el fin de obtener materiales con propiedades fotoluminescentes. Se utilizaron diferentes técnicas:

#### **3.2.1. Centrifugación**

Los recubrimientos fueron preparados sobre substratos de silicio con orientación (100) y pulidos por la cara sobre la que se deposita (Silicon Valley Microelectronics, Inc., EEUU), utilizando el equipo Chemat Technology Spin Coater KW-4A (Fig. 3.2 a). Los substratos se limpiaron mediante un método convencional: 5 min de ultrasonidos en agua, 5 min en acetona y finalmente, 5 min en etanol. Una vez secados y puestos en el dispositivo de centrifugación, se añadieron 0.1 mL de sol en el centro del substrato y posteriormente se aplicaron distintas velocidades y tiempos con el fin de encontrar las condiciones que dieran lugar a recubrimientos homogéneos.

#### **3.2.2. Inmersión**

Los recubrimientos preparados por inmersión se realizaron utilizando un ascensor diseñado y fabricado en el ICV (figura. 3.2 b) que permite introducir y extraer el substrato a velocidad constante en un intervalo de 0.5 a 5 mm/s. Con el fin de obtener recubrimientos homogéneos se estudió la influencia de la velocidad de extracción sobre la homogeneidad del recubrimiento así como sobre su espesor.



**Figura 3.2. Equipo de centrifugación (a), inmersión (b) y fuente de potencia utilizada para los recubrimientos obtenidos por EPD (c).**

Inicialmente se depositaron por inmersión los soles directamente, pero el secado era muy lento e irregular, encontrándose los mejores resultados a la mínima velocidad de extracción. Esto provocaba que el recubrimiento final tuviese zonas heterogéneas en densidad y/o espesor. Para evitar este problema los soles se diluyeron en etanol absoluto (99.5 %, Panreac, España) estudiando variaciones entre 10 y 60 % en volumen de etanol. Los recubrimientos preparados a partir de estos sistemas diluidos en etanol mostraron una mayor homogeneidad que los que se prepararon a partir de los soles sin diluir. Los mejores resultados se obtuvieron para un contenido en etanol de ~ 60 % v/v (~ 55 % p/p) y bajas velocidades de inmersión-extracción (0.5 mm/s).



Los recubrimientos fueron depositados sobre Si (100) (Silicon Valley Microelectronics, Inc., EEUU) y acero (AISI 316L, SUM. IND. TXOFRE S. L. L., España) siguiendo el mismo proceso de limpieza descrito en el apartado anterior. En el último caso (acero como sustrato) se hizo un estudio de la influencia de la velocidad de inmersión-extracción sobre el espesor y la homogeneidad del recubrimiento.

### 3.2.3. Deposición Electroforética

Los recubrimientos obtenidos por deposición electroforética (en inglés “Electrophoretic Deposition, EPD”) dependen a su vez de la técnica de inmersión ya que la primera etapa y la última son las de introducción y extracción, respectivamente, de los electrodos en el sol. Por ello, al final del proceso, habrá un recubrimiento debido a la aplicación del campo eléctrico entre los electrodos sumergidos en el sol mediante el uso de una fuente de potencia (KEITHLEY, mod. 2611, EEUU, figura. 3.2 c), y la deposición de las partículas sobre el electrodo, y una segunda contribución como consecuencia de la adhesión de sol sobre el recubrimiento formado por EPD durante el proceso de extracción que dependerá en gran medida de la velocidad, si bien la deposición de las nanopartículas puede conllevar un efecto de relleno en cuyo caso el tiempo de residencia en el seno del sol puede tener un efecto sobre el espesor del recubrimiento y su homogeneidad. Para minimizar la contribución causada por la inmersión y obtener recubrimientos homogéneos, se utilizó la velocidad de extracción mínima, 0.5 mm/s, de acuerdo con los estudios realizados para la técnica de inmersión.

El requisito indispensable para la obtención de recubrimientos por EPD es el uso de electrodos conductores o semiconductores. En este trabajo se utilizaron electrodos de acero AISI 316L (SUM. IND. TXOFRE S. L. L., España) con unas dimensiones de 2x4 cm<sup>2</sup>. Los electrodos se limpiaron como se ha descrito anteriormente y, posteriormente, anclados a los soportes diseñados en el dispositivo para permitir su orientación vertical y mantener el paralelismo entre el electrodo de referencia y de trabajo, tal y como se muestra en la figura 3.2 b. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

- Distancia entre electrodos de 1 cm en todos los casos.
- Área de electrodo sumergida de 4 cm<sup>2</sup>.

- Densidad de corriente constante: se trabajó aplicando una densidad de corriente constante durante todo el proceso. Para ver su efecto sobre el espesor del recubrimiento, se hicieron estudios entre 0.25 y 1.00 mA/cm<sup>2</sup> variando cada 0.25 unidades y manteniendo un tiempo de deposición constante de 2 min.
- Tiempo de deposición: también se estudió su influencia sobre el espesor del recubrimiento utilizando tiempos entre 2 y 15 min, variando cada 2 unidades y manteniendo una densidad de corriente constante de 0.25 mA/cm<sup>2</sup>.

Inicialmente se utilizaron los soles obtenidos directamente de la síntesis pero la hidrólisis del agua en la superficie del electrodo no permitía la obtención de recubrimientos homogéneos y el espesor no variaba, indicando que la formación de burbujas impedía la adhesión de las nanopartículas al sustrato. En consecuencia se realizaron los mismos ensayos utilizando los soles diluidos en etanol y se observó que la hidrólisis del agua no se producía y que el secado era más homogéneo, no obstante, se apreciaba una variación del color del recubrimiento, indicando que había una variación de espesor.

### **3.3. Técnicas de Caracterización**

Tanto para el estudio de la síntesis “in situ” como para la caracterización de los soles y xerogeles obtenidos, se emplearon una gran variedad de técnicas que se describen a continuación.

#### **3.3.1. Tamaño de Partícula: Difracción Láser y Dispersión Dinámica de la Luz**

Ambas técnicas permiten la determinación del tamaño de partícula en vía líquida, es decir, las partículas deben estar homogéneamente dispersas en un medio líquido formando una suspensión estable. En función del rango de tamaño en el que se encuentren, es necesario el uso de una técnica u otra:

- Difracción láser o dispersión láser (en inglés “Laser Diffraction, LD, o Laser Scattering, LS”): se utiliza para tamaños comprendidos entre 0.20 y 880µm.

El equipo utilizado (figura 3.3) es un analizador de pulso láser (Mastersizer S, Malvern, Reino Unido) que se basa en la teoría de la dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS). Un láser de He-Ne de longitud de onda  $\lambda = 633$  nm interacciona con las partículas del sólido en suspensión dispersándose a determinados ángulos en función del tamaño de las mismas. Los datos recogidos son procesados mediante la teoría de Fraunhofer, según la cual, las características de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra. Si se conoce el índice de refracción del medio y del material, es posible la interpretación a través de la teoría de Mie donde se considera la dispersión de la luz por esferas ópticamente homogéneas.

- Dispersión dinámica de la luz (en inglés “Dynamic Light Scattering, DLS”): se utiliza para tamaños comprendidos entre 0.6 nm y 10  $\mu$ m. El equipo utilizado (figura 3.3) es un analizador de pulso láser (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido) basado en la dispersión dinámica de la luz, también conocida como espectroscopía de correlación de fotones (en inglés “Photon Correlation Spectroscopy, PCS”), que establece una relación entre el movimiento browniano de las partículas y su tamaño. La fuente de luz es un láser He-Ne de  $\lambda = 633$  nm. En este tipo de medidas el proceso de preparación de la muestra es crítico ya que, al igual que en la difracción láser, la medida se realiza en vía húmeda y es necesaria la preparación de una suspensión para poder llevarla a cabo. Dada la rápida tendencia a la agregación de las nanopartículas, la técnica de DLS requiere un minucioso control de parámetros como la concentración, la distancia focal del láser, etc., parámetros que ajusta automáticamente el equipo pero que dependen directamente de la muestra, en este caso, de los soles nanoparticulados, los cuales no requieren preparación alguna cuando están peptizados. Por otro lado, la función de correlación de cada medida está directamente relacionada con el tamaño de partícula. Dicha función es el resultado de la medida de la similitud entre las funciones debidas a las señales detectadas en función del tiempo. Así, cuando el láser interacciona con una partícula, ésta genera una señal determinada recogida por el detector. A tiempos cortos, la nueva señal detectada será similar a la anterior por lo que el valor de la correlación será

próximo a 1. Sin embargo, a medida que avanza el tiempo, la correlación entre señales disminuye tendiendo a 0, lo que indica que la diferencia entre ambas señales es mayor. Esta diferencia es debida al movimiento browniano de las partículas en suspensión. Las partículas se mueven aleatoriamente y a mayor velocidad a medida que su tamaño es menor, lo que implica que la función de correlación tiende a cero a tiempos más cortos.



**Figura 3.3. Equipo de difracción láser Mastersizer S (izquierda) y de dispersión dinámica de la luz Zetasizer Nano ZS (derecha).**

En este trabajo, uno de los principales objetos de estudio ha sido la cuantificación de la variación del tamaño de partícula en función del tiempo en la etapa de peptización. Inicialmente, tras la hidrólisis y policondensación, el tamaño de partícula de los agregados es grande y se puede medir mediante difracción láser. A medida que va evolucionando el sistema, el tamaño de agregado va disminuyendo y, llegado a un punto crítico, es necesario utilizar la dispersión dinámica de la luz para la medida del tamaño de las nanopartículas (nanoagregados) hasta el final del proceso de peptización. Para la realización de las medidas, las muestras se tomaron directamente del medio de reacción y se utilizaron como parámetros de medida los siguientes:

- Temperatura: 25 °C
- Índice de refracción: 2.5871 (anatasa).
- Absorción: 0.01 y 0.03 para los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Eu}$ ), respectivamente. Estos valores fueron tomados del espectro UV-Vis de absorción a  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

### 3.3.2. Sedimentación: Dispersión Múltiple de la Luz en el Infrarrojo Cercano

El estudio de la estabilidad del sistema se realizó mediante dispersión múltiple de la luz en el infrarrojo cercano (en inglés “Multiple Light Scattering, MLS”) utilizando el equipo TURBISCAN MA 2000 (Formulation, Francia), que se muestra en la figura 3.4a. Este equipo consta de una cabeza de detección que se desplaza a lo largo de una celda cilíndrica que contiene el sistema o suspensión en estudio. La fuente es un diodo electroluminiscente con una radiación de  $\lambda = 850 \text{ nm}$ . Dos sensores ópticos situados a  $45^\circ$  y  $180^\circ$ , respecto de la luz incidente, recogen la luz retrodispersada y transmitida, respectivamente, dando lugar a dos curvas expresadas en % de luz en función de la posición de medida en la celda. La figura 3.4b muestra un esquema del dispositivo de medida. La realización de varias medidas en función del tiempo (el intervalo de medida es ajustable) permite la detección de fenómenos de migración de partículas como por ejemplo la sedimentación, así como de agregación (floculación y coalescencia).

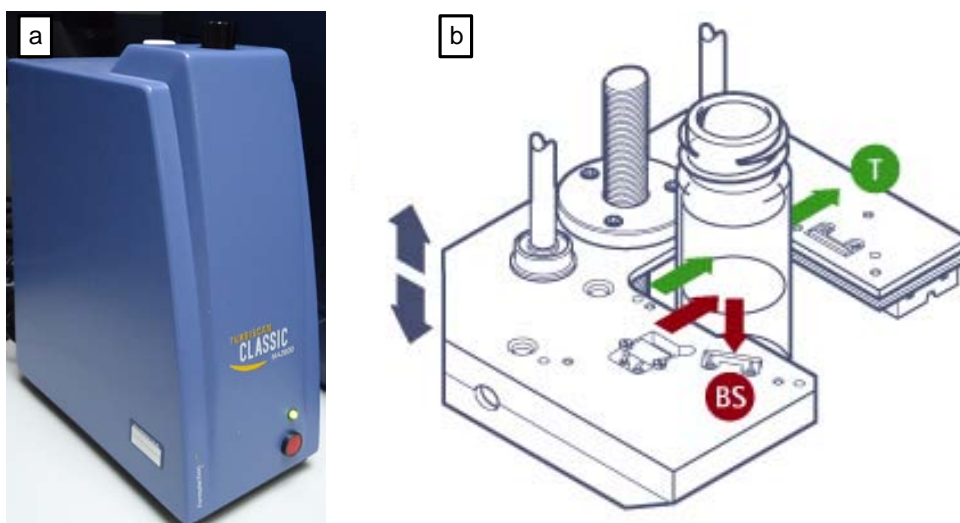


Figura 3.4. Equipo de dispersión múltiple de la luz en el infrarrojo cercano TURBISCAN MA 2000.

Esta técnica fue empleada para la determinación de la estabilidad de cada sol en función del tiempo en la etapa de peptización. Se realizaron cinco medidas consecutivas

con un intervalo entre cada una de ellas de 1 minuto. Unos 5 mL de muestra se tomaron directamente del medio de reacción a temperatura constante y, después de las medidas, se devolvieron al mismo.

### 3.3.3. Potencial Zeta: Velocimetría Láser Doppler

La determinación del potencial zeta ( $\zeta$ ) de las partículas obtenidas tras la completa peptización de los soles fue realizada mediante velocimetría láser Doppler utilizando el mismo equipo usado para la determinación del tamaño de nanopartículas (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido, figura 3.3.). Consiste en la medida de la velocidad con la que se mueven las partículas cargadas en el seno de un líquido debido a la aplicación de un campo eléctrico (electroforesis), provocando el desplazamiento de las mismas hacia el electrodo con carga opuesta generando un movimiento viscoso en sentido contrario. Cuando ambos movimientos se encuentran en equilibrio, la partícula se desplaza a una velocidad constante (movilidad electroforética,  $U_E$ ) que está relacionada con  $\zeta$  mediante la ecuación de Henry (Ec. 3.1):

$$U_E = \frac{f(K_a)2\varepsilon\zeta}{3\eta} \quad (3.1)$$

donde  $f(K_a)$  es la función de Henry cuyo valor es de 1 ó 1.5 para la aproximación de Hückel (partículas nanométricas) o Smoluchowski (partículas submicrónicas o de mayor tamaño), respectivamente;  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica y  $\eta$  la viscosidad del medio.

Para llevar a cabo las medidas, 1 mL de sol se diluyó hasta 100 mL con KCl  $10^{-2}$  M, usado como electrolito inerte. Si bien el pH final del sol fue  $\sim 1.0$ , la dilución provocó un aumento hasta pH  $\sim 3.0$  y, por tanto, únicamente se utilizó KOH 0.1 M para la modificación del mismo. Tras cada adición, se esperó a que se estabilizase el pH y acto seguido se realizó la medida.

### 3.3.4. Viscosidad: Reología

El estudio del comportamiento reológico de los soles peptizados se realizó con un reómetro RS50 (Haake, Thermo Electron Co., Alemania) mostrado en la figura 3.5. El sistema de medida es de tipo Searle, donde el recipiente que contiene la suspensión está

fijo mientras que la herramienta interior (rotor) es un doble cono con una configuración del sensor DC60/2°, en donde 60 se refiere al diámetro del rotor en milímetros y 2° es el ángulo del cono. El método de medida para el registro y el estudio de la viscosidad está formado por tres etapas diferentes en el modo de velocidad (de cizalla) controlada (“CR”) a una temperatura constante de 25 °C:

1. Incremento lineal de la velocidad de cizalla desde 0 hasta 1000 s<sup>-1</sup> en 300 s.
2. Velocidad de cizalla constante de 1000 s<sup>-1</sup> durante 120 s.
3. Disminución de la velocidad de cizalla desde 1000 hasta 0 s<sup>-1</sup> en 300 s.

Se determinó la curva de flujo de todos los soles 24 horas después de la finalización del proceso de peptización sin ningún tratamiento adicional. Asimismo, se midió la curva de flujo de los soles tras 1 año de envejecimiento con el fin de evaluar la estabilidad.



Figura 3.5. Reómetro RS50.

### 3.3.5. Banda de transición prohibida y actividad fotocatalítica: Espectroscopía UV-Vis-IRC

Mediante la espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-IRC) es posible estudiar las transiciones electrónicas entre los distintos niveles energéticos del analito de acuerdo a la conocida ley de Lambert-Beer. El equipo utilizado (figura 3.6) es Lambda 950 (Perkin Elmer, EEUU) el cual permite el estudio tanto de muestras sólidas como líquidas. Es un equipo de doble haz donde uno de ellos atraviesa la muestra de referencia y el otro la muestra de estudio, pudiendo analizar el comportamiento de la muestra en un amplio rango que comprende desde el UV (180 nm) hasta el IR (2500 nm). En sólido, las medidas se realizan en reflectancia difusa utilizando como detector una esfera integradora que recoge la reflexión directa y difusa de la muestra. En líquido se trabaja en el modo de transmisión directa. Finalmente, también es posible la medida de muestras, recubrimientos, etc., que recoge la reflexión directa del material de estudio.

En este trabajo, se realizaron medidas de reflectancia difusa (precursores de las tierras raras y xerogeles, en todos los casos tras una molienda en mortero de ágata) y de transmisión directa (soles peptizados sin diluir) con el fin de observar las transiciones electrónicas de las tierras raras y sus precursores, determinar la banda de transición prohibida (en inglés “band gap BG”) de la titania en los soles y la variación del mismo en función de la temperatura de calcinación en los xerogeles. Para el cálculo del BG se utilizó la representación de Tauc,<sup>146</sup> donde se representa  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  en  $(\text{eV})^{0.5}$  frente a  $(h\nu)$  en eV, donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción en u.a. Otra de las representaciones posibles es  $(\alpha h\nu)^2$  frente a  $(h\nu)$ . El uso de una u otra depende de la naturaleza del semiconductor. Así, si es un semiconductor indirecto (el mínimo de energía del nivel energético más bajo de la banda de conducción está desplazado con respecto al mínimo del nivel energético más alto de la banda de valencia) se utiliza la primera, mientras que si es directo (el mínimo de energía de los niveles energéticos de ambas bandas coinciden) la segunda. En este caso, el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor indirecto en su forma anatasa y rutilo, pero también el rutilo se puede comportar como un semiconductor directo, por lo que a la hora de calcular el BG es necesario tener en cuenta la fase presente. Finalmente, el cálculo del BG se realiza por extrapolación de la



pendiente de la curva, donde la intersección con  $y = 0$  es la que determina su valor (figura 3.7).

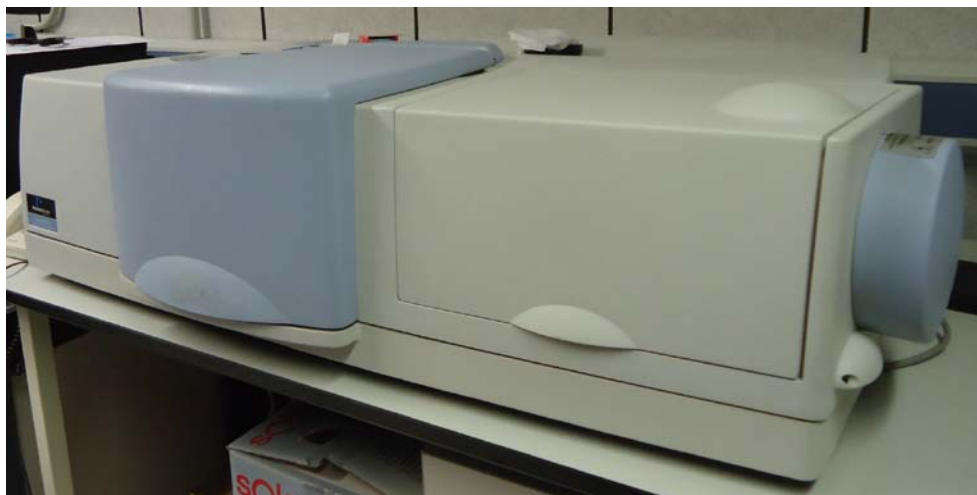


Figura 3.6. Espectrofotómetro UV-Vis-IR Lambda 950.

Además, utilizando el modo de transmisión directa, se estudió la actividad fotocatalítica de los soles preparados utilizando como indicador redox azul de metileno (AM, 85.7%, PANREAC, España). 25 mL de una disolución de AM  $10^{-2}$  M fueron añadidos a 20 mL de sol y se mantuvo en agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se estudió la variación de la absorbancia de la banda característica cuyo máximo aparece a 665 nm (el AM presenta coloración en su forma oxidada y la pierde en su forma reducida) cuando se irradia con luz UV de longitudes de onda  $\lambda = 254$  nm,  $\lambda = 312$  nm y  $\lambda = 365$  nm. Para ello se utilizaron dos lámparas de 12 W de potencia con un filtro de radiación (VL-6L y VL-6MC, Vilber Lourmat, Francia) y los experimentos se llevaron a cabo en una cámara oscura (ETS Vilber Lourmat, Francia). Los espectros UV-Vis fueron recogidos entre 500 y 800 nm cada 5 min de irradiación y, posteriormente, se estudió su cinética. El AM sigue una cinética de primer orden descrita por la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt \quad (3.2)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $[C]$  y  $[C]_0$  es la concentración de AM a tiempos  $t$  e inicial, respectivamente, y  $k$  es la constante de reacción. Otro de los parámetros que permite la caracterización de la actividad fotocatalítica es el rendimiento cuántico ( $\phi$ ), el cual se define como la cantidad de moles que reaccionan por mol de fotones (Einstein). Para su obtención es necesario conocer la cinética de la reacción para saber la velocidad ( $r$ ) de la misma en mol/s. Por otra parte, las características de la lámpara deben ser conocidas ya que el flujo fotónico ( $I_0$ ) se calcula a partir de su potencia ( $W$ ) y de la longitud de onda ( $\lambda$ ) a través de la ecuación 3.3:

$$I_0 = \frac{W\lambda}{N_a h c} \quad (3.3)$$

donde  $N_a$  es el número de Avogadro,  $h$  es la constante de Planck y  $C$  la velocidad de la luz en el vacío. Haciendo la relación entre  $r$  (mol/s) e  $I_0$  (Einstein/s) se obtiene  $\phi$  (mol/Einstein).  $\phi$  permite la comparación entre estudios realizados en distintas condiciones como puede ser distintas lámparas (en este caso) o distintas condiciones iniciales donde la cinética varíe como puede ser una mayor cantidad de catalizador, AM, etc.

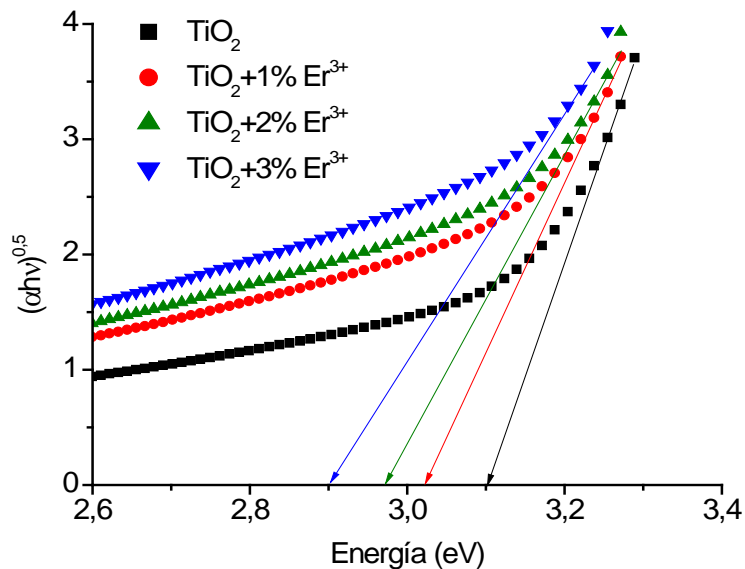


Figura 3.7. Representación de Tauc<sup>146</sup> para un semiconductor indirecto. Las flechas indican el valor del "band gap" calculado por extrapolación.

### 3.3.6. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG)

El análisis térmico diferencial (ATD) consiste en el registro de la variación de la temperatura de la muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte (α - alúmina) en función de la aplicación de un tratamiento térmico en una atmósfera controlada. Estos cambios registrados en la muestra se deben a procesos endotérmicos o exotérmicos, es decir, procesos que absorben o emiten energía en forma de calor, dando lugar a mínimos o máximos en el termograma registrado, respectivamente. En el caso del análisis termogravimétrico (TG), lo que se registra es la variación de peso de la muestra durante el tratamiento térmico. Ambos análisis están fuertemente determinados por la velocidad del tratamiento térmico.

Para las medidas de ATD-TG se emplearon los equipos DTA7 y TGA7 (figura 3.8), respectivamente, ambos de Perkin Elmer (EEUU). Las velocidades de calentamiento fueron de 5 °C/min en ambos casos y la atmósfera de trabajo fue aire. El rango de temperatura estudiado fue desde 25 hasta 950 °C.



Figura 3.8. Equipos de ATD-TG DTA7 (izquierda) y TGA7 (derecha).

### 3.3.7. Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) está basada en la absorción de la energía debida a cambios en el estado vibracional de los enlaces de la muestra. Los espectros de IR se realizaron sobre los xerogeles en función de la temperatura de calcinación con el fin de observar la degradación de los grupos nitrato procedentes del ácido nítrico utilizado durante la síntesis, y de los compuestos orgánicos generados como subproductos de la misma. Además se observó la evolución de la banda correspondiente a los enlaces Ti-O-Ti. Se realizaron de dos modos distintos:

- Reflexión Total Atenuada (en inglés “Attenuated Total Reflection, ATR”): un rayo de luz IR atraviesa un cristal transmisor y de alto índice de refracción (en este caso diamante). El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo de la muestra. En este caso no es necesaria ninguna preparación previa de la muestra y el intervalo de medida está comprendido entre  $\lambda = 4000$  y  $\lambda = 650 \text{ cm}^{-1}$ .
- Transmisión: la muestra se diluyó en KBr anhidro (2-3% p/p) y se preparó una pastilla mediante prensado uniaxial. El haz IR atraviesa la muestra y se detecta la variación de la intensidad en el intervalo de  $\lambda = 4000-400 \text{ cm}^{-1}$ .

El equipo utilizado (figura 3.9) para llevar a cabo estas medidas fue el espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, Microscopio, ATR (EEUU).

### 3.3.8. Superficie Específica: Adsorción-Desorción de Nitrógeno

La superficie específica de los xerogeles fue obtenida mediante el método BET en un punto, utilizando el equipo Monosorb Surface Area (figura 3.10), modelo MS-13 (Quantachrome Corporation, EEUU), utilizando una mezcla He-N<sub>2</sub> en la que la presión relativa de N<sub>2</sub> (P/P<sub>0</sub>) es 0.3, siendo P<sub>0</sub> la presión de saturación de N<sub>2</sub> a 77 K. Esta técnica está basada en la determinación de la cantidad de N<sub>2</sub> en la superficie de un sólido a partir de la medida de la conductividad térmica de la mezcla de gases durante el proceso de

adsorción-desorción. Antes de la medida, los xerogeles fueron molidos en mortero de ágata y, posteriormente, desgasificados a 150 °C durante 2 h.



Figura 3.9. Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, Microscopio, ATR.

### 3.3.9. Fases Cristalinas y Tamaño de Cristal: Termodiffractometría de Rayos X (TDRX)

La evolución de las fases cristalinas presentes y sus tamaños de cristal se monitorizaron mediante termo-diffractometría de rayos X (TDRX), en las instalaciones de la Universidad de Extremadura (UEX, Badajoz). Los difractogramas se recogieron in-situ utilizando un difractómetro de alta resolución (D8 Advance, Bruker AXS, Alemania) configurado en la geometría de parafocalización de Bragg-Brentano, y que está equipado con un monocromador primario de Ge monocristalino que genera una radiación Cu-K<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), con un detector lineal ultrarrápido que ofrece una mejor estadística de conteo, y con un tubo de vacío en la óptica de incidencia que reduce la dispersión difusa en el aire, además de con una cámara de alta temperatura con micro-horno (figura 3.11). Los difractogramas se midieron en atmósfera de aire en el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 1000 °C con paso de temperatura de 3 °C, utilizando una rampa

de calentamiento de 3 °C/s y un tiempo muerto del detector de 1 s. Los portamuestras utilizados fueron de alúmina, y las medidas se llevaron a cabo con el detector activado en



**Figura 3.10. Equipo de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> Monosorb Surface Area, modelo MS-13.**

modo disparo (es decir, fijo en  $2\theta$ ) durante 60 s y con la ventana abierta a  $12^\circ$  para registrar así simultáneamente el rango angular comprendido entre  $20$  y  $32^\circ$ . Las fases cristalinas se identificaron haciendo uso de la base de datos PDF2, y los tamaños de cristalito ( $D$ ) se calcularon utilizando la ecuación de Scherrer<sup>147</sup>:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.4)$$

donde  $k$  es una constante cuyo valor es 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente utilizada,  $\beta$  es la anchura de pico a la mitad de altura en radianes después de la correspondiente corrección por el ensanchamiento instrumental, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en grados.

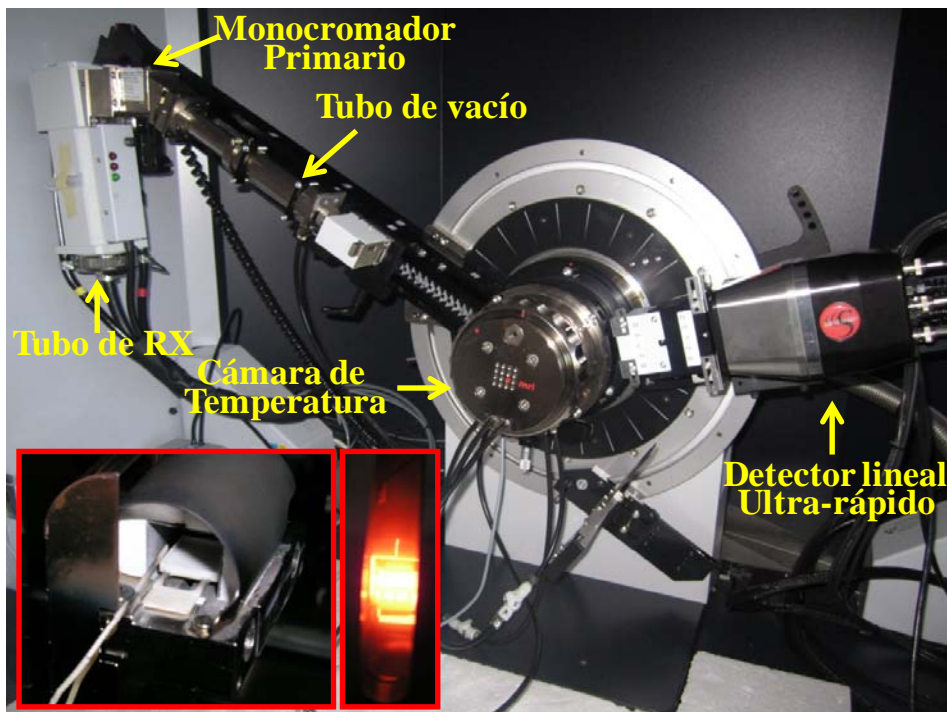


Figura 3.11. Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance (Universidad de Extremadura, UEx).

### 3.3.10. Tamaño de Cristal y Microestructura: Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información sobre las características topográficas, morfológicas y cristalinas de la muestra. Este tipo de microscopía permite la diferenciación de átomos o materiales formados por átomos con diferentes pesos atómicos. Para ello, es necesario que la diferencia de peso sea notable. Así, los elementos más pesados aparecen en la imagen más oscuros que los elementos más ligeros. Esta propiedad permite, en este trabajo, la diferenciación de distintas fases cristalinas como se verá en el apartado de resultados correspondiente.

El equipo utilizado para la observación de dichas características de las nanopartículas obtenidas mediante el método sol-gel coloidal fue el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL JEM-2011 (Japón) que trabaja a un

voltaje de 200 kV disponible en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC) y que se muestra en la figura 3.12. Las muestras observadas necesitaron la siguiente preparación previa: los xerogeles se molieron con un mortero de ágata y se dispersaron en etanol absoluto aplicando ultrasonidos durante 10 segundos en un baño de agua destinado para tal fin. Posteriormente, con ayuda de una pipeta, la suspensión preparada se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta con grafito (LC200-Cu, ANAME, España).



**Figura 3.12.** Microscopio electrónico de alta resolución JEOL JEM-2011 (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC).

### **3.3.11. Composición: Análisis de Energía Dispersiva (“EDS” o “EDX”)**

Esta posibilidad de análisis está incluida en el microscopio electrónico de transmisión y se fundamenta en la interacción de los electrones con la materia, la cual genera una radiación X que es característica de cada elemento. Esto permite la determinación de la concentración de cada elemento de forma semicuantitativa. Además, permite poder diferenciar los distintos compuestos que forman el xerogel, como se discutirá en el apartado de resultados.



### 3.3.12. Topografía y Microestructura de los Recubrimientos: Microscopía de Fuerzas Atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas fue empleada para la caracterización superficial de los recubrimientos obtenidos por las diferentes técnicas. El equipo utilizado se muestra en la figura 3.13 (Cervantes, NANOTEC Electrónica, España) está formado por un diodo láser, una micropalanca, un fotodetector y un piezoeléctrico. Su funcionamiento se basa en el registro continuo de la topografía de la muestra mediante una sonda o punta afilada con forma piramidal o cónica. La sonda está acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de  $\sim 200 \mu\text{m}$ .

Es posible trabajar en dos modos distintos: dinámico y contacto. En el primer caso, la punta se hace oscilar verticalmente mientras se hace un barrido a lo largo del plano X-Y, registrando la flexión del listón por un sensor. La señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación que controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura (Z) de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante. Representando Z frente a su posición sobre la muestra (plano X-Y) es posible trazar un mapa topográfico. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En el segundo caso, la superficie es barrida por la punta registrando la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y de la superficie que provocan una flexión en el listón.

En este trabajo se utilizaron puntas del tipo Nanosensor PPP-NCH (Suiza) y se recogieron las imágenes trabajando en modo dinámico. Se realizaron diferentes barridos en el intervalo de  $2 \mu\text{m}$  hasta  $500 \text{ nm}$ . Las condiciones de medida de cada recubrimiento se deben ir optimizando durante el proceso de recogida de datos ya que son muchos los parámetros que influyen, tales como la frecuencia de oscilación o la distancia de la punta al recubrimiento, entre otros. Estos parámetros deben ser ajustados en función de las características de la muestra. Una vez obtenida la imagen de la topografía, se utilizó el software WSxM 5.0 Develop 4.1<sup>148</sup> para el tratamiento de la imagen, obtención de los perfiles topográficos, cálculo del tamaño de partícula y rugosidad del recubrimiento.

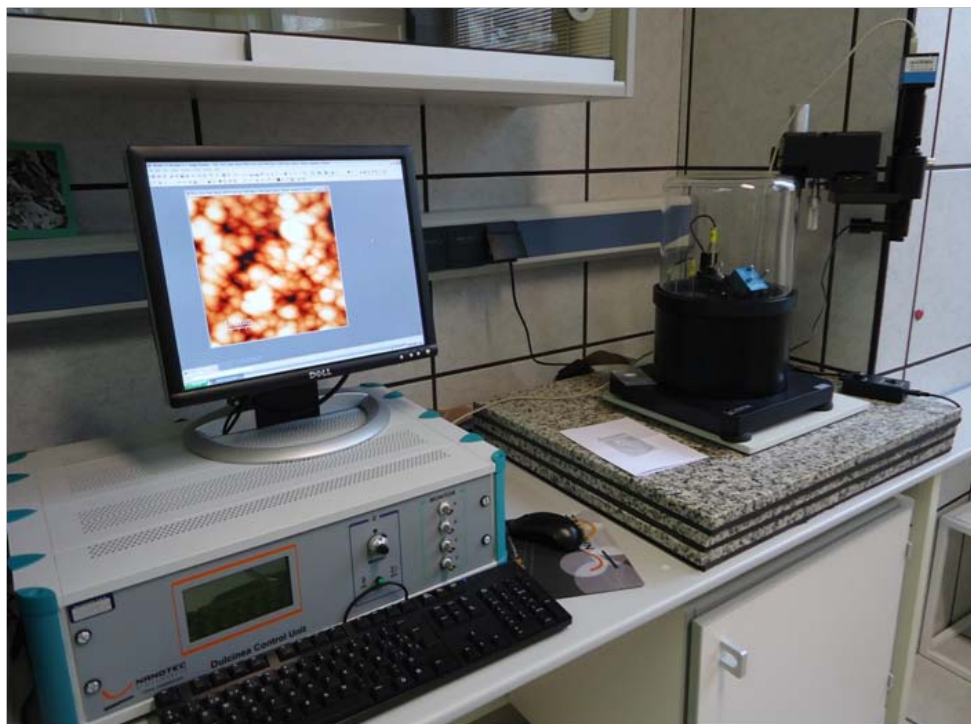


Figura 3.13. Microscopio de fuerzas atómicas Cervantes.

### 3.3.13. Propiedades Ópticas y Fases Cristalinas: Fotoluminiscencia y Espectroscopía micro-Raman

Los espectros de fotoluminiscencia de los soles se recogieron utilizando un espectrofluorimetro Fluorolog 3 (FL3 11) de Jobin Yvon (Francia), cuya fuente de luz es una lámpara de Xenón. La luz emitida por la lámpara atraviesa un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de excitación. El haz llega a la muestra y se recoge la luz emitida en un fotomultiplicador a través de un segundo monocromador, el cual permite hacer un barrido de longitudes de onda de emisión y así determinar el espectro de emisión del material. El portamuestras tiene un eje de rotación y permite colocar láminas o líquidos (en una cubeta). El ángulo entre el haz de excitación y la entrada del monocromador de detección es  $60^\circ$ . La longitud de onda utilizada para la excitación de los soles fue de 396 nm.

Los espectros de micro-Raman y de micro-fotoluminiscencia de los xerogeles y recubrimientos (en el rango visible del espectro electromagnético de la luz) se realizaron en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) empleando el equipo mostrado en la figura 3.14. Fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando como fuente de excitación un láser de iones  $\text{Ar}^+$  (Melles-Griot, 35-LAP-431, EEUU) cuya longitud de onda es de  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . A la salida del láser se colocó un premonocromador (Laserspec III, LS30) para suprimir las líneas del plasma. La luz fue enfocada con un microscopio (Olympus, BX60M, Japón) el cual está dotado de varios objetivos (x10, x20, x50 y x100 aumentos, cuyas distancias de trabajo son 10.1, 21, 10.6 y 0.21 mm, respectivamente). Una cámara de vídeo a la que está conectada permite visualizar la muestra y realizar capturas de imagen. La señal emitida fue recogida por el mismo objetivo y filtrada por un filtro Notch (Kaiser Optical Systems, Holographic Super-Notch-Plus Filter at 488.0 nm, EEUU) para eliminar la luz elástica procedente del láser. La emisión fue detectada por un monocromador (Jovin-Yvon, HR 460, Francia) con una red de difracción de 1200 g/mm y una cámara CCD, de la expresión en inglés “Charge Coupled Device” (Jovin-Yvon, Spectrum One CCD, Francia) enfriado con  $\text{N}_2$  líquido. El espectro Raman fue calibrado utilizando como referencia un sustrato de Si (100), cuyo pico aparece a  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

En cuanto a la preparación de muestras, los recubrimientos fueron medidos directamente mientras que los xerogeles fueron medidos tras su molienda en mortero de ágata. Asimismo, las condiciones de medida fueron distintas en cada caso. Para los recubrimientos la potencia de salida del láser fue de 20 mW y el objetivo utilizado fue el de x100 aumentos; sin embargo, para los xerogeles, la potencia de salida utilizada fue de 12 mW y el objetivo de x20 aumentos. Esto está directamente relacionado con la cantidad de material y su correspondiente emisión.

Por otra parte, debido a que la principal banda de emisión del  $\text{Er}^{3+}$  se encuentra en el rango infrarrojo del espectro electromagnético, es necesario realizar el estudio de fotoluminiscencia en ese rango. Dicho estudio se llevó a cabo en el Instituto de Óptica Daza de Valdés (IO-CSIC) empleando el equipo mostrado en la figura 3.15. Para ello se ha empleado como fuente de excitación un láser de iones  $\text{Ar}^+$  (Spectra Physics

modelo2020-03, EEUU), con emisión continua y sintonizable a las longitudes de onda de emisión de 514, 488, 476 y 458 nm. La detección se realiza mediante el empleo de un monocromador con una red de 300 líneas/mm y *blaze* en 1.7  $\mu\text{m}$ , y un detector de Ge (modelo EO-817S, Edimburgh Instruments, Reino Unido) enfriado con  $\text{N}_2$  líquido, que tiene un tiempo de respuesta característico del orden de 50 $\mu\text{s}$ . Se emplearon técnicas de



Figura 3.14. Sistema experimental de micro-Raman y fotoluminiscencia en el visible (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC).

amplificación en fase (*lock-in*). El *chopper* pulsa el haz de excitación a una frecuencia de 11 Hz, con lo que a la muestra llegan períodos de 91 ms de luz y oscuridad, durante los cuales tiene lugar respectivamente la excitación y la desexcitación de los iones. Este tiempo es bastante más largo que el tiempo de vida del nivel excitado en las muestras, que es menor de 10 ms, para evitar que la medida sea falseada. Para las medidas de intensidad de emisión (espectros de emisión e intensidades de pico a la longitud de onda de 1.53  $\mu\text{m}$

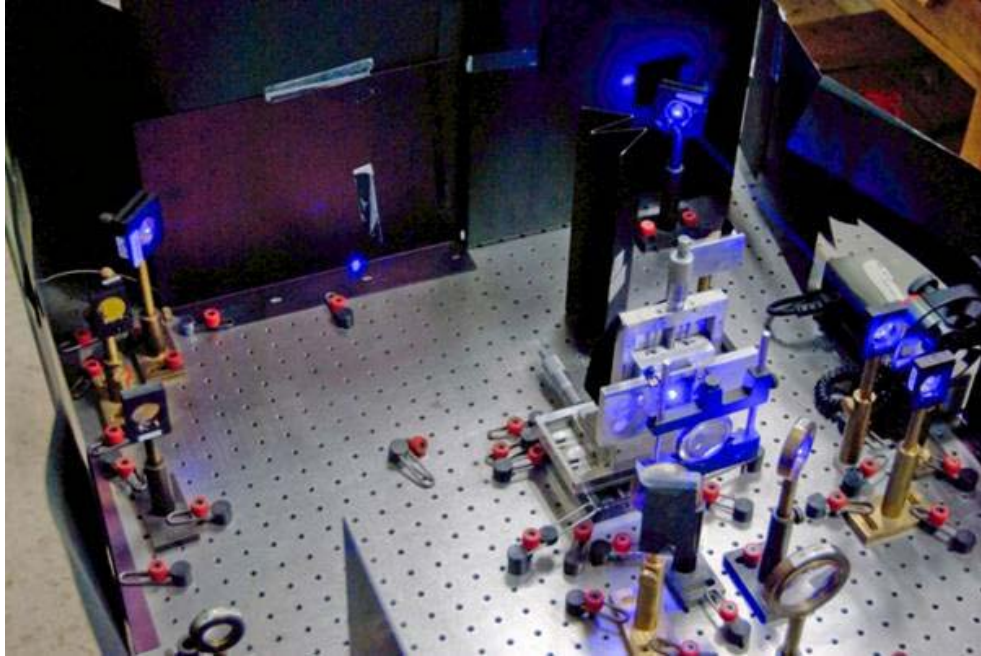
que corresponde a la banda principal del  $\text{Er}^{3+}$ ) se emplea la salida de voltajes *lock-in*. Para la medida de los tiempos de vida de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , se emplea la salida de *signal monitor* del *lock-in* para ver la evolución temporal de la emisión a 1.530 y 620 nm, respectivamente. De este modo se usa el *lock-in* solo como amplificador, pero no como detector en fase. Se desactivan además todos los filtros para conservar la forma real de la evolución de la señal con el tiempo. En la toma de datos se promedian varias adquisiciones para minimizar el ruido aleatorio. La caída temporal de la señal se ajusta mediante una exponencial (sencilla o doble, dependiendo del tipo de muestra) y del ajuste se determina el tiempo de vida para la emisión espontánea.

Para la caracterización de los xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  tras su molienda en mortero de ágata se utilizó la línea de 488 y 496 nm con potencia de salida de  $\sim 200$  mW. Asimismo, las rendijas que controlan la cantidad de luz que llega al detector fueron de  $0.25:0.25 \mu\text{m}$ .

También se realizaron medidas de “*up-conversion*” utilizando un láser de Titanio:Zafiro (Spectra Physics modelo 3900S, EEUU) con emisión continua sintonizable en el intervalo espectral 850-1000 nm, que a su vez necesita ser excitado por otro láser que emite a 532 nm (Milenia, Spectra Physics, EEUU).

#### **3.3.14. Espesor e Índice de Refracción: Elipsometría**

La elipsometría es la medida de los cambios que sufre la polarización de la luz al reflejarse en un medio. Así, para luz incidente linealmente polarizada, la luz reflejada estará polarizada elípticamente. Esta técnica es muy sensible a la determinación del espesor y del índice de refracción complejo de láminas delgadas. Para la interpretación de los datos experimentales, es necesario el ajuste de los datos empleando modelos físicos que simulan la muestra. Para ello se utilizó el software WVASE32, el cual considera que el mejor ajuste obtenido es aquel que proporciona el menor error cuadrático medio (ECM). Los ajustes se realizaron variando simultáneamente los valores de  $n$  (índice de refracción) y  $k$  (relacionada con la absorción del material) en todo el rango de longitudes de onda y modificándolos en sucesivos pasos hasta minimizar el ECM.



**Figura 3.15. Sistema experimental de fotoluminiscencia en el IR: detalle de la zona de excitación (Instituto de Óptica Daza de Valdés, IO-CSIC).**

Las medidas de elipsometría para la determinación del espesor y del índice de refracción de los recubrimientos fueron realizadas en el Instituto de Óptica Daza de Valdés (IO-CSIC) empleando un elipsómetro espectroscópico (figura 3.16) de ángulo variable modelo VASE (J. A. Woollam Co., Inc., EEUU). La fuente de luz emite luz no polarizada en el rango de longitudes de onda de 250 a 1700 nm. Un monocromador situado a la salida de la fuente permite seleccionar la longitud de onda y, posteriormente, un polarizador convierte la luz a linealmente polarizada. La luz reflejada en la muestra pasa a través de una lámina compensadora y un polarizador rotatorio, denominado analizador. El analizador se orienta de modo que el detector mida intensidad de luz reflejada s (polarizada perpendicularmente al plano de incidencia) y p (polarizada paralelamente al plano de incidencia) y determine así el valor de  $\tan\psi$  (representa el cociente entre la intensidad de luz reflejada p y la intensidad de luz reflejada s) en función de la longitud de onda y del ángulo de incidencia. Asimismo, la intensidad recogida por el detector como función del ángulo del analizador sirve para determinar el desfase ( $\Delta$ )

entre ambas componentes de polarización (s y p). La lámina compensadora permite eliminar la indeterminación entre 0 y 180° en el valor de esta magnitud. Del ajuste posterior de la medida se determinará el índice de refracción complejo en ese rango de longitudes de onda y/o el espesor de una o varias capas de la muestra. Con la posibilidad de realizar medidas a varios ángulos de incidencia, se multiplica el número de datos experimentales obtenidos y, en consecuencia, aumenta el número de variables que se pueden determinar.



**Figura 3.16. Elipsómetro espectroscópico VASE (IO-CSIC).**

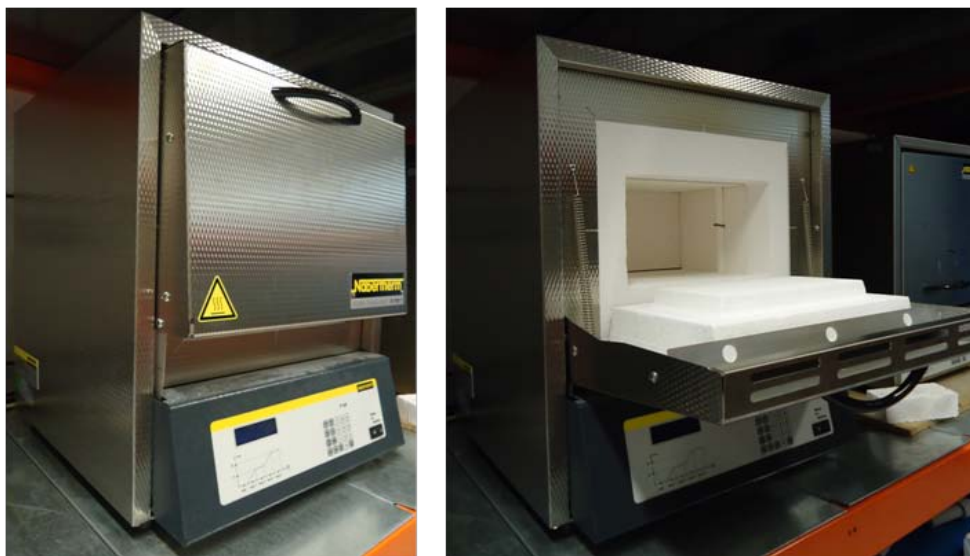
Las condiciones de medida para la determinación del espesor y del índice de refracción de los recubrimientos fueron:

- Medidas entre 300 y 1500 nm cada 10 nm.
- Ángulos de medida de 65, 70 y 75 °.

Para la determinación del índice de refracción mediante el ajuste con ayuda del software, se supuso una dispersión de tipo Cauchy, como corresponde a los materiales dieléctricos a longitudes de onda dentro de la región de transparencia.<sup>149</sup>

### 3.3.15. Tratamientos Térmicos: Horno de Calcificación en Aire

La temperatura de calcificación es un factor determinante en las características y propiedades de los xerogeles. Para su estudio es necesario realizar tratamientos térmicos en un amplio rango de temperatura. En este trabajo, los xerogeles fueron calcificados a temperaturas comprendidas entre 300 y 900 °C con un tiempo de residencia de 1 hora y con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min (aunque es necesario tener en cuenta que el proceso de enfriamiento es más lento debido a la inercia térmica y no cumple la velocidad programada). Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo sin realizar ninguna preparación sobre los xerogeles, es decir, tras el secado a temperatura ambiente se depositaron en un crisol de alúmina y se introdujeron en un horno de marca Nabertherm GmbH, modelo L5/11/P330 (Alemania) cuya temperatura máxima es de 1100 °C.



**Figura 3.17.** Horno Nabertherm GmbH, modelo L5/11/P330, utilizado para la calcificación de los xerogeles y recubrimientos.



# **Capítulo IV**

## **Síntesis y Caracterización de Soles Nanoparticulados de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Er)**



Para la preparación de estos materiales se han utilizado diversas vías, como por ejemplo la adsorción de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  (disolución acuosa) sobre  $\text{TiO}_2$  comercial,<sup>58</sup> oxidación térmica por plasma de soluciones precursoras de tetra-n-butóxido de titanio (IV) y nitrato de europio (III),<sup>59</sup> implantación de iones,<sup>56</sup> síntesis hidrotermal<sup>60,61</sup> y, sobre todo, el método más utilizado es el sol-gel polimérico<sup>57,62,63,64,65,66,67,68</sup> que, a veces, va seguido de un tratamiento hidrotermal.<sup>69,70</sup>

Este trabajo se ha comenzado con el estudio de las condiciones de preparación de materiales (soles, xerogeles y películas delgadas) de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ , siendo  $\text{Ln} = \text{Eu}$  o  $\text{Er}$ , para aplicaciones fotoluminiscentes, aunque también se han realizado estudios para aplicaciones fotocatalíticas y de estabilización de la fase anatasa hasta altas temperaturas. Para su obtención se ha utilizado el método sol-gel coloidal y, a pesar de que las propiedades fotoluminiscentes del material se estudien en sólido en forma de polvo o de recubrimiento, es absolutamente necesario conocer desde el inicio la influencia de los parámetros de síntesis en las características de los soles y de los xerogeles resultantes, así como la evolución de sus propiedades. Por ello, este capítulo recoge con detalle todos los parámetros que influyen en las características finales del sol, tales como el tamaño de partícula, el potencial zeta y la viscosidad. Para tal fin, se estudia “in-situ” la evolución del tamaño de partícula, de la estabilidad y de las propiedades ópticas (transmisión y retrodispersión de la luz, turbidez) del sistema durante el proceso de peptización, lo que permitirá establecer dos tiempos críticos: el tiempo de transición y el tiempo de peptización.

#### **4.1. Estabilidad de los soles**

##### **4.1.1. Tamaño de partícula y sedimentación: tiempo de peptización**

El proceso de peptización tiene como objetivo romper los agregados formados por la reacción de hidrólisis y policondensación del isopropóxido de titanio (IV), influyendo sobre el tamaño de los mismos de tal forma que provoca una disminución progresiva a medida que avanza el proceso. Así, los agregados obtenidos se van rompiendo progresivamente dando lugar a otros de menor tamaño que, con el paso del

tiempo, continuarán su ruptura hasta la obtención de pequeños agregados de nanopartículas. El proceso de peptización se lleva a cabo mediante un proceso físico (agitación mecánica) y uno fisicoquímico (adsorción de los protones sobre la superficie de las nanopartículas que genera una repulsión electrostática), provocando ambos la ruptura progresiva de los agregados. La adsorción de los protones sobre la superficie de las partículas también favorece la estabilidad coloidal de las nanopartículas obtenidas en el medio por un mecanismo electrostático.

Tanto la evolución del tamaño de agregado como la de la estabilidad del sistema en función del tiempo de la etapa de peptización se estudió usando los equipos descritos en el capítulo III y siguiendo el protocolo establecido por Colomer et al.<sup>42</sup> En la figura 4.1 se muestra la gráfica de estabilidad obtenida al inicio de la etapa de peptización. Se

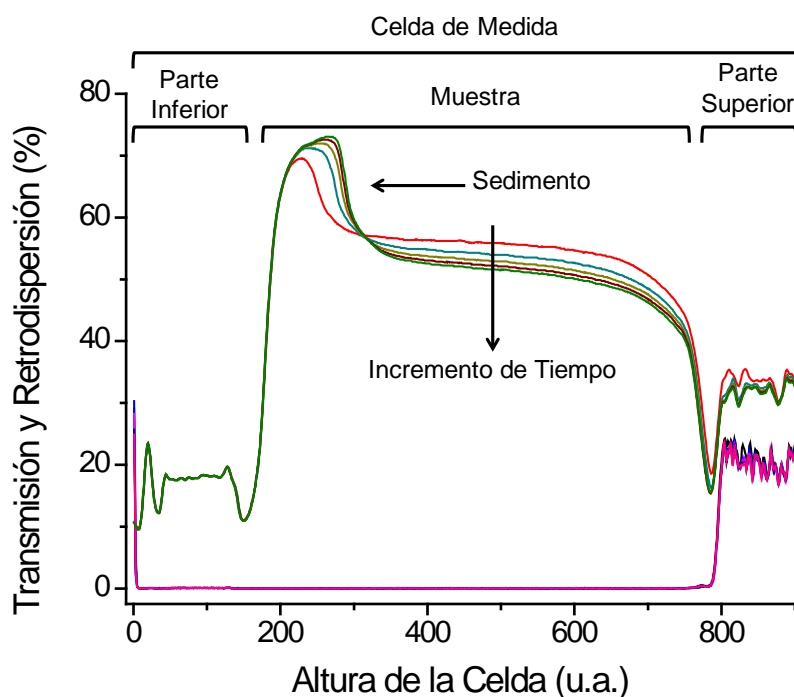


Figura 4.1. Medida de la estabilidad de un sol de relación molar  $H_2O:Ti^{4+} = 100:1$  sin dopar al inicio de la etapa de peptización.

pueden observar las curvas de transmisión (T) y de retrodispersión (en inglés “back-scattering, BS”) de la luz de cinco medidas consecutivas con un intervalo entre ellas de un minuto. Además de la estabilidad, este tipo de medidas proporciona información acerca de las propiedades ópticas de la muestra; así, es posible observar que T es cero, indicando que el sistema inicialmente es opaco.

El valor de BS indica que parte de la luz que incide sobre la muestra es retrodispersada. Por otra parte, observando las cinco curvas de BS es posible detectar que se están produciendo fenómenos de sedimentación ya que existen variaciones tanto en el fondo de la celda que contiene la muestra como en la parte superior de la misma (menisco). A medida que las partículas van sedimentando se genera un gradiente de concentración en la muestra, el cual se observa claramente en el menisco, en donde disminuye el valor de BS porque hay menos partículas, y en el fondo, donde se van depositando y provocan un aumento del valor de BS y del intervalo de la altura de la celda donde se da dicho aumento, debido a que cada vez el depósito es mayor.

Cuando el proceso de peptización finaliza, se puede comprobar que las propiedades ópticas del sol han cambiado (figura 4.2). T alcanza altos valores (60-90 %) indicando que el sol peptizado es translúcido; sin embargo, el valor de BS es ligeramente menor que el de partida, ya que no ha habido un cambio tan brusco. Comparado con la muestra que se toma inicialmente, se puede observar que las cinco medidas son iguales y las pequeñas variaciones detectadas son debidas al ruido de la señal. Por tanto, es posible concluir, a partir de los resultados obtenidos con esta técnica, que gracias al proceso de peptización el sistema coloidal pasa de ser opaco e inestable a ser un sol translúcido y estable.

Con el fin de confirmar este progreso, se utilizaron las técnicas de difracción láser (LD) y de dispersión dinámica de la luz (DLS) para la medida del tamaño de partícula. En la figura 4.3 se muestra la evolución del tamaño de partícula en función del tiempo transcurrido. Es necesario tener en cuenta que se representan los valores obtenidos por dos técnicas distintas debido a que el tamaño de agregado disminuye con el tiempo y, por tanto, alcanzado un tiempo concreto es necesario el cambio de técnica (de LD a DLS).

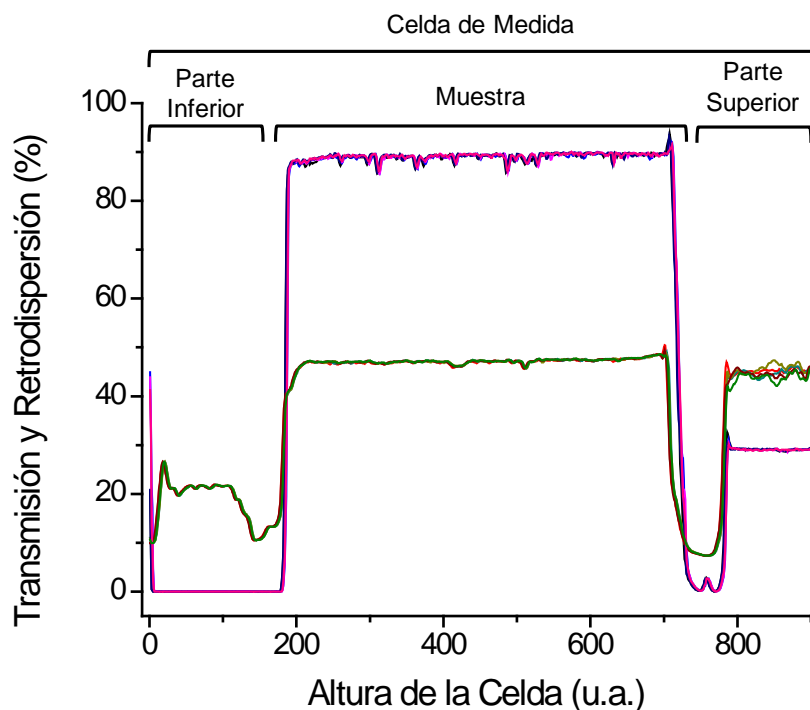


Figura 4.2. Medida de la estabilidad de un sol de relación molar  $H_2O:Ti^{4+} = 100:1$  sin dopar peptizado.

Inicialmente, los tamaños obtenidos están en torno a  $80\mu m$  mientras que al final de la etapa los tamaños oscilan entre 20 y 30 nm aproximadamente, es decir, el tamaño de agregado disminuye en más de tres órdenes de magnitud. Estos valores se relacionan fácilmente con los resultados obtenidos a partir de las curvas de T y BS. Inicialmente el sol es opaco e inestable debido a que el tamaño de los agregados de nanopartículas es elevado, no permitiendo el paso de la luz, y es más difícil su estabilización dando lugar a procesos de sedimentación. Sin embargo, al final del proceso de peptización, el sol obtenido es translúcido y estable debido a que los agregados de nanopartículas son nanométricos y permiten el paso de la luz, y a que están estabilizados mediante un mecanismo de repulsión electrostática gracias a la adsorción de los protones en la superficie de las nanopartículas de  $TiO_2$ .

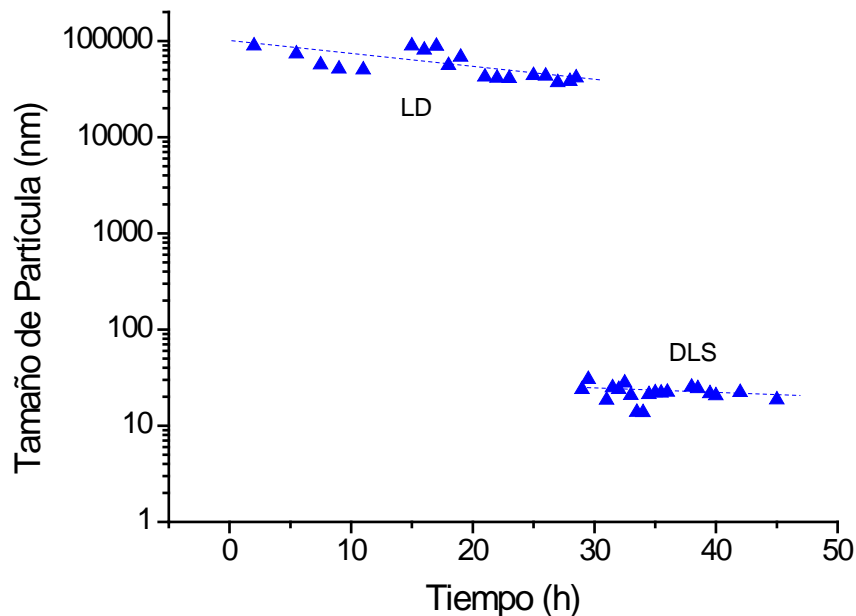


Figura 4.3. Medidas del tamaño de partícula realizadas en función del tiempo de la etapa de peptización de un sol de relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}^{4+} = 100:1$  sin dopar por difracción láser (LD) y dispersión dinámica de la luz (DLS).

Con el fin de realizar un análisis más detallado de la evolución del proceso de peptización en función del tiempo, las medidas de estabilidad también se realizaron de forma complementaria a las del tamaño de partícula. Tomando los valores de T y BS obtenidos en la primera medida y representándolos junto con los del tamaño de partícula en una misma gráfica, se obtiene una representación como la mostrada en la figura 4.4. En ella se muestran los resultados obtenidos para dos síntesis distintas en las que se han realizado medidas en diferentes intervalos de tiempo para poder ver así la tendencia de cada parámetro del sistema.

En esta representación se pueden detectar tres etapas críticas del sistema: la primera es aquella en la cual no parecen registrarse cambios significativos en las propiedades (1); la segunda comprende el intervalo en el que la señal de BS disminuye y aumenta rápidamente describiendo un mínimo, justo en el momento en el que el valor de

T deja de ser cero (2); y la tercera etapa es aquella en la cual tanto el valor de BS como el

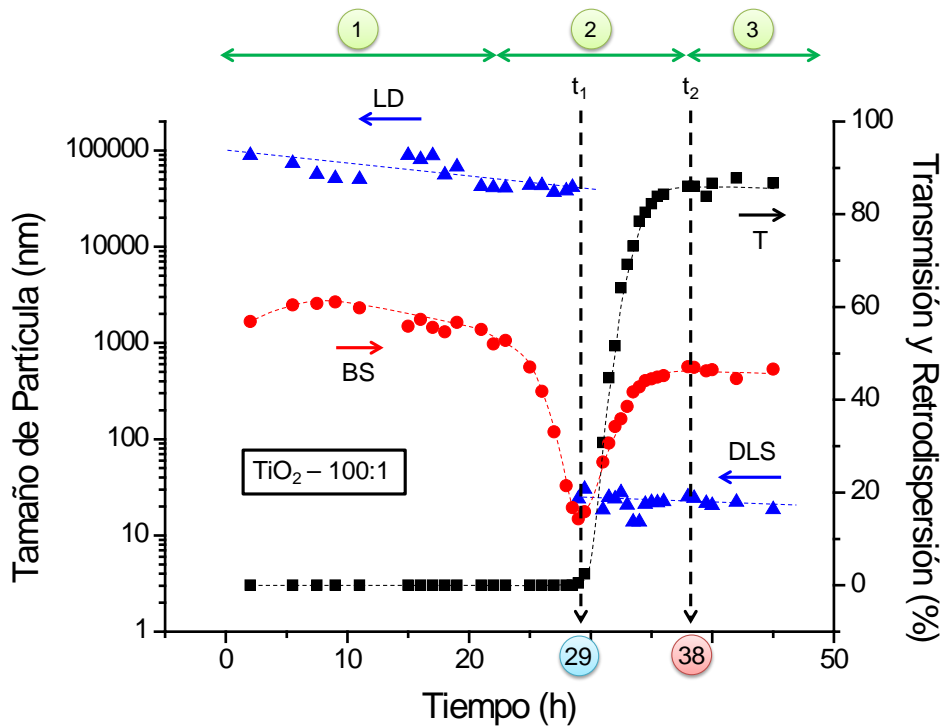


Figura 4.4. Evolución temporal del tamaño de partícula (LD, DLS) y de las propiedades ópticas (T, BS) del sistema durante el proceso de peptización. Sol de  $\text{TiO}_2$  de relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}^{4+} = 100:1$  sin dopar.

de T pasan a ser constantes y en torno a 50 y 90 %, respectivamente (3). A la vista de la figura 4.4 se puede observar que durante la primera etapa el tamaño de partícula disminuye progresivamente pero siempre se encuentra en el rango de las micras. Esto no quiere decir que no se hayan generado ya agregados de tamaño nanométrico, de hecho, si se utilizan las condiciones de medida oportunas para la técnica de DLS se pueden detectar. Las variaciones en los valores de BS son mínimas porque a pesar de que ya se han generado agregados de tamaño nanométrico, los de gran tamaño siguen siendo mayoritarios como demuestra la constancia de T. Transcurrido un tiempo determinado, la curva de BS disminuye rápidamente hasta alcanzar un mínimo donde el valor de T ya no



es cero. Sin embargo, aparentemente no se aprecia un cambio significativo en el tamaño de partícula medido por LD. Si el tamaño se mide por DLS se observa que hay agregados de unos 30 nm aunque también se detectan otros de tamaño entre 2 y 4 μm (minoritarios en % volumen). Por el contrario, alcanzado el mínimo que describe la curva de BS, los valores de T y BS aumentan rápidamente hasta alcanzar un valor constante. A partir de este mínimo, la técnica de LD sólo mide agregados de gran tamaño y, teniendo en cuenta que la T aumenta rápidamente, cabe pensar que son los minoritarios por lo que es necesario el uso de la técnica de DLS, la cual ahora sí que muestra unos resultados fiables (de acuerdo al informe de calidad de la medida que proporciona el equipo). Esta variación de los valores de T y BS tan rápida no se puede explicar a partir de las medidas de tamaño de partícula, pero ambos parámetros dependen directa e indirectamente del tamaño de partícula, de acuerdo a las ecuaciones 4.1-4.3:

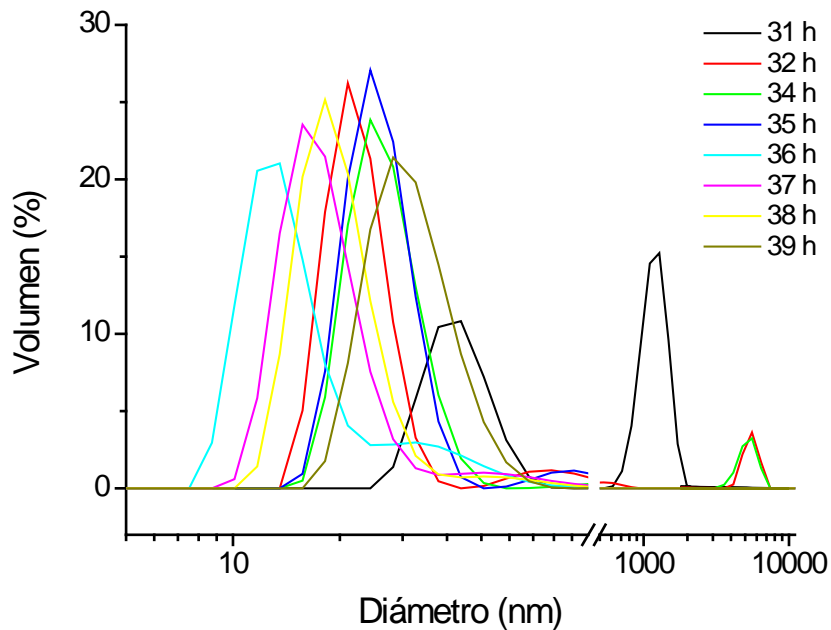
$$T = T_0 e^{-\frac{3r_i \phi Q_s}{d}} \quad (4.1)$$

$$BS = \sqrt{\frac{3\phi dh(1-g)Q_s h}{2d}} \quad (4.2)$$

$$\phi = n \frac{\pi d^3}{6} \quad (4.3)$$

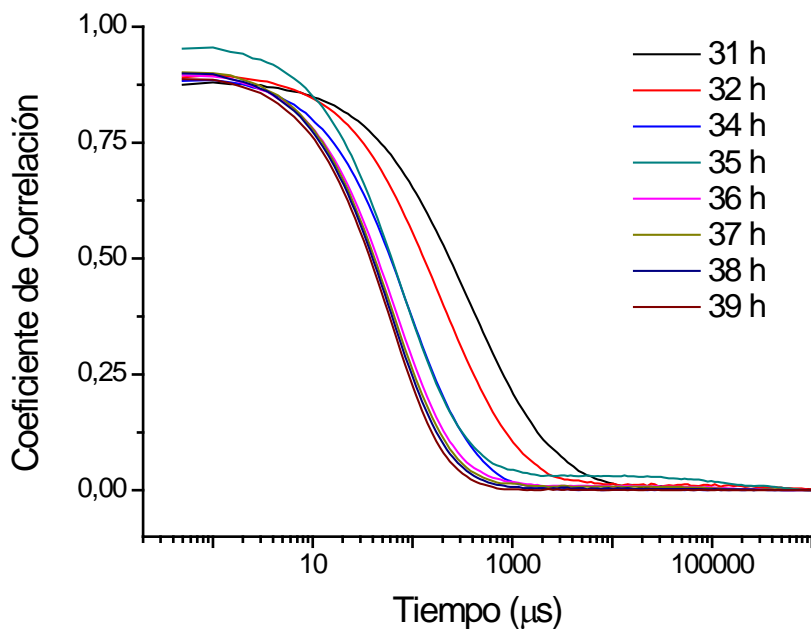
donde  $T_0$  es la transmisión de la fase continua,  $r_i$  el radio interno de la celda de medida,  $\phi$  la fracción en volumen de sólidos,  $Q_s$  una constante que da cuenta de la eficiencia de la dispersión,  $d$  el diámetro de la partícula,  $dh$  el espesor del área de detección,  $g$  el factor de asimetría y  $n$  la densidad de la partícula o agregado. Tanto  $Q_s$  como  $g$  son parámetros que dependen del tamaño de partícula. Esto indica que, a pesar de que no se observen cambios directos en el valor del tamaño de partícula, mientras haya una variación de T o BS, existe una variación en la distribución de tamaños. Con el fin de confirmar esta suposición, se analizaron los datos de las distribuciones de tamaño obtenidas por DLS. En todas ellas se observan resultados similares y la variación es de unos pocos nanómetros en el pico mayoritario, es decir, el de las nanopartículas (figura 4.5). Sin embargo, también se aprecian agregados que desaparecen a partir de 35 h y que dan lugar a picos bimodales donde antes aparecía un único pico en torno a los 20 nm. Esto indica que la

distribución de tamaños de partícula sigue variando a pesar de que el  $d_{v,0.5}$  registrado sea el mismo.



**Figura 4.5. Distribuciones de tamaño de partícula en % volumen obtenidas a diferentes tiempos durante el proceso de peptización por la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS). Sol de  $\text{TiO}_2$  de relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}^{4+} = 100:1$  sin dopar.**

Para reforzar este argumento se analizaron las funciones de correlación obtenidas para cada medida (figura 4.6). Como se ha indicado en la sección experimental, la función de correlación depende del tamaño de partícula, debido a que es inversamente proporcional a la velocidad con la que se mueven las partículas en el medio: a mayor tamaño de partícula, menor velocidad. Por tanto, a mayor tamaño, la función de correlación tarda más tiempo en hacerse cero. Además, a mayor pendiente, más rápido se hace cero y más estrecha es la distribución de tamaño de partícula.



**Figura 4.6.** Coeficiente de correlación de las medidas de tamaño de partícula realizadas (figura 4.5) por dispersión dinámica de la luz (DLS) en función del tiempo. Sol de  $\text{TiO}_2$  de relación molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}^{4+} = 100:1$  sin dopar.

En la figura 4.6 es posible observar que a medida que aumenta el tiempo de la etapa de peptización, la función de correlación se desplaza hacia la izquierda, indicando que el tamaño de partícula cada vez es menor. Además, inicialmente, el comportamiento es ideal en todos los casos (los agregados no se mueven) ya que a tiempos cortos el valor de la función no varía. Sin embargo, este comportamiento ideal es menor a medida que el tamaño de partícula va disminuyendo acorde con la mayor velocidad con la que se mueven los agregados de menor tamaño. Finalmente, la pendiente con la que decae varía con el tiempo del proceso de peptización. A mayor pendiente, más estrecha es la distribución de tamaño de partícula, como se observa en la figura 4.5. En este caso, en las primeras medidas, la distribución es más estrecha que en las posteriores, hasta llegar a las últimas (que coinciden entre sí) donde la pendiente es prácticamente la misma que en las iniciales y, por tanto, la anchura de pico es similar. Esto indica que hay una ruptura

progresiva de los agregados de nanopartículas con el tiempo, lo que está de acuerdo con la descripción del proceso que se ha comentado anteriormente.

Analizando todos los datos conjuntamente, es posible concluir que durante el proceso de peptización se dan tres etapas distintas:

1. Ruptura de agregados de gran tamaño (20-80  $\mu\text{m}$ ) que no produce cambios significativos en las propiedades ópticas del sistema. Esta ruptura viene dada principalmente por la agitación mecánica (energía mecánica) y la temperatura (energía térmica).
2. Variación rápida de las propiedades ópticas del sistema que definen uno de los tiempos críticos del mismo (en el mínimo de la curva de BS) denominado tiempo de transición ( $t_1$ ), tiempo a partir del cual el sistema es estable y capaz de evolucionar sin agitación mecánica hasta la obtención del sol translúcido. Por tanto, a partir de este momento, el movimiento browniano de los agregados y la repulsión entre ellos por la adsorción de los protones sobre su superficie, son los encargados de la peptización. En ausencia de agitación mecánica la evolución del sistema es mucho más lenta debido a que no se está aportando la energía correspondiente.
3. Los valores de BS, T y tamaño de partícula (también la función de correlación) son constantes con el tiempo, indicando que el sistema no evoluciona más y que ya se ha obtenido el sol estable. El tiempo al que se completa el proceso es denominado tiempo de peptización ( $t_2$ ), tiempo mínimo necesario para la obtención del sol translúcido y completamente estable.

Es necesario tener en cuenta que, como se ha comentado en la introducción, ambos tiempos van a depender de diferentes parámetros durante la síntesis como la velocidad de agitación, las distintas relaciones molares,<sup>43,77</sup> la presencia de dopantes y la temperatura;<sup>42</sup> por tanto, cada sistema tendrá un tiempo característico sujeto a las condiciones de síntesis. En la tabla 4.1 se muestran los resultados de los tiempos característicos del proceso de peptización y de los tamaños de partícula medidos en los soles ya peptizados.

**Tabla 4.1. Tiempos característicos de la etapa de peptización ( $t_1$ , tiempo de transición, y  $t_2$ , tiempo de peptización) y tamaño de partícula ( $D_{v,0.5}$ ) de los soles peptizados.**

Sol	$t_1$ (h)	$t_2$ (h)	$D_{v,0.5}$ (nm)
<b>100:1</b>	29	38	$22 \pm 2$
<b>50:1</b>	25	32	$22 \pm 2$
<b>50:1 + 1% Er<sup>3+</sup></b>	32	40	$32 \pm 2$
<b>50:1 + 2% Er<sup>3+</sup></b>	41	51	$21 \pm 2$
<b>50:1 + 3% Er<sup>3+</sup></b>	60	79	$18 \pm 2$
<b>50:1 + 1% Eu<sup>3+</sup></b>	28	38	$11 \pm 4$
<b>50:1 + 2% Eu<sup>3+</sup></b>	35	42	$32 \pm 2$
<b>50:1 + 3% Eu<sup>3+</sup></b>	58	69	$300 \pm 33$

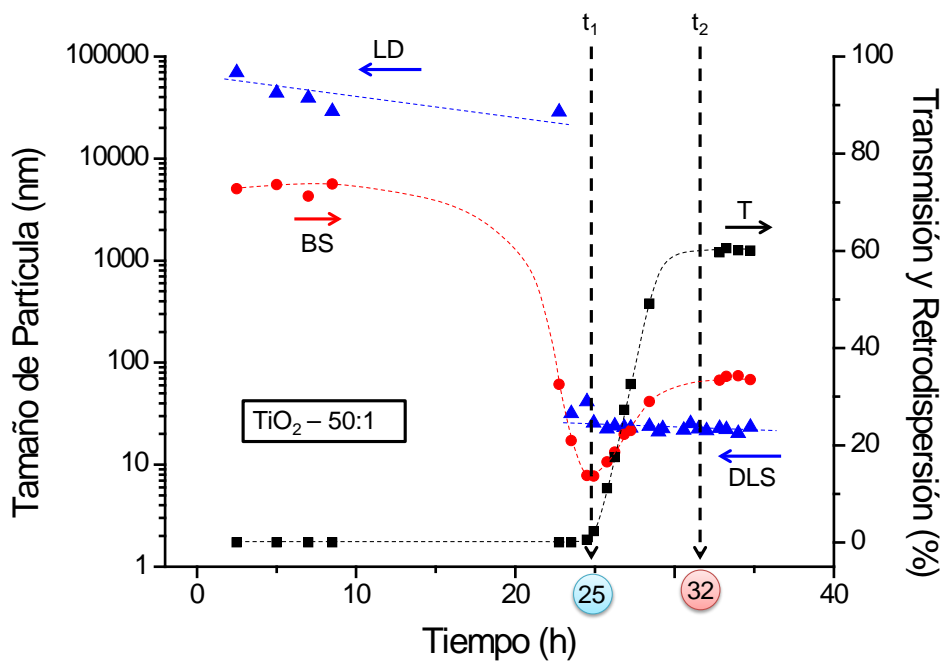
En la figura 4.7 se muestran todas las representaciones obtenidas para cada sol. Es necesario mencionar que a la vista de la tendencia de las curvas de BS y T es relativamente fácil hacer una estimación de los distintos tiempos aunque no se hagan dos síntesis en intervalos de tiempo complementarios. Ello se debe a que la curva de T sigue una distribución de Boltzmann y es fácilmente ajustable con la ayuda de un software adecuado tipo "Origin". Observando los resultados de la tabla 4.1 se deduce que a mayor relación agua:alcóxido (comparando 100:1 y 50:1), mayores son los tiempos característicos a pesar de que el tamaño de partícula final no sufre cambios. Esto puede estar asociado a las diferencias de concentración, ya que la adsorción de los protones sobre la superficie de las partículas ocurre de forma más sencilla en el caso del sol 50:1. La preparación de los soles dopados se realizó con el sol de TiO<sub>2</sub> de relación molar H<sub>2</sub>O:Ti<sup>4+</sup> = 50:1 para la cual se obtiene un tamaño de partícula igual a un tiempo más corto. Comparando estos últimos con el sol sin dopante, es posible observar que tanto para los soles dopados con Eu<sup>3+</sup> como para los dopados con Er<sup>3+</sup>, ambos tiempos aumentan con el contenido de dopante. A priori cabría esperar que los iones lantánidos acelerasen el proceso de peptización, ya que se trata de un mecanismo de repulsión electrostática y la mayor carga y el menor carácter polarizante asociado a estos iones debería favorecerlo; sin embargo, la obtención de mayores tiempos sugiere que la carga efectiva de los iones Ln<sup>3+</sup> debe ser menor que +1, que es la correspondiente a los protones.

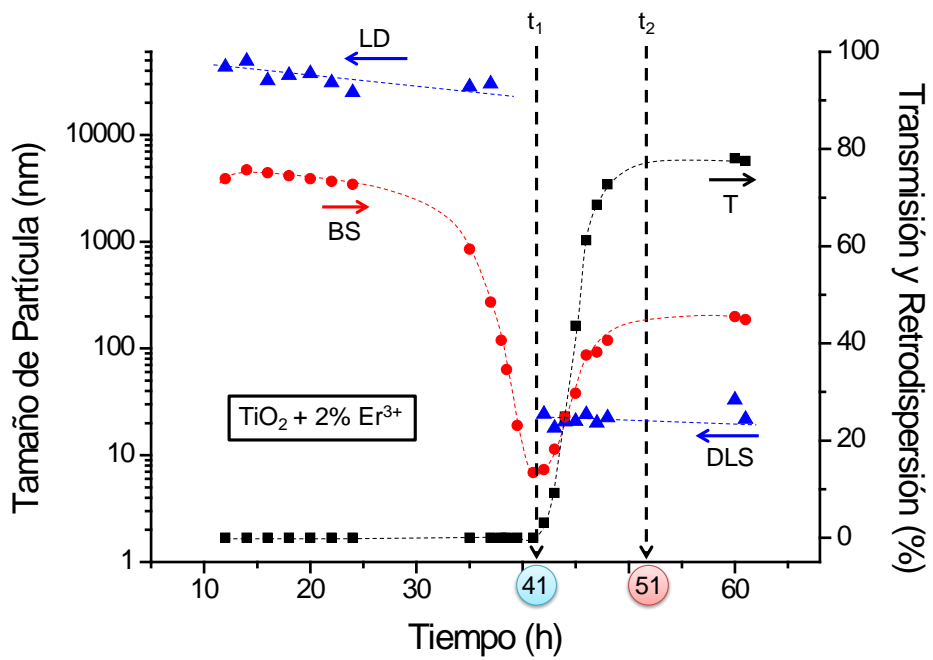
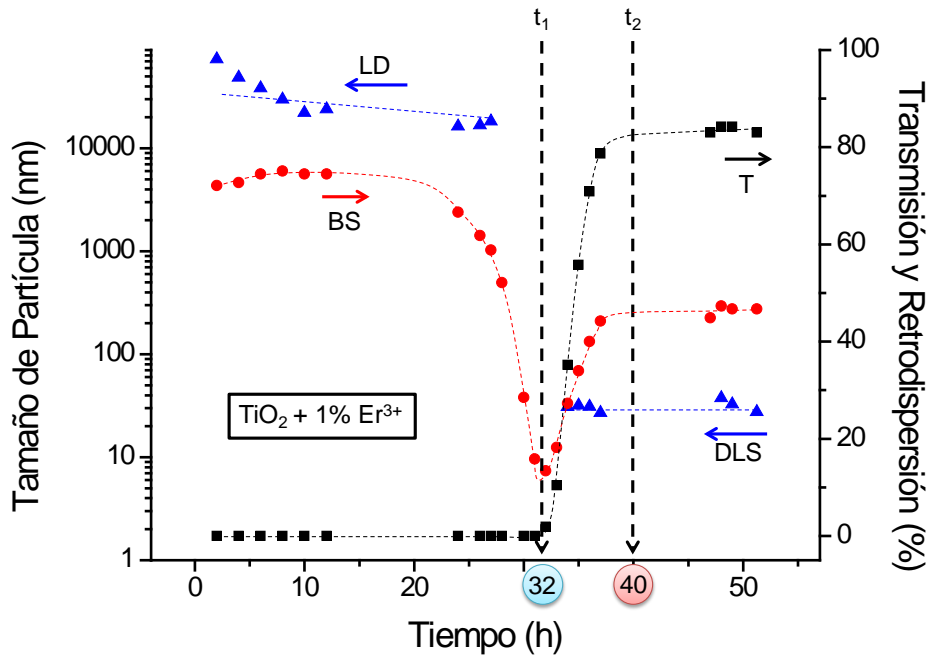
Esto estaría de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la modelización de la adsorción de iones  $\text{Eu}^{3+}$  sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  realizada por Bouby et al.<sup>150</sup> Dichos autores plantearon la posibilidad de que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se adsorbieran sobre la superficie de forma que estuvieran interaccionando mediante fuerzas electrostáticas con 1 ó 4 grupos hidroxilo de la superficie, lo que provocaría un cambio de la carga efectiva del ion desde +3 hasta  $\sim +1$ . Según el modelo, la interacción con cuatro grupos hidroxilo es ligeramente favorable con respecto a la de un solo grupo OH. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se encuentran solvatados, por lo que, junto a la mencionada interacción con la superficie, también estarán interaccionando con moléculas de agua, las cuales pueden provocar un apantallamiento de la carga del ion  $\text{Ln}^{3+}$ , disminuyendo su carga efectiva. A la vista de los resultados obtenidos, los iones  $\text{Er}^{3+}$  retrasan más el proceso de peptización que los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Dada la similitud entre los valores de los radios iónicos de ambos iones ( $\text{Eu}^{3+}(\text{VI}) = 0.95 \text{ \AA}$  y  $\text{Er}^{3+}(\text{VI}) = 0.89 \text{ \AA}$ )<sup>151,152</sup> se deduce que la interacción con la superficie debe ser muy parecida; sin embargo, el carácter polarizante (relación carga/radio) del  $\text{Er}^{3+}$  es mayor y, por tanto, podrá atraer a una mayor cantidad de moléculas de agua que el  $\text{Eu}^{3+}$ , provocando que haya un mayor apantallamiento de la carga y, por tanto, que la repulsión entre las partículas sea menor.

Por otra parte, el tamaño de partícula no varía significativamente excepto en el caso del sol con 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta variación es difícil de explicar a priori ya que los soles con un alto contenido en dopante (3 mol %) atraviesan un punto crítico durante el proceso de peptización en el que el sol gelifica y, tras continuar la agitación, vuelve a su estado anterior. A veces, esta gelificación requiere una disminución ligera de la velocidad de agitación durante un breve período de tiempo ya que de no ser así, el gel formado impide el movimiento del agitador. A pesar de ello, el sol dopado con 3 mol % de  $\text{Er}^{3+}$  no muestra un mayor grado de agregación de las nanopartículas por lo que debe estar relacionado con el proceso de peptización, cuya principal diferencia es, como se ha comentado anteriormente, la interacción de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  con las moléculas de agua. Los iones  $\text{Er}^{3+}$ , debido a que tienen un mayor número de moléculas de agua alrededor, provocan una menor interacción entre los agregados, permitiendo así una mayor estabilización de los mismos en el medio por medio de un mecanismo estérico además del

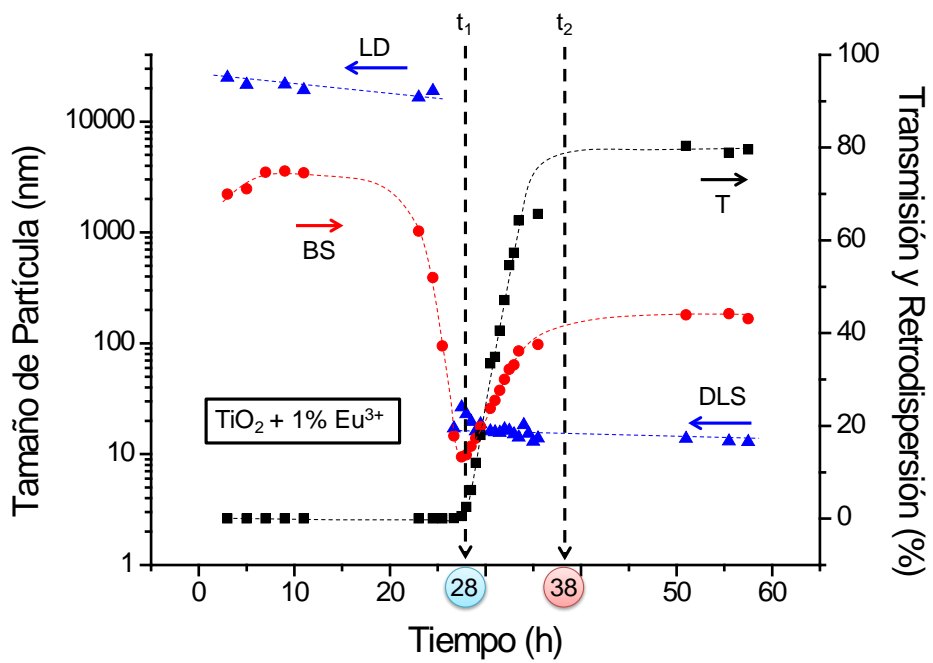
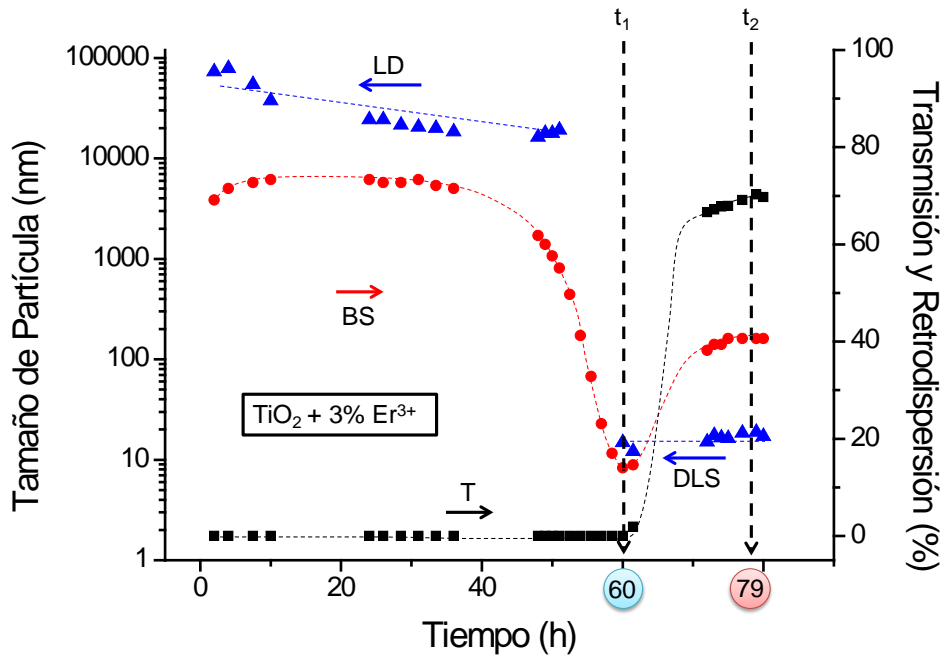
electrostático, de ahí que el tamaño de agregado final sea mayor en el caso del sol dopado con 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Según todos estos estudios, es posible concluir que una mayor relación agua:alcóxido no altera el tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2$  pero sí que retrasa el proceso de peptización al igual que la adición de dopantes. Además, los tiempos dependen de la concentración de dopante siendo más largos a mayor porcentaje. Los soles dopados en ambos casos con 3 mol % presentan un comportamiento diferente y atraviesan un punto de gelificación que puede alterar las características del sol. Finalmente, el tamaño de partícula no se ve influenciado en la mayoría de los casos oscilando entre 20 y 30 nm.









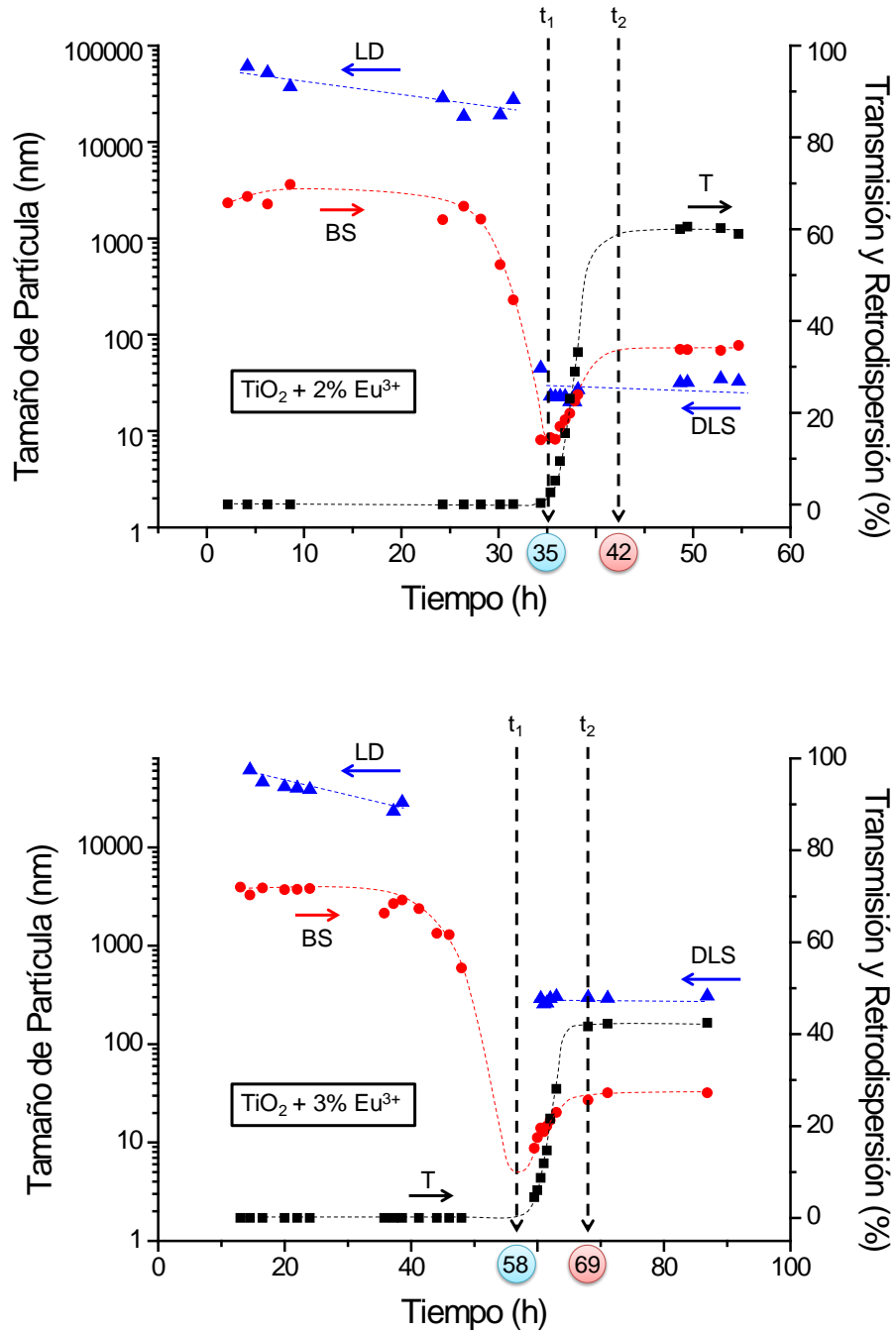


Figura 4.7. Evolución del tamaño de partícula (LD, DLS) y de las propiedades ópticas (T, BS) de los distintos soles durante el proceso de peptización.

#### 4.1.2. Potencial zeta

Para evaluar la estabilidad del sistema y controlar posibles procesos de coagulación se llevaron a cabo medidas de potencial zeta en función del pH, de las cuales se determina el punto isoeléctrico en el cual no hay doble capa eléctrica efectiva y se produce el fenómeno de coagulación. En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran las curvas de potencial zeta en función del pH para todos los soles dopados con  $\text{Ln}^{3+}$ , respectivamente. A valores de pH extremos (menores que 4 y mayores que 8) se obtienen altos valores de potencial zeta (en valor absoluto) que indican que en esos rangos de pH los soles son muy estables.

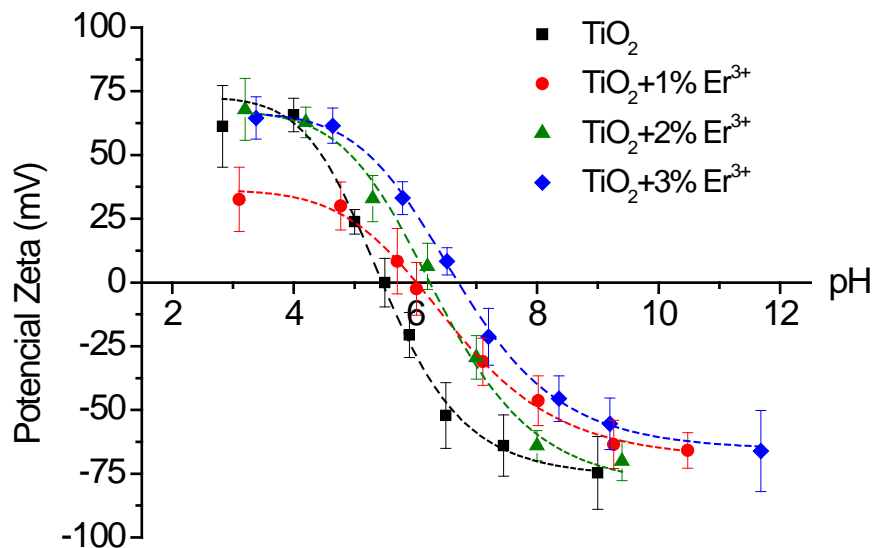


Figura 4.8. Curvas de potencial zeta en función del pH de los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  peptizados.

Al pH natural ( $\sim 3.0$  debido a la dilución realizada) el potencial zeta alcanza valores mayores de  $+50$  mV, indicando que los agregados poseen una alta carga superficial y el sol es muy estable, como se ha comprobado mediante medidas de MLS.

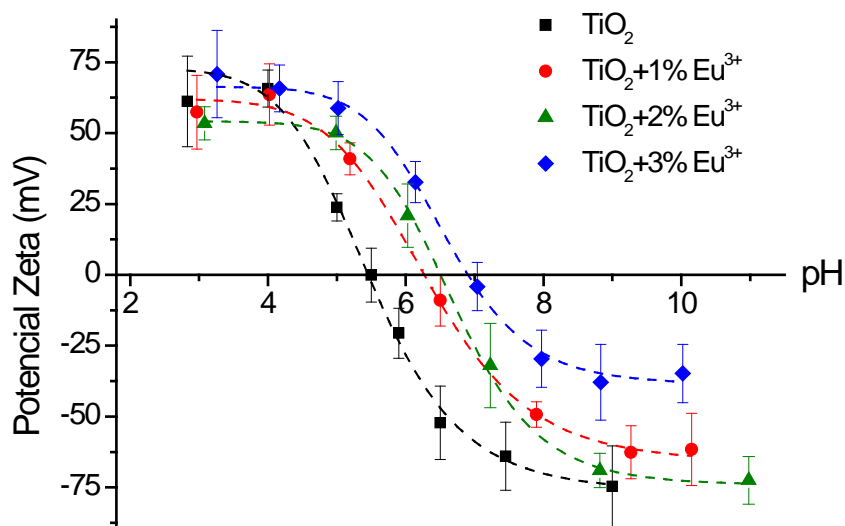


Figura 4.9. Curvas de potencial zeta en función del pH de los soles de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> peptizados.

En la tabla 4.2 se recogen los valores de pH correspondientes al punto isoeléctrico (PIE) para todas las curvas de pot Z obtenidas. En el caso de la titania, el PIE se encuentra a pH = 5.5 que está dentro del rango típico de valores que se ha descrito para la titania en la literatura.<sup>153,154</sup> En presencia de dopantes, cationes en este caso, este valor tiende a aumentar a medida que se incrementa su concentración, es decir, al aumentar el porcentaje en Ln<sup>3+</sup> el PIE se desplaza hacia valores más altos de pH, indicando que los iones se encuentran específicamente adsorbidos sobre la superficie de los agregados de nanopartículas y portan carga positiva<sup>99</sup> (esto estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por Bouby et al.<sup>150</sup> por modelización). Comparando ambos dopantes no es posible observar diferencias significativas, puesto que el desplazamiento del PIE es muy pequeño, probablemente dentro del límite de los errores que llevan asociados las medidas, por lo que solo es posible un análisis cualitativo.

Tabla 4.2. Valores de pH correspondientes al punto isoeléctrico de los soles peptizados.

$H_2O:Ti^{4+}$	100:1	50:1						
Sol	$TiO_2$	$TiO_2$	1% $Er^{3+}$	2% $Er^{3+}$	3% $Er^{3+}$	1% $Eu^{3+}$	2% $Eu^{3+}$	3% $Eu^{3+}$
PIE	5.5	5.5	6.0	6.2	6.8	6.2	6.5	6.9

#### 4.1.3. Viscosidad

Las curvas de viscosidad de los distintos soles peptizados se muestran en las figuras 4.10a y 4.10b. Es posible observar en ambas que los soles dopados con un 1 y 2 mol % de  $Ln^{3+}$  muestran una viscosidad muy parecida a la del sol de  $TiO_2$ .

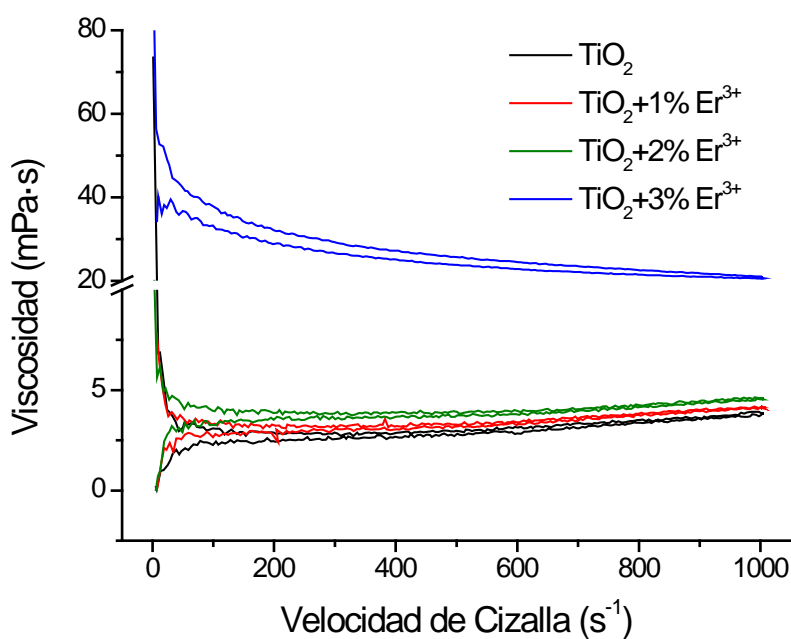


Figura 4.10a. Curvas de viscosidad de los soles de  $TiO_2$  y  $TiO_2/Er^{3+}$  peptizados tras su síntesis.

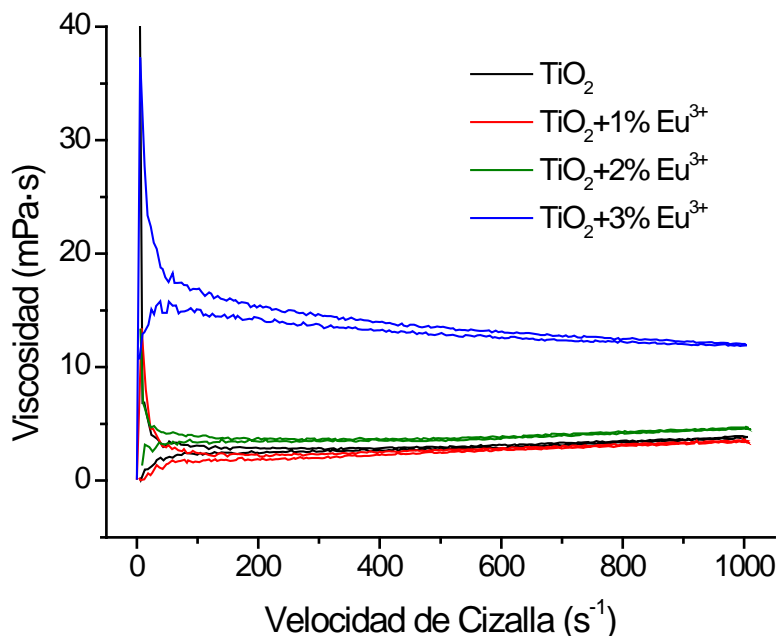


Figura 4.10b. Curvas de viscosidad de los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  peptizados tras su síntesis.

Dichas curvas se encuentran dentro del error experimental y del asociado al propio equipo; por ello, no es posible una distinción entre ellas, al igual que ocurría con la variación del tamaño de partícula o del potencial zeta. Sin embargo, sí que se observa una gran diferencia con respecto a las de 3 mol %, donde la viscosidad es significativamente más alta. Este aumento puede estar asociado a una posible reacción, catalizada por las condiciones ácidas del medio, entre los compuestos orgánicos (isopropanol y ácido acético) presentes en el sol, dando lugar a compuestos de mayor peso molecular (ésteres).

Con el fin de evaluar la estabilidad de los soles con el tiempo, se controló la viscosidad periódicamente hasta un año después de la síntesis, para lo cual los soles fueron conservados a  $\sim 5^\circ\text{C}$  en el frigorífico. En todos los casos se obtuvieron curvas similares (figuras 4.11a y 4.11b), por lo que para facilitar la interpretación de resultados con respecto a los soles recién sintetizados, en la tabla 4.3 se muestran los valores tomados a una velocidad de cizalla de  $1000\text{ s}^{-1}$  tras la síntesis y después de un año. En ella se puede

observar cómo para los soles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y dopados con 1 y 2 mol % de  $\text{Ln}^{3+}$  la variación de la viscosidad es mínima y se encuentra dentro del error de medida del equipo. Además, cuando se mide el tamaño de partícula de estos soles se observa que permanece constante o dentro del error de la propia medida. Sin embargo, para los soles dopados con 3 mol % de  $\text{Ln}^{3+}$  se observa un claro descenso de la viscosidad en  $\sim 5$

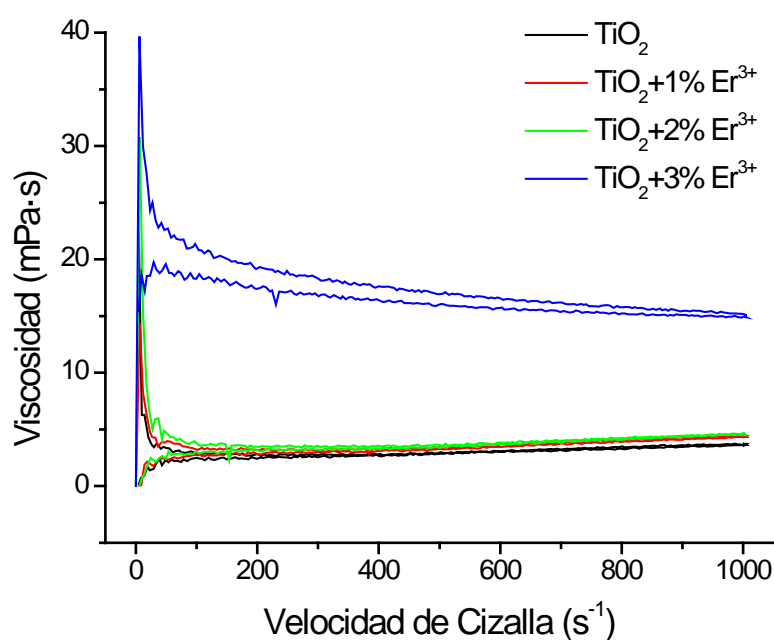


Figura 4.11a. Curvas de viscosidad de los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  peptizados después de un año.

mPa·s. Esta disminución está asociada directamente con la menor estabilidad de estos soles que provoca que la interacción entre los agregados dé lugar a fenómenos de aglomeración que puede provocar la sedimentación de los aglomerados de mayor tamaño, mientras que los de menor tamaño se encuentran dispersos en el medio. Según esto, los soles dopados con 3 mol % de  $\text{Ln}^{3+}$  no son estables, lo que debería registrarse en la distribución de tamaño de partícula. En efecto, se constata que al medir el tamaño de

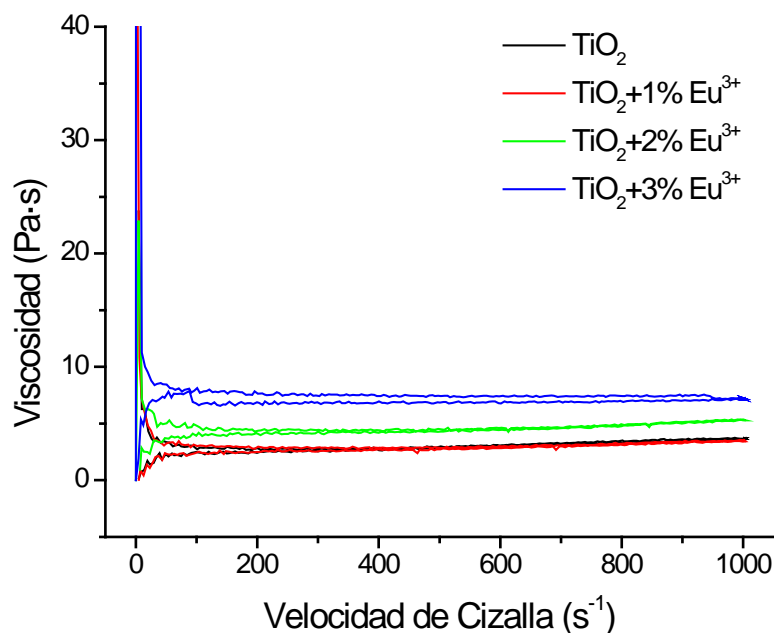


Figura 4.11b. Curvas de viscosidad de los soles de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> peptizados después de un año.

partícula en el sol dopado con 3 mol % de Eu<sup>3+</sup>, se obtiene una distribución bimodal cuyos valores de  $d_{v,0.5}$  son  $50 \pm 13$  nm (83 % vol.) y  $336 \pm 100$  nm (17 % vol.). En el caso del sol dopado con 3 mol % de Er<sup>3+</sup> se observan valores de  $41 \pm 7$  nm (33 % vol.),  $187 \pm 43$  nm (10 % vol.) y  $2059 \pm 550$  nm (57 % vol.), indicando que ha habido una clara aglomeración de los agregados iniciales con el paso del tiempo.

Tabla 4.3. Valores de viscosidad obtenidos  $1000 \text{ s}^{-1}$  de los soles peptizados tras la síntesis y después de un año.

Sol		TiO <sub>2</sub>						
		TiO <sub>2</sub>	1%Er <sup>3+</sup>	2%Er <sup>3+</sup>	3%Er <sup>3+</sup>	1%Eu <sup>3+</sup>	2%Eu <sup>3+</sup>	3%Eu <sup>3+</sup>
Viscosidad (mPa·s) ± 0.8	t = 0	3.8	4.1	4.5	20.6	3.8	3.5	11.9
	1 año	3.6	4.3	4.5	15.0	3.5	5.3	6.7



#### 4.2. Absorción UV-Vis

Utilizando la espectroscopía UV-Vis se han caracterizado los precursores de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  mediante reflectancia difusa y se ha determinado la banda de transición prohibida (en inglés “Band Gap, BG”) de la titania y su variación en presencia de los iones lantánidos (tabla 4.4) midiendo la absorbancia del sol por transmisión directa. En la figura 4.12 se muestran los espectros obtenidos para los precursores de los lantánidos. Es posible observar que tanto para el  $\text{Er}^{3+}$  como para el  $\text{Eu}^{3+}$  las bandas que aparecen en el rango visible son muy estrechas debido a que se corresponden con transiciones de los electrones en los orbitales f desde el estado fundamental hasta los estados excitados. Los orbitales f son orbitales internos que no se ven muy influenciados por el entorno del ion a diferencia de los orbitales d, los cuales son altamente sensibles a su entorno de coordinación. En el rango UV las bandas que aparecen son más anchas, ya que se corresponden con transiciones de transferencia de carga. En el caso del  $\text{Er}^{3+}$  la caracterización se amplió hasta el rango infrarrojo (IR), puesto que es donde aparece la banda debida a la transición principal desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado ( $\sim 1540 \text{ nm}$ ).<sup>9</sup>

En la figura 4.13 se muestra el espectro de absorción del sol de  $\text{TiO}_2$  50:1 y los dopados con  $\text{Er}^{3+}$ . En la misma figura se muestra la representación de  $\text{Tauc}^{146}$  para el cálculo del BG, el cual se define como la mínima energía necesaria para la generación de un par electrón-hueco, por extrapolación de la recta cuya pendiente es más pronunciada.<sup>146</sup> Observando los valores obtenidos (tabla 4.4), el BG de la titania sin dopar

**Tabla 4.4. Valores de “band gap” obtenidos a partir de la representación de Tauc de los espectros de absorción de los soles peptizados.**

$\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}^{4+}$	100:1	50:1						
	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	1% $\text{Er}^{3+}$	2% $\text{Er}^{3+}$	3% $\text{Er}^{3+}$	1% $\text{Eu}^{3+}$	2% $\text{Eu}^{3+}$	3% $\text{Eu}^{3+}$
<b>BG (eV)</b>	3.10	3.10	3.02	2.97	2.89	3.02	2.97	2.90

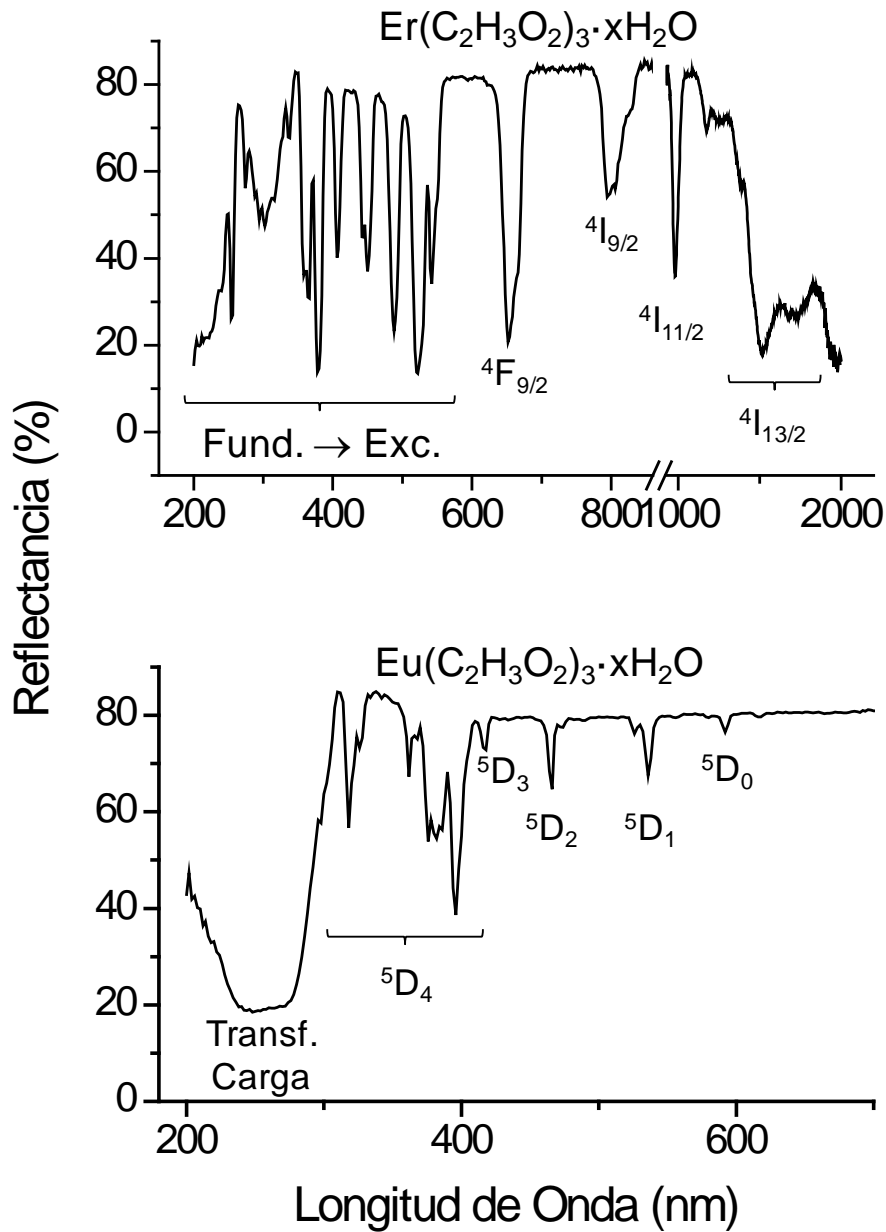


Figura 4.12. Espectros UV-Vis obtenidos en modo reflectancia de los precursores de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . Transiciones entre el estado fundamental y los excitados que se nombran. También transferencias de carga.

es ligeramente menor al valor establecido en la bibliografía para partículas de anatasa (3.2 eV),<sup>49,50</sup> lo que puede indicar que la presencia de otros compuestos generados como subproductos de la síntesis disminuye ligeramente el BG. Además, también disminuye con la presencia de  $\text{Ln}^{3+}$  y esta disminución es mayor a medida que aumenta la concentración de los mismos en el sol. A pesar de que la variación es muy pequeña en ambos casos y que los valores son muy parecidos indicando que la química de ambos iones ( $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ ) es muy similar, los datos parecen confirmar que existe una interacción entre los iones  $\text{Ln}^{3+}$  y el  $\text{TiO}_2$  que permite la generación de un par electrón-hueco utilizando menores energías. Este desplazamiento del borde de absorción está de acuerdo con otros trabajos de la bibliografía.<sup>69,65,63</sup>

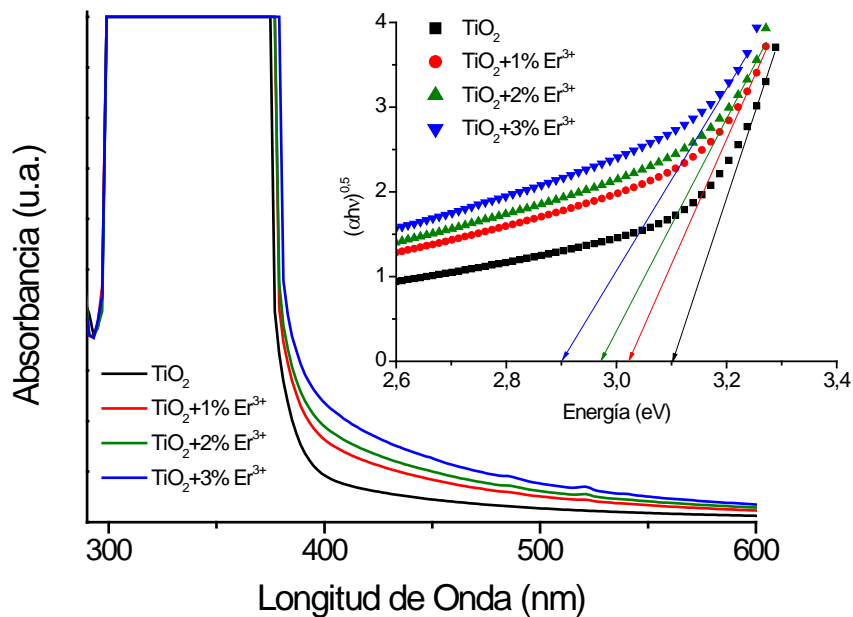


Figura 4.13. Espectros UV-Vis obtenidos en modo de transmisión directa de los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  peptizados. Recuadro: representación de  $\text{Tauc}^{146}$  para el cálculo del “band gap”.

### 4.3. Actividad Fotocatalítica

Para conocer la actividad fotocatalítica de los soles se estudió la influencia de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  sobre el  $\text{TiO}_2$  en el proceso de reducción del azul de metileno (AM). En las figuras 4.14 y 4.15 se muestran las gráficas obtenidas como resultado del estudio fotocatalítico de los soles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. Asimismo, en la tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos para la pendiente de la recta de cada sistema que se corresponde con la constante de reacción. En ella es posible observar que la degradación de azul de metileno es prácticamente despreciable en ausencia de catalizador. Cuando se realiza, por ejemplo, en presencia de  $\text{TiO}_2$ , la constante puede aumentar desde 2 hasta 6 veces dependiendo de la longitud de onda que se utilice.

En la tabla 4.6 se muestran los valores calculados del rendimiento cuántico ( $\phi$ ) del proceso fotocatalítico. A partir de esta tabla es posible obtener información no solo acerca de los distintos sistemas, sino también de la influencia de la longitud de onda irradiada sobre los mismos. Observando el AM, su degradación es mayor a menores longitudes de onda, hecho que es fácilmente explicable debido a que la energía aplicada es mayor; sin embargo, cuando se estudia el sol de  $\text{TiO}_2$  el mayor rendimiento cuántico es observado cuando se aplica una longitud de onda de 312 nm.

Esto es debido a que la irradiación que se aplica con esta longitud de onda es más energética que con la de 365 nm, sin embargo, cuando se aplica una radiación de 254 nm el rendimiento cuántico es menor a pesar de que la energía sea mayor debido a que se está dando una mayor cantidad de procesos de recombinación electrón-hueco (e-h), que se favorecen al ser una radiación más energética. Cuando se comparan los soles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  con el de  $\text{TiO}_2$  sin dopar se obtienen mejores valores a longitudes de onda de 254 y 365 nm, especialmente cuando se usa la primera. A la vista de la figura 4.12 es posible asociar este comportamiento a la absorbancia del material. Los valores de reflectancia a las distintas longitudes de onda son 19, 85 y 76 % para 254, 312 y 365 nm, respectivamente, indicando que a menor valor de reflectancia, mayor absorbancia. Sin embargo, el rendimiento cuántico es ligeramente mayor cuando se usa una longitud de onda de 312 nm y menor comparado con el de  $\text{TiO}_2$ .

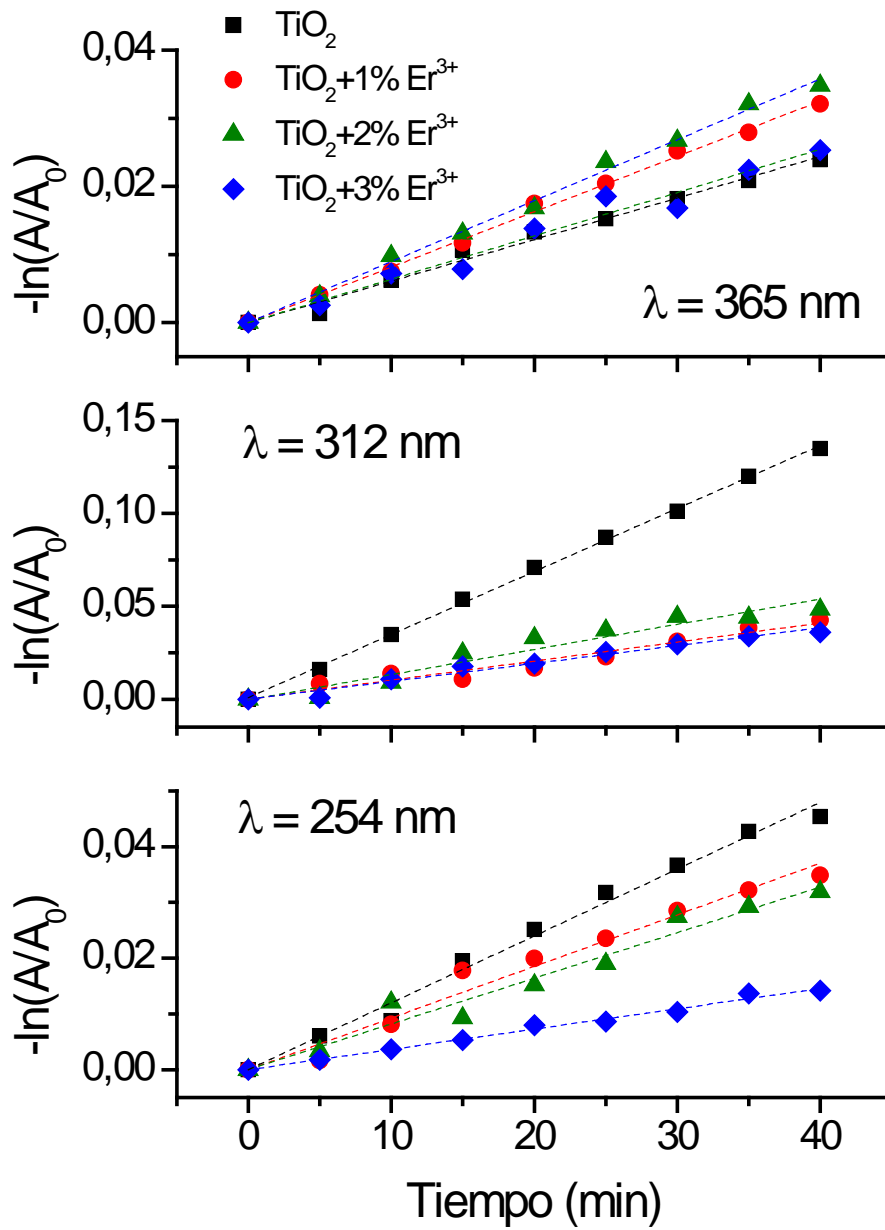


Figura 4.14. Estudio fotocatalítico de la oxidación de azul de metileno en los soles peptizados de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  bajo la aplicación de luz UV.

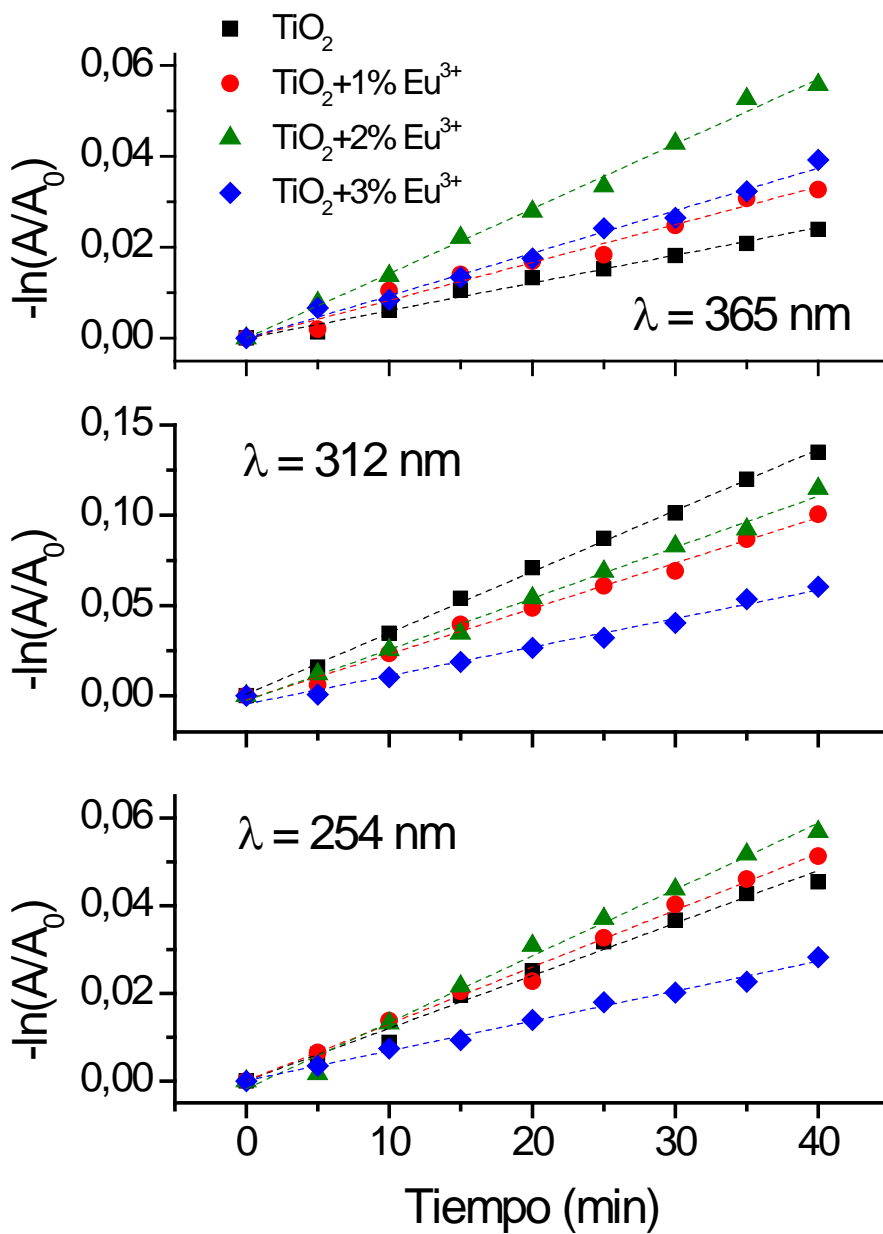


Figura 4.15. Estudio fotocatalítico de la oxidación de azul de metileno en los soles peptizados de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  bajo la aplicación de luz UV.

**Tabla 4.5. Constantes de reacción ( $k/\text{min}^{-1}$ ) obtenidas a partir del estudio de la oxidación de azul de metileno (AM) en los soles peptizados bajo la aplicación de luz UV.**

$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\lambda = 254$ nm	$\lambda = 312$ nm	$\lambda = 365$ nm
<b>AM</b>	0.0005	0.0006	0.0003
<b>50:1</b>	0.0012	0.0034	0.0006
<b>50:1 + 1% Er<sup>3+</sup></b>	0.0009	0.0010	0.0008
<b>50:1 + 2% Er<sup>3+</sup></b>	0.0008	0.0014	0.0009
<b>50:1 + 3% Er<sup>3+</sup></b>	0.0004	0.0009	0.0006
<b>50:1 + 1% Eu<sup>3+</sup></b>	0.0013	0.0025	0.0008
<b>50:1 + 2% Eu<sup>3+</sup></b>	0.0015	0.0028	0.0014
<b>50:1 + 3% Eu<sup>3+</sup></b>	0.0007	0.0016	0.0009

Las diferencias de rendimiento cuántico observadas en función de la longitud de onda pueden ser debidas a que al no haber ninguna transición del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\lambda = 312$  nm, la actividad se deba solamente a la titania y en ese caso, la absorbancia del  $\text{Eu}^{3+}$  disminuye la radiación que le llega al  $\text{TiO}_2$ . Esto a su vez implica que cuando la longitud de onda provoca una transición en los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en forma de transferencia de carga ( $\lambda = 254$  nm), la cual compensa la disminución de la actividad debida a la recombinación de los pares e-h, o entre niveles energéticos del ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda = 365$  nm), la fotocatalisis se ve favorecida. Por otra parte, la concentración de dopante también influye sobre los resultados fotocatalíticos, encontrando que la concentración óptima del sistema es de 2 mol % ( $2 > 1 > 3$  mol %). Esto puede ser debido a que en el caso del sol con 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$  las nanopartículas se encuentran formando agregados de 300 nm y, por tanto, la superficie accesible es mucho menor. Saif et al.<sup>65</sup> estudiaron la influencia de diferentes iones lantánidos sobre la actividad fotocatalítica de la titania. Para el uso de  $\text{Eu}^{3+}$  como dopante determinaron que la cantidad óptima es de 1.3 mol % aunque es necesario tener en cuenta que el producto obtenido de la síntesis fue sometido a un tratamiento térmico de 500 °C.

Comparando los soles de  $\text{Er}^{3+}$  con los de  $\text{Eu}^{3+}$  es posible observar que los rendimientos cuánticos de aquellos son inferiores, excepto en el caso de los dopados con 1 mol % a 365 nm donde el valor obtenido es el mismo. Cuando se comparan con el sol

de titania, tan solo cuando se usa una radiación de 365 nm la actividad fotocatalítica se ve favorecida por la presencia de  $\text{Er}^{3+}$ , aunque su variación es muy pequeña.

**Tabla 4.6. Rendimiento cuántico del proceso de oxidación de azul de metileno (AM) en los soles peptizados bajo la aplicación de luz UV.**

$\phi$ ( $\text{mol}\cdot\text{E}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 312 \text{ nm}$	$\lambda = 365 \text{ nm}$
<b>AM</b>	0.13	0.10	0.02
<b>50:1</b>	0.27	0.43	0.06
<b>50:1 + 1% <math>\text{Er}^{3+}</math></b>	0.21	0.14	0.08
<b>50:1 + 2% <math>\text{Er}^{3+}</math></b>	0.19	0.16	0.08
<b>50:1 + 3% <math>\text{Er}^{3+}</math></b>	0.09	0.12	0.06
<b>50:1 + 1% <math>\text{Eu}^{3+}</math></b>	0.31	0.33	0.08
<b>50:1 + 2% <math>\text{Eu}^{3+}</math></b>	0.34	0.37	0.13
<b>50:1 + 3% <math>\text{Eu}^{3+}</math></b>	0.17	0.20	0.09

Además, para cualquier longitud de onda, los valores obtenidos para las concentraciones de 1 y 2 mol % son muy similares, lo que indica que una mayor cantidad de dopante no mejora la actividad fotocatalítica. Esto ya se observa claramente en los resultados obtenidos para las muestras con 3 mol %, cuyo rendimiento cuántico es menor que en los casos anteriores y que puede estar asociado a que a concentraciones mayores de 1 mol % existen interacciones Er-Er que favorecen procesos de desexcitación no radiativa. Además, el  $\text{Er}^{3+}$  posee más niveles energéticos entre el estado excitado que se alcanza al irradiar con longitudes de onda UV y el fundamental,<sup>9</sup> por lo que la desexcitación por pérdidas de energía pequeñas se ve más favorecida que en el caso de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto está de acuerdo con los resultados encontrados en la bibliografía donde Liang et al.<sup>72</sup> estudiaron la influencia de la concentración de  $\text{Er}^{3+}$  en la actividad fotocatalítica de la titania. En este trabajo prepararon suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  y estudiaron el intervalo comprendido entre 0.5 y 2.0 % de  $\text{Er}^{3+}$  adsorbido sobre las partículas. Tras el estudio fotocatalítico determinaron que la cantidad óptima de  $\text{Er}^{3+}$  es de 1.5 mol %. Comparando los rendimientos cuánticos a distintas longitudes de onda se



observa que a menor longitud de onda, mayor rendimiento. Este comportamiento se asocia a la mayor energía irradiada cuando se usan longitudes de onda menores, ya que los valores de reflectancia son muy similares (45, 56 y 51 % para  $\lambda = 254, 312$  y  $365$  nm, respectivamente).

Por tanto, del estudio fotocatalítico de los soles, es posible concluir que:

- I. La degradación del AM en ausencia de fotocatalizador, es decir, por acción de la luz UV irradiada, es despreciable.
- II. A  $\lambda = 312$  nm la presencia de dopante no llega a inducir una actividad fotocatalítica significativa.
- III. Los soles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  presentan una mayor actividad fotocatalítica que los dopados con  $\text{Er}^{3+}$ .
- IV. En el caso de los soles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  se obtienen rendimientos cuánticos mayores a  $\lambda = 254$  y  $365$  nm ya que coinciden con transiciones enérgicas del catión lantánido.
- V. Para los soles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  solamente se observa un ligero aumento de la actividad fotocatalítica cuando se utiliza  $\lambda = 365$  nm.
- VI. La concentración de dopante afecta directamente a la actividad fotocatalítica, encontrándose que los valores más altos se obtienen cuando el sol de titanía es dopado con 2 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$  o 1 mol % de  $\text{Er}^{3+}$ .

#### 4.4. Fotoluminiscencia

La emisión fotoluminiscente de los soles fue evaluada con el fin de saber si los iones  $\text{Ln}^{3+}$  eran activos en los soles. En el caso de los soles dopados con  $\text{Er}^{3+}$ , la presencia de agua inhibe la emisión y, por tanto, los iones son inactivos. Sin embargo, en la figura 4.16 se muestran los espectros de emisión obtenidos para los soles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . Como se puede observar, el sol de  $\text{TiO}_2$  no presenta emisión alguna como es de esperar mientras que los soles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  sí, apreciándose las bandas principales debidas a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0-4$ ), lo que supone que la presencia de agua no da lugar a la inhibición de la señal de emisión. Por otra parte, a medida que aumenta la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$ , aumenta la intensidad de emisión, indicando que no se

producen procesos de desexcitación no radiativa provocados por el aumento de la concentración.

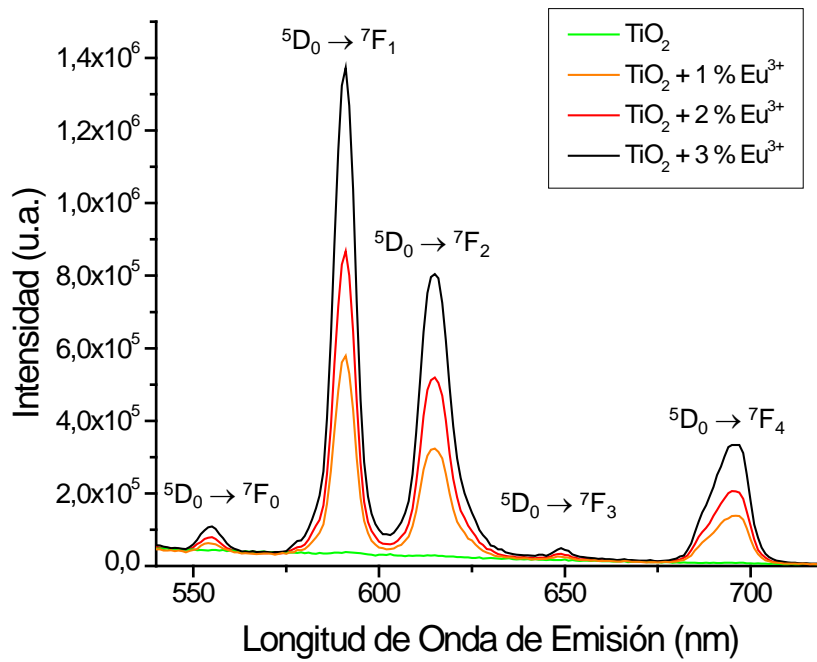


Figura 4.16. Espectros de emisión de los soles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y dopados con Eu<sup>3+</sup>.

# **Capítulo V**

## **Obtención y Caracterización de Xerogeles**

### **Nanoparticulados de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln} =$ **Eu, Er**)**



Tras el estudio del proceso de síntesis de los soles nanoparticulados de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ , siendo  $\text{Ln} = \text{Er}$  o  $\text{Eu}$ , y la posterior caracterización de los mismos, es requisito imprescindible de esta tesis el estudio del material sólido en ausencia del medio de síntesis (agua) para conocer sus propiedades, es decir, en forma de xerogel. Los xerogeles se obtuvieron mediante el secado de los soles en condiciones atmosféricas (a humedad relativa, presión y temperatura ambiente). Además, su caracterización estructural y óptica en función de la temperatura permitirá establecer las condiciones óptimas para la obtención de las mejores propiedades que en este caso se centrarán en incrementar la eficiencia fotoluminiscente. Para ello, los xerogeles se trataron térmicamente sin molienda previa, a excepción de los que han requerido un tratamiento térmico durante el proceso de caracterización como ha ocurrido en los casos del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) y termodifracimetría de rayos X (TDRX). Para el resto de las técnicas la molienda con mortero de ágata se realizó después del tratamiento térmico con el fin de pulverizar la muestra.

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los xerogeles en polvo mediante las técnicas de ATD-TG, espectroscopía IR, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , TDRX, micro-Raman, espectroscopía UV-Vis-IRC, fotoluminiscencia y microscopía electrónica de transmisión y análisis de energía dispersiva (MET-EDX).

## **5.1. Análisis Térmico**

La temperatura es uno de los parámetros más influyentes sobre los materiales preparados, además del tiempo durante el cual se aplica el tratamiento térmico. Por ello, en este apartado se recoge el estudio de la evolución de fases con la temperatura en modo dinámico y con tratamientos isotermales con una hora de duración.

### **5.1.1 ATD-TG, Espectroscopía Infrarroja y Superficie Específica**

En la figura 5.1 se muestran las curvas obtenidas para los xerogeles molidos de los soles de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Ln}^{3+}$ . En todos los casos se observan comportamientos muy similares, obteniendo en las curvas de TG una pérdida de peso total de aproximadamente un 27 %, que está asociada a la desorción de agua, isopropanol (p.e. =  $82.3 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>155</sup> procedente de la hidrólisis del isopropóxido de titanio (IV) y ácido acético (p.e.

= 117.9 °C)<sup>155</sup> procedente de la protonación de los grupos acetato de los precursores de los iones lantánidos. Estos compuestos se encuentran adsorbidos físicamente y químicamente sobre la superficie de las partículas, necesitando estos últimos una mayor energía térmica. Además, también se pueden dar reacciones de combustión de dichos compuestos orgánicos y de los grupos nitrato. Dicha pérdida termina a ~400 °C, aunque en el caso de los xerogeles dopados es posible detectar una ligera evolución (< 1 %) hasta temperaturas mayores (~550 °C).

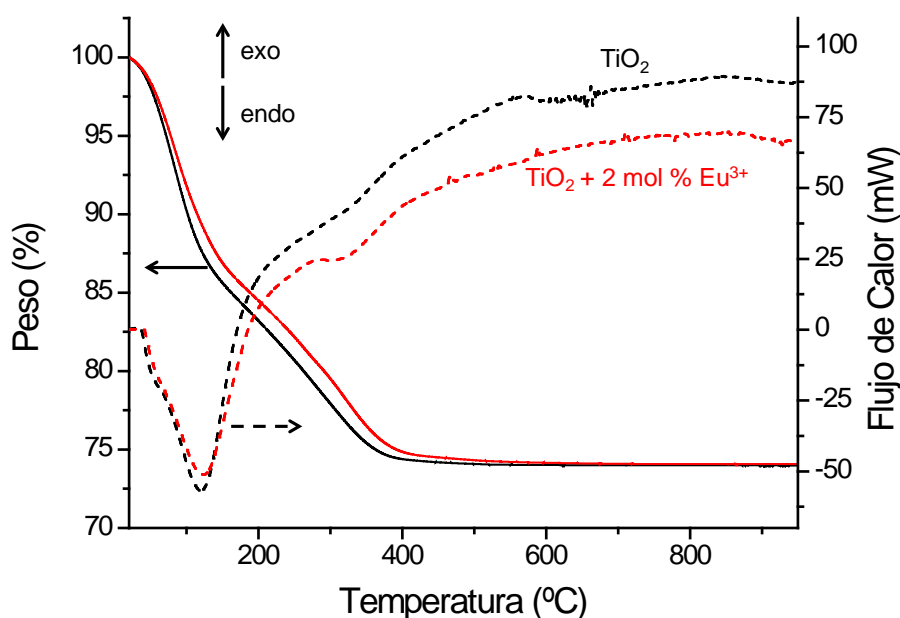


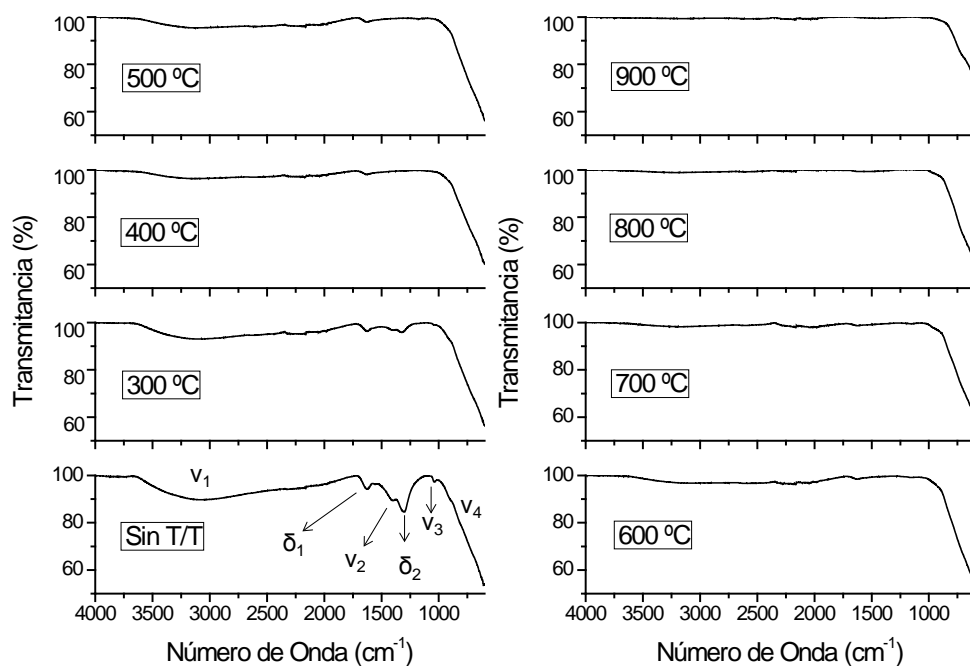
Figura 5.1. Curvas de ATD-TG de los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$ ).

De forma análoga, en la curva de ATD se observa un primer pico que aparece a una temperatura ligeramente mayor de 100 °C y se corresponde a un proceso endotérmico debido a la eliminación de agua y de compuestos volátiles fisiorbidos sobre las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ . A partir de 200 °C aparece un pico exotérmico muy ancho que se mantiene hasta la temperatura de 950 °C correspondiente a los procesos de crecimiento de cristal, sinterización y combustión de los compuestos orgánicos, los cuales

no pueden ser diferenciados dada la anchura del pico. Sin embargo, a  $\sim 300\text{-}325\text{ }^\circ\text{C}$  se observa (de forma más clara en los xerogeles dopados) un proceso endotérmico que podría deberse a la eliminación de agua, nitratos y compuestos orgánicos que están ocluidos en los microporos de las nanopartículas o quimisorbidos. Finalmente, la transición anatasa-rutilo no se observa debido a que ambas fases poseen una estructura tetragonal muy similar y la diferencia energética es relativamente pequeña ( $\Delta H_{971}^0 = -0.78 \pm 0.20\text{ kcal/mol}$ ,<sup>156</sup>  $\Delta H_{903}^0 = -0.1 \pm 0.05\text{ kcal/mol}$ <sup>45</sup>) por lo que el pico exotérmico que debería aparecer puede estar solapado con el pico ancho que aparece en el ATD.

Para complementar los resultados observados mediante ATD-TG, se utilizó la espectroscopía infrarroja (IR) en modo ATR ( $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) para observar la degradación de los compuestos orgánicos y los nitratos, así como la pérdida de agua con la temperatura. Es necesario tener en cuenta que los xerogeles fueron calcinados a las distintas temperaturas con una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un tiempo de residencia de 1 h; después de este tratamiento térmico fueron molidos con un mortero de ágata. En la figura 5.2a se muestran los espectros IR, en modo ATR, en función de la temperatura para los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  dopados con 3 mol %  $\text{Er}^{3+}$ . En el espectro obtenido del xerogel sin tratamiento térmico es posible identificar las bandas características de tensión de los grupos hidroxilo (muy ancha,  $\nu_1 = 3700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ), la de flexión del grupo hidroxilo del agua (media,  $\delta_1 = 1630\text{ cm}^{-1}$ ) la de tensión N-O del grupo nitrato (media,  $\nu_2 = 1410\text{ cm}^{-1}$ ), la de flexión del grupo hidroxilo del isopropanol (media,  $\delta_2 = 1307\text{ cm}^{-1}$ ), la de tensión del enlace C-O del isopropanol (débil,  $\nu_3 = 1040\text{ cm}^{-1}$ ) y la correspondiente a la tensión de los enlaces Ti-O (ancha e intensa,  $\nu_4 = 1000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>157,158</sup> Las bandas de tensión de los grupos C-H de los compuestos orgánicos no se llegan a ver debido a la gran cantidad de agua que retienen las muestras sin ningún tratamiento térmico, como así lo demuestra la anchura de la banda obtenida para la tensión del enlace O-H. Además, podría asociarse también a la presencia de ácido acético como subproducto de reacción, sin embargo, al no observarse la banda del grupo C=O es muy probable que debido a su alta volatilidad se haya eliminado durante el proceso de disolución del precursor (detectable por el sentido del olfato). Al aumentar la temperatura a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ya no se observa la banda de tensión del grupo C-O pero sí la de flexión del grupo hidroxilo del alcohol, indicando que a esta temperatura ya se ha eliminado en gran

medida el isopropanol que ha podido quedar retenido en el proceso de secado simplemente por adsorción (física y/o química) y es fácilmente eliminable.



**Figura 5.2a. Espectros infrarrojos (obtenidos en modo ATR) del xerogel  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.  $v_1 = \nu(\text{O-H})$ ,  $v_2 = \nu(\text{N-O})$ ,  $v_3 = \nu(\text{C-OH})$ ,  $v_4 = \nu(\text{Ti-O})$ ,  $\delta_1 = \delta(\text{-OH})$  y  $\delta_2 = \delta(\text{C-OH})$ .**

Esto mismo sucede para la banda de tensión del enlace N-O del grupo nitrato y no es hasta 400 °C donde ambas bandas dejan de observarse, indicando que a esta temperatura ya se han descompuesto y desorbido por completo los nitratos y el isopropanol, respectivamente. Además, esto está de acuerdo con las interpretaciones realizadas a partir del análisis de los resultados de ATD-TG, donde se observaba un proceso endotérmico (más marcado en el caso de los xerogeles dopados) que empieza a 300 °C y se asocia al proceso de desorción de los compuestos orgánicos volátiles ocluidos en los microporos de los xerogeles. Además, es necesario tener en cuenta que en el análisis por ATD-TG la muestra requiere un proceso de molienda previo mientras que los tratamientos térmicos aplicados durante una hora se realizan directamente sobre el xerogel, por lo cual es



posible observar una ligera variación de la temperatura ya que en el caso del xerogel molido es más fácil la eliminación de los diferentes compuestos, que en el caso de que se encuentre sin moler. Sin embargo, no es hasta 700 °C cuando las bandas asociadas a la tensión del grupo O-H desaparecen, debido a que la titania presenta terminaciones superficiales del tipo -OH que con la temperatura dan lugar a reacciones de deshidroxilación, es decir, formación de puentes de oxígeno entre dos átomos de titanio terminales con la correspondiente pérdida de agua. Por último, la banda de tensión del enlace Ti-O presenta un estrechamiento que se puede intuir al observarse un desplazamiento en el inicio de la banda a  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  hacia números de onda menores, hasta llegar a  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  en la muestra calcinada a 900 °C/1 h. Para observar más en detalle esta banda se realizaron espectros IR en modo transmisión, entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , de las muestras sin tratamiento térmico y calcinadas a 600 y 900 °C/1 h (figura 5.2b). En ellos se observa que el máximo de la banda aparece en todos los casos a  $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$  y, al igual que se indicó en los resultados obtenidos por ATR, el tratamiento térmico provoca un estrechamiento que es mayor al aumentar la temperatura.<sup>159</sup> Esto está asociado a que en la estructura de  $\text{TiO}_2$  existen varios tipos de enlace Ti-O que se diferencian por su entorno, como puede ser la compartición de los vértices o las caras de los octaedros  $\text{TiO}_6$ , o incluso si se trata de grupos Ti-OH terminales. Estos resultados son análogos para todos los xerogeles (dopados y sin dopar).

Finalmente, se midió la superficie específica ( $S_e$ ) de los xerogeles. En primer lugar se hizo una serie en función de la temperatura de calcinación (sin ningún tratamiento térmico a parte del correspondiente al proceso de desgasificación, 150 °C/1 h, y con tratamientos térmicos de 300, 400 y 500 °C/1 h) con el xerogel de  $\text{TiO}_2$  dopado con 2 mol %  $\text{Eu}^{3+}$ , ya que los dopados tienen un mayor contenido en compuestos orgánicos. Los resultados obtenidos fueron  $99 \pm 5$ ,  $155 \pm 8$ ,  $117 \pm 6$  y  $85 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$  para los xerogeles sin tratamiento térmico y los tratados a 300, 400 y 500 °C/1 h, respectivamente. El incremento de la  $S_e$  a 300 °C/1 h es fácil de explicar ya que es la temperatura a la cual se eliminan casi por completo (según los espectros IR obtenidos) los compuestos orgánicos; sin embargo, cabría esperar que a 400 °C/1 h se observase la misma tendencia pero no es así; de hecho se observa una disminución de la superficie específica. Esto es debido a que a pesar de que a esta temperatura se eliminan los compuestos orgánicos, al tener

nanopartículas los procesos de sinterización ocurren mucho más rápido que en partículas de mayor tamaño dada su mayor reactividad. Esto supone que en cuanto se eliminan por completo los compuestos orgánicos junto con los grupos nitrato de la síntesis, el material comienza a sinterizar (se forman cuellos entre las partículas). Además, es posible que a pesar de que continúe habiendo restos de compuestos orgánicos y nitratos a 300 °C/1 h, el proceso de desgasificación ayude a la eliminación de los mismos ya que se realiza en polvo. Es por todo esto que para el resto de los xerogeles la  $S_e$  se midió sobre las muestras calcinadas a 300 °C/1 h, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 5.1. Tal y como se observa, el xerogel de  $TiO_2$  es el

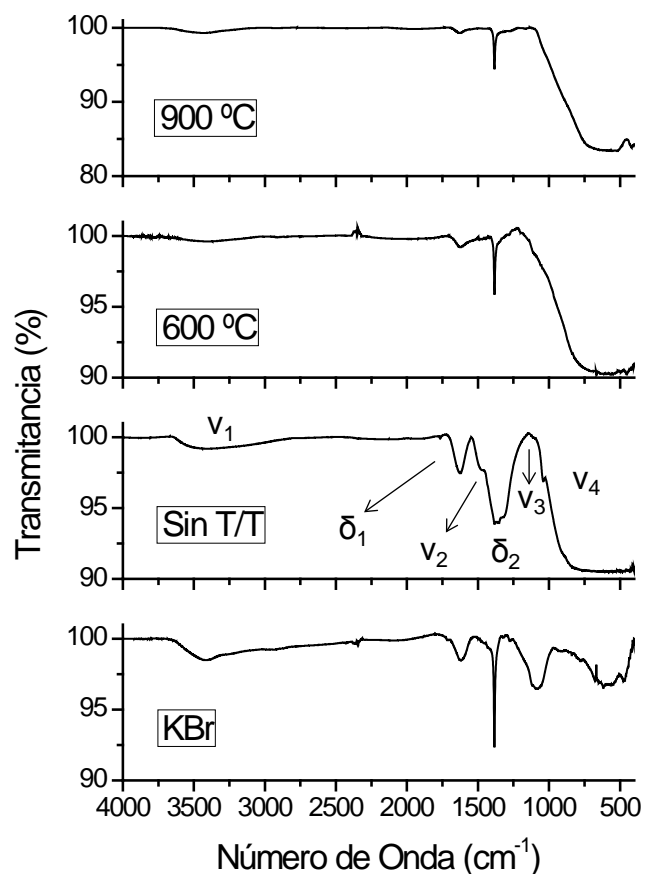


Figura 5.2b. Espectros infrarrojos (obtenidos en modo transmisión) del xerogel  $TiO_2 + 3 \text{ mol } \% Er^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.  $v_1 = \nu(O-H)$ ,  $v_2 = \nu(N-O)$ ,  $v_3 = \nu(C-OH)$ ,  $v_4 = \nu(Ti-O)$ ,  $\delta_1 = \delta(-OH)$  y  $\delta_2 = \delta(C-OH)$ .

que muestra una menor  $S_e$ . Comparando los xerogeles dopados, los de  $\text{Eu}^{3+}$  muestran valores de  $S_e$  ligeramente mayores que los de  $\text{Er}^{3+}$ . A pesar de que se observan estos dos hechos claramente, no es posible encontrar una explicación a priori y es necesario el uso de otras técnicas como DRX, cuyos resultados se discuten a continuación.

Tabla 5.1. Superficie específica ( $S_e$ ) de los xerogeles calcinados a 300 °C/1 h.

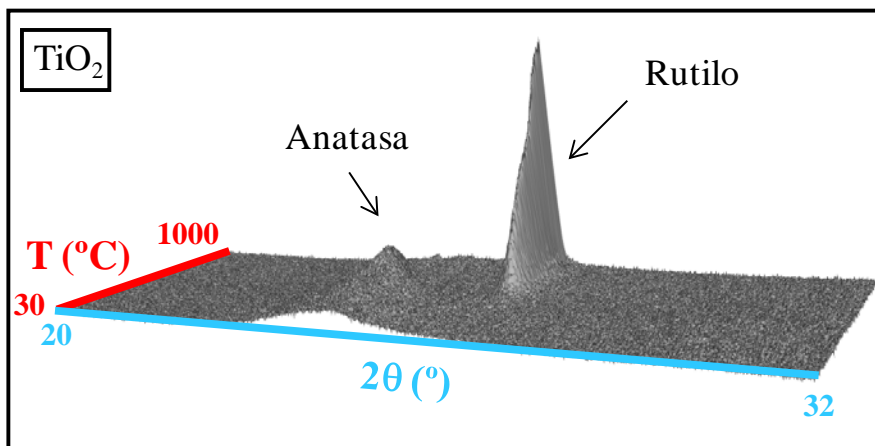
	$\text{TiO}_2$	1% $\text{Er}^{3+}$	2% $\text{Er}^{3+}$	3% $\text{Er}^{3+}$	1% $\text{Eu}^{3+}$	2% $\text{Eu}^{3+}$	3% $\text{Eu}^{3+}$
$S_e$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	105±5	112±6	131±7	133±7	124±6	155±8	153±8

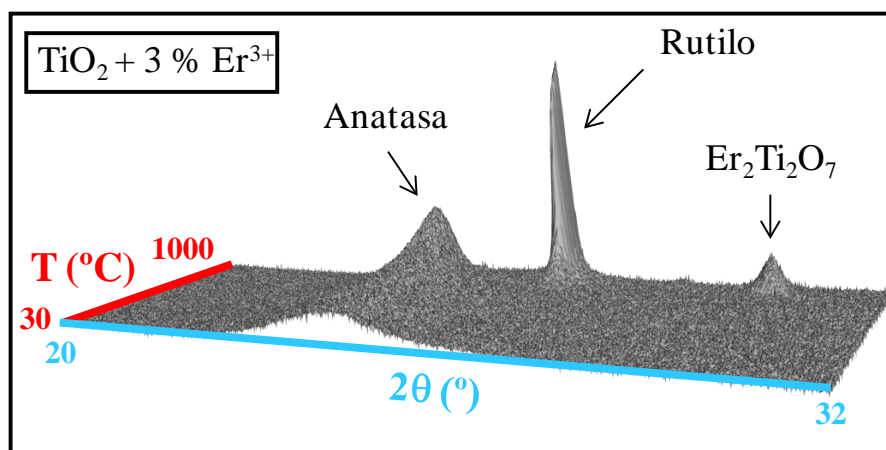
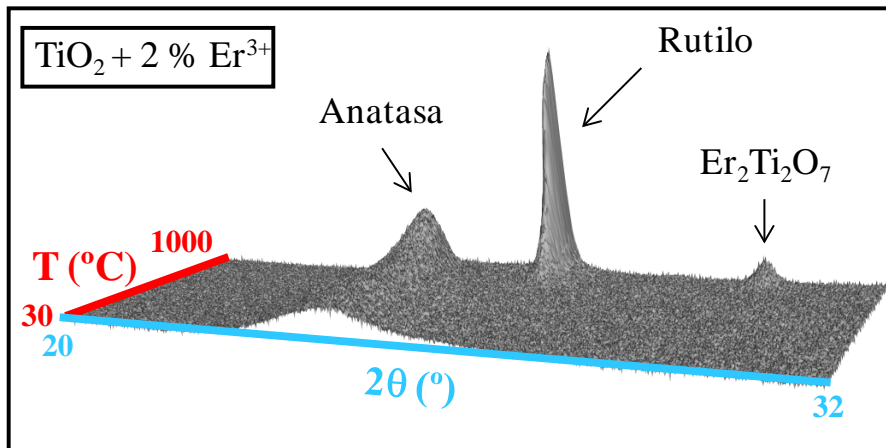
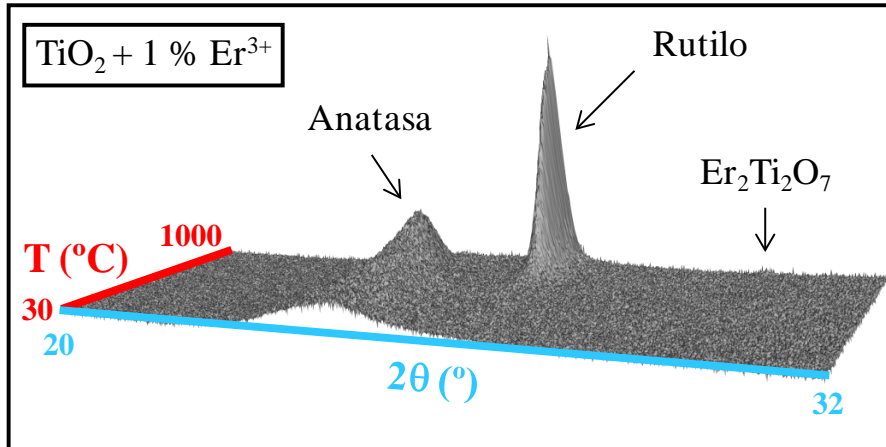
### 5.1.2 Termodiffractometría de Rayos X (TDRX)

Mediante termodiffractometría de rayos X se estudió la evolución de las fases cristalinas en continuo, es decir, sin más tiempo de residencia que el necesario para la obtención del difractograma. En la figura 5.3 se muestran los difractogramas obtenidos para los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$ ) mientras que en la figura 5.4 se muestran las proyecciones sobre el plano T-2 $\theta$ . En general, de todos ellos se pueden extraer las siguientes consideraciones:

- Se obtiene fase anatasa como producto de la síntesis, independientemente de la presencia y de la concentración de dopante. Los picos obtenidos son muy anchos, indicando que el tamaño cristalino es muy pequeño, ~5 nm (calculado a partir de la ecuación de Scherrer, ec. 3.2).
- Al aumentar la temperatura los nanocristales de anatasa crecen gradualmente, ya que se observa que el pico 101 (el más intenso) se va estrechando progresivamente y su intensidad es mayor.
- A cierta temperatura se produce la transición anatasa-rutilo (a-r) como así lo demuestra la aparición del pico 110 (el más intenso) del rutilo. Ambas fases coexisten hasta que se completa la transformación a-r a mayores temperaturas.

- d) A una misma temperatura los cristales de rutilo son de mayor tamaño que los de anatasa, ya que se observa que el pico 110 de rutilo es más estrecho e intenso que el 101 de anatasa. Además, el tamaño de los cristales de rutilo aumenta con la temperatura, como indica el aumento de la intensidad y el estrechamiento del pico 110.
- e) El dopado con iones lantánidos provoca la formación de  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , como se deduce de la observación de los picos 222 y 311 a temperaturas superiores a la transformación a-r. Estos compuestos con estructura de pirocloro se forma a partir de la fase rutilo como lo demuestra su aparición cuando la fase anatasa ya ha transformado completamente (aunque en el caso de los xerogeles dopados con 2 y 3 mol %  $\text{Eu}^{3+}$  todavía coexisten las fases anatasa y rutilo).





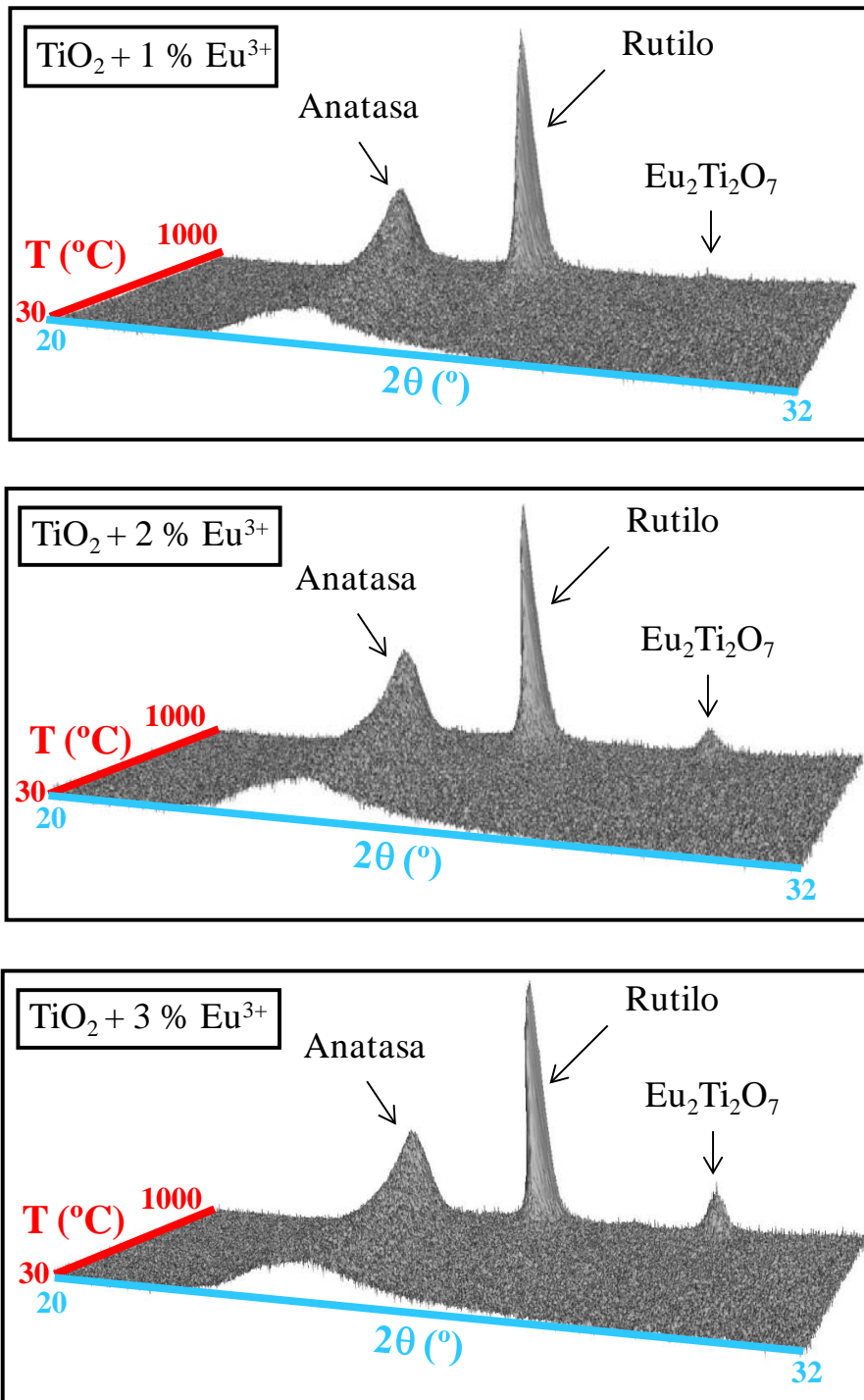
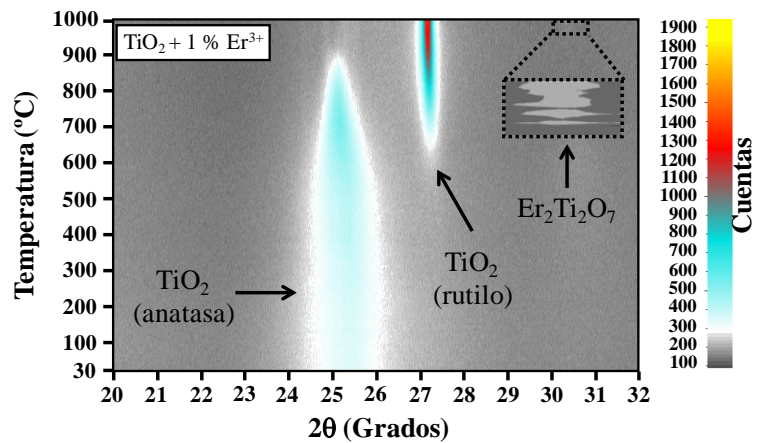
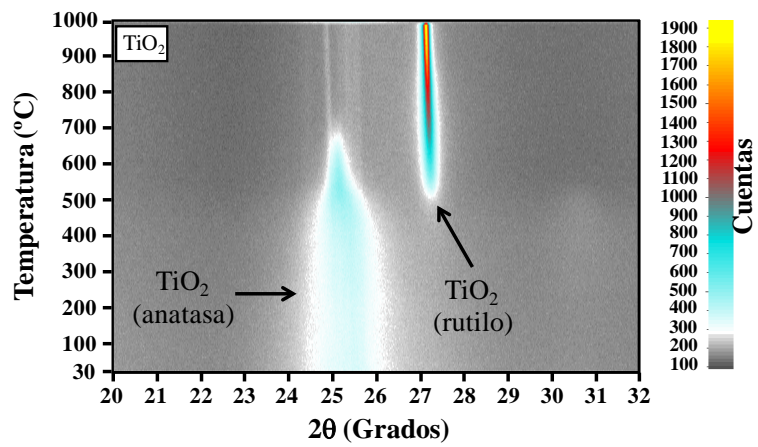
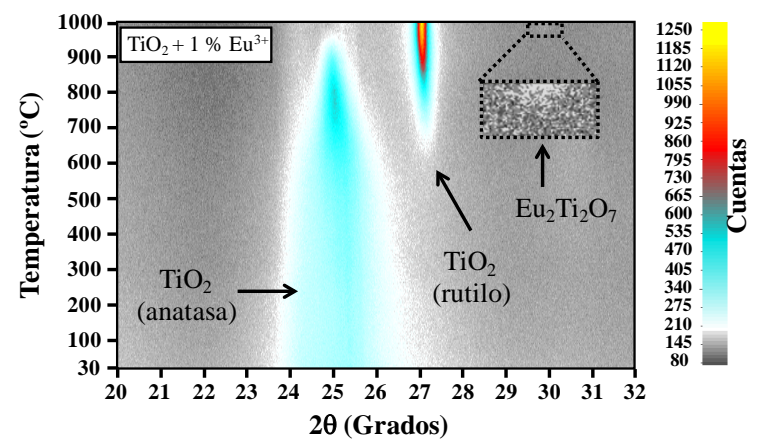
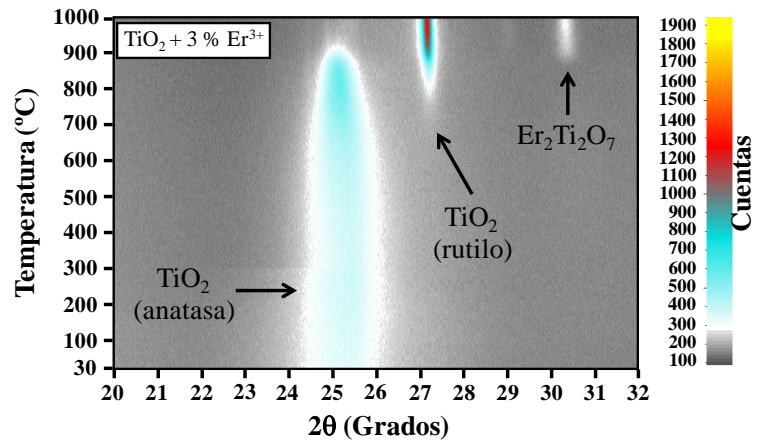
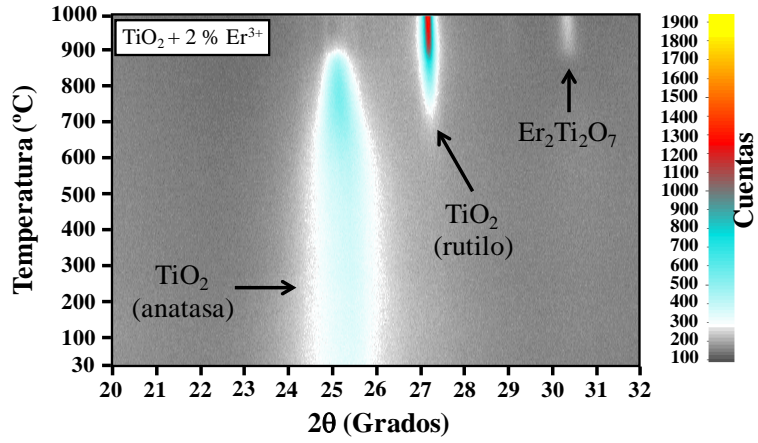


Figura 5.3. Difractogramas de los distintos xerogeles en función de la temperatura (entre 30 y 1000 °C).

A pesar de estas similitudes, se puede observar claramente en la figura 5.4 que existen detalles específicos acerca de la evolución térmica de los xerogeles que dependen del contenido del dopante ya que las diferencias entre el dopado con  $\text{Er}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$  son mínimas. Debido a que su comportamiento e influencia es muy similar, a continuación se analizan en detalle los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y, finalmente, se hará una comparativa de éstos con los dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ .







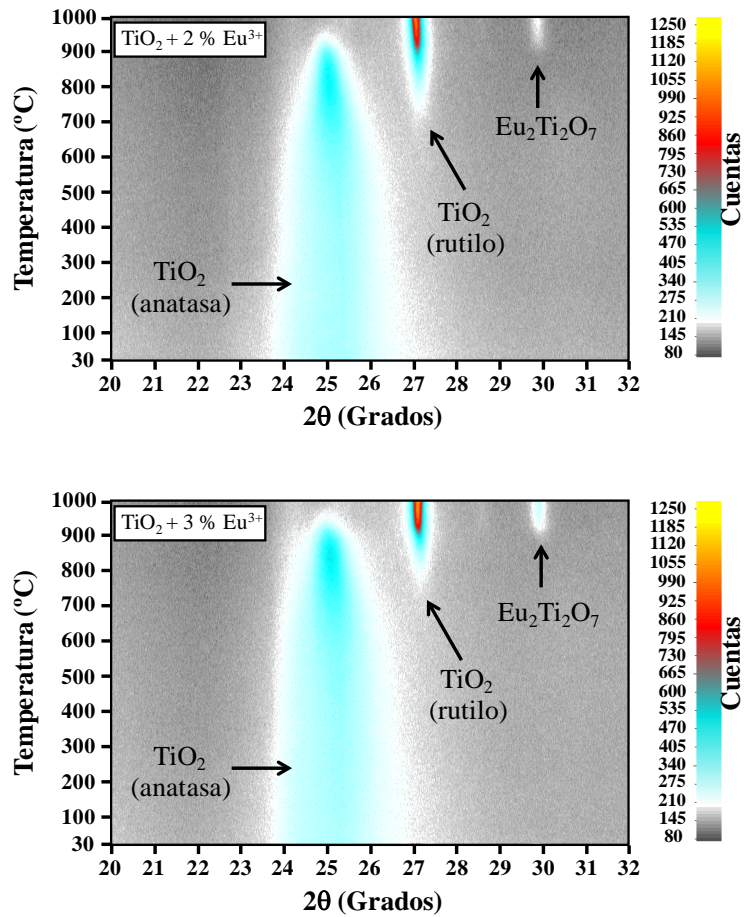


Figura 5.4. Proyecciones en el eje T-2θ de los difractogramas de la figura 5.3.

En primer lugar, se aprecia una menor disminución de la anchura de pico a medida que aumenta la temperatura cuando se adiciona  $\text{Er}^{3+}$ . Además, a mayor concentración, mayor es la inhibición de este fenómeno directamente relacionado con el crecimiento del cristal. En la figura 5.5 se muestra la evolución del tamaño cristalino de anatasa en función de la temperatura para los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{Er}^{3+}$ . Es posible observar que ambos muestran dos etapas de crecimiento distintas. La primera etapa está caracterizada por un crecimiento lento seguida de una transición gradual hacia la segunda etapa cuyo crecimiento cristalino es mucho más rápido. A pesar de que el crecimiento durante la primera etapa de ambos xerogeles es muy similar (la pendiente es

del orden de  $0.006 \pm 0.001 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ ), la transición entre ambas etapas ocurre a una temperatura  $\sim 1.6$  veces mayor en el caso del xerogel dopado (650 frente a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mientras que el crecimiento durante la segunda etapa es  $\sim 1.7$  veces más lento ( $0.144 \pm 0.003$  frente a  $0.245 \pm 0.004 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ ). En la figura 5.6 se muestra el análisis de la posición del pico 101 de anatasa. Es posible observar un desplazamiento del mismo hacia ángulos de difracción mayores a una temperatura de  $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  en el caso del xerogel

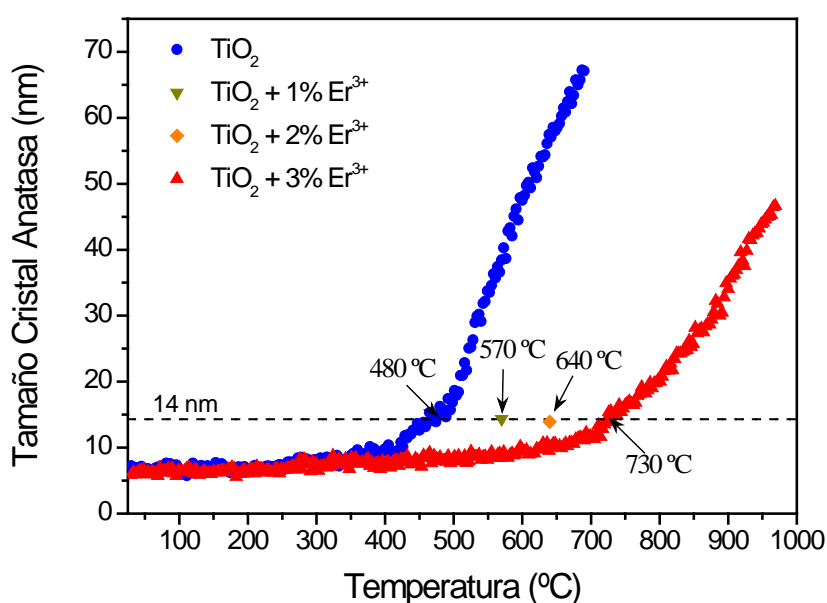


Figura 5.5. Tamaño de cristal de la fase anatasa en función de la temperatura para los xerogel de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub> dopados con Er<sup>3+</sup>.

dopado con Er<sup>3+</sup>, junto con una menor variación de la posición del pico con la temperatura (es decir, la pendiente es de  $-0.000416 \pm 0.000006 \text{ }^\circ\text{Å}/^\circ\text{C}$  para el xerogel dopado frente a  $-0.00067 \pm 0.00001 \text{ }^\circ\text{Å}/^\circ\text{C}$  para el xerogel de TiO<sub>2</sub>, donde el signo negativo indica la expansión de la red cristalina), de donde se deduce que por debajo de dicha temperatura los iones Er<sup>3+</sup> se encuentran en la superficie de los nanocristales, acorde con los resultados observados mediante las medidas de potencial zeta en función del pH (sección 4.1.2), mientras que a temperaturas mayores los iones Er<sup>3+</sup> difunden

dentro de la matriz de  $\text{TiO}_2$  formando soluciones sólidas con un menor coeficiente de expansión térmica. Desafortunadamente, no es posible diferenciar entre la formación de una solución sólida sustitucional o intersticial porque el análisis de un solo pico es insuficiente para separar los efectos de dos parámetros de la red, expansión térmica y desplazamientos debidos a la instrumentación. Sin embargo, un estudio independiente en un amplio conjunto de materiales dopados del tipo  $\text{X}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ( $\text{X} = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Dy, Tm, Er}$  e  $\text{Yb}$ ) ha demostrado que estas soluciones sólidas no presentan alteraciones en el parámetro de red “a” pero sí muestran un mayor parámetro “c”, y son, por tanto, del tipo intersticial de acuerdo con medidas de conductividad eléctrica.<sup>160</sup> Con los resultados observados es posible considerar que la formación de estas soluciones sólidas son directamente responsables del mayor retraso en el crecimiento de los nanocristales de anatasa con el dopado de  $\text{Er}^{3+}$ , el cual es atribuido a tensiones internas en

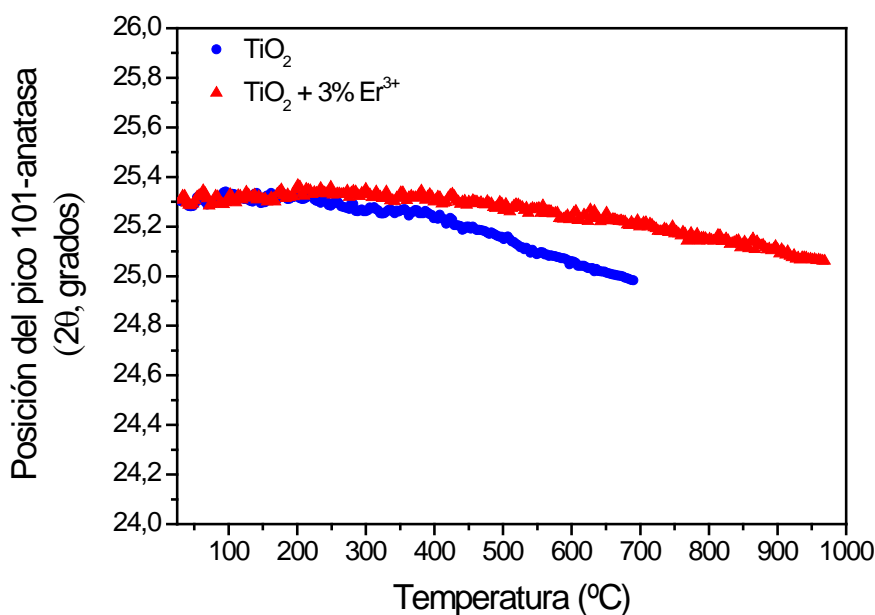


Figura 5.6. Valor de  $2\theta$  del pico 101 de la fase anatasa en función de la temperatura.

la red cristalina y a la obstrucción de la difusión de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  inducida por el mayor tamaño de los iones intersticiales  $\text{Er}^{3+}$ ,<sup>161</sup> junto con el efecto de resistencia del soluto sobre la migración del borde cristalino<sup>162</sup> inducido por la lenta difusión de los iones  $\text{Er}^{3+}$ , de mayor tamaño y peso. Las tensiones internas de la matriz, el bloqueo de la trayectoria de difusión, y la ralentizadora fuerza de resistencia a la difusión que aumenta con el aumento de la cantidad de átomos de soluto, explican por qué los nanocristales de anatasa crecen más lentamente cuando aumenta la concentración de  $\text{Er}^{3+}$ .

En el caso de los xerogeles con  $\text{Eu}^{3+}$ , la formación de la solución sólida se dará a temperaturas más altas ya que su tamaño, en comparación con el  $\text{Er}^{3+}$ , es ligeramente mayor y, por tanto, necesita la aplicación de una mayor energía para superar la barrera de difusión. Debido a que la diferencia de tamaño no es muy elevada, dicha temperatura estará comprendida entre 200 y 300 °C. Además, la introducción de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en la matriz de  $\text{TiO}_2$  provoca desplazamientos del ángulo de difracción mayores en comparación con los iones  $\text{Er}^{3+}$ ; así, por ejemplo, a 500 °C el desplazamiento del ángulo de difracción hacia valores menores en el caso del xerogel dopado con 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$  es de 0.29 ° mientras que para el dopado con 3 mol % de  $\text{Er}^{3+}$  es de 0.13 °, lo que además justificaría una mayor estabilidad de la fase anatasa en el caso de los xerogeles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  como se verá a continuación.

En segundo lugar, a mayor concentración de dopante, mayor es la estabilidad térmica de la fase anatasa. Muchos son los parámetros que influyen en la transición anatasa-rutilo al utilizar dopantes catiónicos entre los que cabe destacar el radio iónico y el estado de oxidación.<sup>163</sup> Además, la influencia de estos parámetros es diferente en el caso de soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. En las primeras se ha observado que, en general, cationes de tamaño pequeño y valencia menor que cuatro aceleran la transformación anatasa-rutilo, mientras que los de mayor tamaño y valencia  $>4$  la retrasan.<sup>46,164,165</sup> Esto es debido a la condición de electroneutralidad, ya que para compensar las diferencias de carga es necesaria la generación de vacantes de oxígeno o la formación de iones intersticiales de titanio con una valencia igual o menor.<sup>166,167</sup> En el caso de las segundas, la inserción de cationes da lugar a una restricción en la contracción de la red de anatasa en la dirección “c” hasta la transformación anatasa-rutilo,<sup>151</sup> sin ningún efecto

aparente sobre la electroneutralidad. En este caso, se han encontrado estudios donde se observa la estabilización<sup>168,169</sup> de la fase anatasa pero no la desestabilización de la misma. A la vista de los resultados de TDRX, las temperaturas de transición anatasa-rutilo son 480 °C para el xerogel de TiO<sub>2</sub> sin dopar; 570, 640 y 730 °C para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol % de Er<sup>3+</sup>, respectivamente; y 635, 690 y 765 °C para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol % de Eu<sup>3+</sup>, respectivamente. Dicha transformación de fase se completa a una temperatura de 690 °C para el xerogel de TiO<sub>2</sub> sin dopar; 925, 940 y 960 °C para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol % de Er<sup>3+</sup>, respectivamente; y 955, 970, 980 °C para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol % de Eu<sup>3+</sup>, respectivamente. En la figura 5.7 se muestra la relación entre el área del pico 110 de rutilo con respecto al área del pico 101 de anatasa una vez iniciada la transformación anatasa-rutilo para los xerogeles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub> + 3 mol% Er<sup>3+</sup>. En ella se observa que, inicialmente, durante los primeros ~170-180 °C, la transformación ocurre de manera más rápida en ausencia de dopante (Er<sup>3+</sup>) a pesar de que se produce a menores temperaturas. Esto parece confirmarse (cualitativamente y con cautela) cuando se calcula la concentración de anatasa en la muestra considerando que se han tomado los difractogramas a temperatura ambiente,<sup>170</sup> ya que es necesario tener en cuenta diferentes parámetros cristalográficos (como el factor Debye-Waller, factores estructurales, parámetros de red o la difusión de los iones dopantes) que se ven afectados por la temperatura. Como se muestra en la figura 5.5, el desplazamiento de la temperatura a la cual se produce la transición anatasa-rutilo hacia valores mayores a medida que aumenta la concentración de dopante (Er<sup>3+</sup> en este caso) es atribuido a que el crecimiento cristalino es menor y hace necesario aplicar temperaturas mayores para alcanzar el tamaño crítico de anatasa para que se produzca la transformación, el cual es de ~14 nm de acuerdo con los estudios termodinámicos realizados por Zhang y Banfield.<sup>47</sup> Por debajo de dicho valor, la fase anatasa es termodinámicamente más estable; sin embargo, alcanzado este tamaño, la fase rutilo es la que presenta una mayor estabilidad termodinámica. La menor cinética de la transformación anatasa-rutilo y la estabilización de la fase anatasa hasta temperaturas mayores está asociada también a la inhibición del crecimiento cristalino, y también a que la formación de soluciones sólidas intersticiales consume vacantes de oxígeno para asegurar la electroneutralidad del cristal, las cuales favorecen la transición anatasa-rutilo.<sup>46</sup> Es necesario tener en cuenta que ha sido demostrado que esta transformación

polimórfica implica un movimiento cooperativo de los átomos de Ti y O por un proceso de cizalla donde el pseudo empaquetamiento compacto de los planos de oxígeno {112} de la fase anatasa son retenidos como el pseudo empaquetamiento compacto de los planos de oxígeno {110} de la fase rutilo.<sup>171</sup>

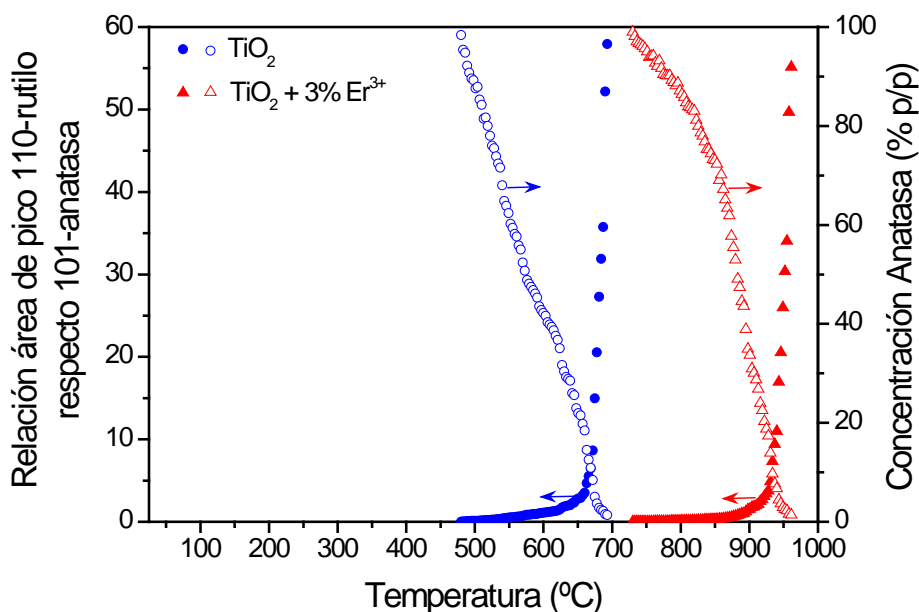


Figura 5.7. Relación entre el área del pico 110 de rutilo con respecto al área del pico 101 de anatasa.

En tercer y último lugar, al aumentar la concentración de dopante, es más abundante la fase Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y, además, se forma a menores temperaturas: 960, 885 y 880 °C para los xerogeles de TiO<sub>2</sub> dopados con 1, 2 y 3 mol % de Er<sup>3+</sup>, respectivamente; y 980, 920 ,895 °C para los xerogeles de TiO<sub>2</sub> dopados con 1, 2 y 3 mol % de Eu<sup>3+</sup>, respectivamente. Ambas observaciones son razonables considerando que los iones solutos Ln<sup>3+</sup> se encuentran dentro de la estructura de rutilo y son de hecho las especies limitantes para la formación de la fase Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, y que la longitud total de difusión de los iones Ln<sup>3+</sup> en la matriz disminuye al aumentar su contenido en solución sólida.

Los análisis de TDRX permiten explicar los resultados obtenidos de  $S_e$  donde se observaba que el xerogel de  $\text{TiO}_2$  era el que menor valor de  $S_e$  tenía y que los xerogeles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  mostraban una mayor  $S_e$  que los dopados con  $\text{Er}^{3+}$ . Sabiendo que ambos dopantes retrasan el crecimiento del cristal, a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  el xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar presenta un mayor tamaño de cristal de anatasa que los dopados. Como se ha comentado anteriormente, la transición anatasa-rutilo depende del tamaño de cristal y, por tanto, del crecimiento de los cristales de anatasa. Gouma y Mills<sup>172</sup> propusieron tres mecanismos diferentes para explicar la formación de los cristales de rutilo: 1) la sinterización de partículas de anatasa que posteriormente darán lugar a una sola partícula de rutilo de mayor tamaño, 2) la transformación de partículas de anatasa en rutilo que posteriormente sinterizan para dar lugar a la formación de una partícula de rutilo de mayor tamaño, y 3) la transformación de una partícula de anatasa en rutilo, que posteriormente sinteriza con una de anatasa dando lugar finalmente a la formación de una partícula de rutilo de mayor tamaño. Es necesario tener en cuenta que la sinterización ocurre tras la orientación previa de las partículas (cristalográficamente favorable) para que ocurra dicho proceso.<sup>172</sup> A la vista de los resultados, es probable que inicialmente se estén produciendo procesos locales de sinterización a través del mecanismo de tipo 1), en el que las nanopartículas primarias ( $\sim 5\text{ nm}$ ) dan lugar a partículas de mayor tamaño. Tal vez, la presencia de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  en la superficie dificulta la adquisición de orientaciones cristalográficas favorables para la reacción entre partículas y, por ello, su crecimiento es mucho más lento, observándose así una clara diferencia entre la  $S_e$  de los xerogeles dopados y la del xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar. Este razonamiento explica, además, por qué los xerogeles dopados con 1 mol % presentan una menor  $S_e$  que los de 2 y 3 mol %, que son muy similares entre sí. Al haber menos contenido de dopante en la superficie, existen dos parámetros que influyen sobre el crecimiento de la partícula: uno que depende de la orientación del cristal y otro que depende de la difusión de los iones dentro de la red. Al haber una menor concentración de iones  $\text{Ln}^{3+}$ , ambos procesos son más fáciles de darse y, por tanto, la superficie de contacto será mayor que en el caso de los xerogeles con mayores contenidos de dopante, dándose así una sinterización a menores temperaturas. Por tanto, se producirá un mayor crecimiento cristalino que hará que la transformación anatasa-rutilo ocurra antes de acuerdo con los resultados observados por TDRX. La diferencia entre los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  se explica según lo comentado anteriormente: los

iones  $\text{Eu}^{3+}$  estabilizan más la fase anatasa que los iones  $\text{Er}^{3+}$  debido a que el tamaño del ion  $\text{Eu}^{3+}$  es mayor que el de  $\text{Er}^{3+}$  y, por tanto, la obtención de orientaciones cristalográficas favorables para la sinterización es más difícil así como el aumento del tamaño cristalino.

### 5.1.3 Espectroscopía Micro-Raman

Debido a que también se han realizado tratamientos térmicos con un tiempo de estabilización de 1 h, es necesario tener conocimiento de la estructura en esas condiciones a pesar de haber realizado los estudios de DRX en modo dinámico. Para ello, se ha utilizado la técnica de espectroscopía micro-Raman que, en este caso, es más sensible para la detección de fases que la de difracción de rayos X. Los modos de vibración activos en Raman de las diferentes fases de  $\text{TiO}_2$  más comunes son (se subrayan las más intensas):<sup>173,174</sup>

- Anatasa<sup>173</sup>: 144 ( $E_{g(1)}$ ), 197 ( $E_{g(2)}$ ), 397 ( $B_{1g}$ ), 513 ( $A_{1g}$ ), 519 ( $B_{1g}$ ) y 639 ( $E_{g(3)}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de 513 y 519  $\text{cm}^{-1}$  solo se resuelven a baja temperatura (73 K).
- Rutilo<sup>173</sup>: 143 ( $B_{1g}$ ), 235, 449 ( $E_g$ ), 610 ( $A_{1g}$ ) y 826 ( $B_{2g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .
- Brookita<sup>174</sup>: 128 ( $A_g$ ), 153 ( $A_g$ ), 247 ( $A_g$ ), 322 ( $B_{1g}$ ) y 636 ( $A_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

En las figuras 5.8-5.10 se muestran los resultados obtenidos para los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar,  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  y  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  calcinados a distintas temperaturas, respectivamente. En general, se puede observar en todas las series lo siguiente:

- Como producto de síntesis se obtienen nanopartículas de anatasa como fase mayoritaria con unas frecuencias desplazadas hacia frecuencias significativamente mayores en el caso de los modos  $E_{g(1)}$  (156  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $B_{1g}$  (410  $\text{cm}^{-1}$ ), muy similar en el caso del modo  $A_g$  (515  $\text{cm}^{-1}$ ) y menor para el modo  $E_{g(3)}$  (630  $\text{cm}^{-1}$ ). Estos cambios en las frecuencias de los modos de vibración, así como la mayor anchura de los mismos, son debidos a la relajación de las reglas de selección de efecto Raman de primer orden, asociado al confinamiento de los fonones en el tamaño muy reducido de los cristales de  $\text{TiO}_2$  (en torno a 5 nm)<sup>175</sup>. El signo de la variación de las



frecuencias respecto al compuesto en volumen viene determinado por la forma de la relación de dispersión de los distintos modos de vibración.<sup>175</sup>

- b) También se detectan bandas correspondientes a la fase brookita que aparecen a 252 y 322  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. Las bandas que aparecen a 150 y 639  $\text{cm}^{-1}$  se solapan con las de la fase anatasa.
- c) Al aumentar la temperatura, la anchura a la semialtura de la banda a  $\sim 156$   $\text{cm}^{-1}$  ( $E_{g(1)}$ ) de la fase anatasa disminuye.
- d) Al aumentar la temperatura, el máximo de la banda a  $\sim 156$   $\text{cm}^{-1}$  ( $E_{g(1)}$ ) de la fase anatasa se desplaza hacia desplazamientos Raman menores, alcanzando el valor de volumen ( $\sim 144$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- e) La transición anatasa-rutilo se observa a temperaturas mayores en los xerogeles dopados.

Aparte de estas observaciones generales, es necesario analizar más en detalle alguna de ellas ya que la presencia de dopante, como se ha visto en el apartado anterior en la discusión de los resultados obtenidos por TDRX, influye directamente sobre la estabilidad térmica y la cristalinidad de las nanopartículas de anatasa.

La primera de las diferencias observadas es el desplazamiento de la banda  $E_{g(1)}$  de la anatasa. La posición de la banda y la anchura a la semialtura varían de forma inversamente proporcional al tamaño de partícula, es decir, a menor tamaño, mayores son el desplazamiento Raman y la anchura de la banda.<sup>174,176</sup> En el caso de los xerogeles sin ningún tratamiento térmico, el máximo de la banda se encuentra a 155  $\text{cm}^{-1}$  para el xerogel de titania sin dopar, a  $\sim 156$   $\text{cm}^{-1}$  para los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y a  $\sim 157$   $\text{cm}^{-1}$  para los xerogeles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto indica que, a pesar de que el tamaño es muy similar, es mayor para el xerogel de  $\text{TiO}_2$ , seguido de los dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y posteriormente de los de  $\text{Eu}^{3+}$ , lo que está de acuerdo con los resultados observados por TDRX. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico aplicado, el máximo se desplaza en  $\sim 7$   $\text{cm}^{-1}$  en el caso de los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y  $\text{TiO}_2$  dopada con  $\text{Er}^{3+}$ , y de  $\sim 5$   $\text{cm}^{-1}$  en el caso de los dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . Este desplazamiento sí que es significativo y, junto con la reducción de la anchura a la semialtura de la banda, está indicando un aumento de la cristalinidad del material. Por

otra parte, dicho desplazamiento es menor en el caso de los xerogeles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ , por lo que al comparar ambos dopantes el bloqueo del crecimiento del tamaño de cristal, es más efectivo en ese caso, al igual que se ha observado por TDRX. Una de las principales diferencias entre el de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y los dopados es la evolución de dicho desplazamiento ya que, en el primero, la banda llega hasta valores de  $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$  a la temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , previa a la conversión total de la fase anatasa en rutilo ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ); sin embargo, en el segundo caso la banda llega a alcanzar valores de  $146 \text{ cm}^{-1}$  de una forma más gradual, ya que este desplazamiento se observa en todos los casos a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (siendo  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  la temperatura a la cual toda la anatasa se ha transformado en rutilo), independientemente del dopante y de la cantidad utilizada.

La segunda diferencia es la transición anatasa-rutilo. En el caso del xerogel de  $\text{TiO}_2$ , la primera banda de rutilo observada con claridad,  $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$ , es a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , la cual también se va desplazando gradualmente al aumentar la temperatura hasta  $446 \text{ cm}^{-1}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que el tamaño está aumentando; además, la transformación se completa a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en el caso de los xerogeles dopados, la transición ocurre a temperaturas más altas,  $500, 600$  y  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  para los xerogeles dopados con  $1, 2$  y  $3 \text{ mol } \%$  de  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente; y  $600, 700$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  para los dopados con  $1, 2$  y  $3 \text{ mol } \%$  de  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente; pero no se aprecia un desplazamiento de la banda en el rango de temperaturas estudiado. Además, en todos los casos, la transformación completa se da a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . En este caso, al igual que se observó por TDRX, la presencia de dopante retrasa la transición anatasa-rutilo y es más efectivo cuando se usa  $\text{Eu}^{3+}$  como dopante que  $\text{Er}^{3+}$ . Esto está de acuerdo también con la mayor inhibición del crecimiento del tamaño de cristal observado por el desplazamiento de la banda en micro-Raman y por la disminución de la anchura a la semialtura del pico 101 de la fase anatasa observado en TDRX.

En tercer lugar, la formación de la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  solo se puede confirmar en el caso de los xerogeles dopados con  $3 \text{ mol } \%$  de  $\text{Ln}^{3+}$  y calcinados a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , ya que las bandas que presenta esta fase son muy débiles en comparación con las de  $\text{TiO}_2$ .<sup>59</sup> En ambos casos, es decir, en los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $3 \text{ mol } \%$  de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $3 \text{ mol } \%$  de  $\text{Er}^{3+}$ , se puede apreciar una banda muy débil a  $\sim 515$  y  $\sim 522 \text{ cm}^{-1}$  (entre las dos bandas más intensas de rutilo), respectivamente.

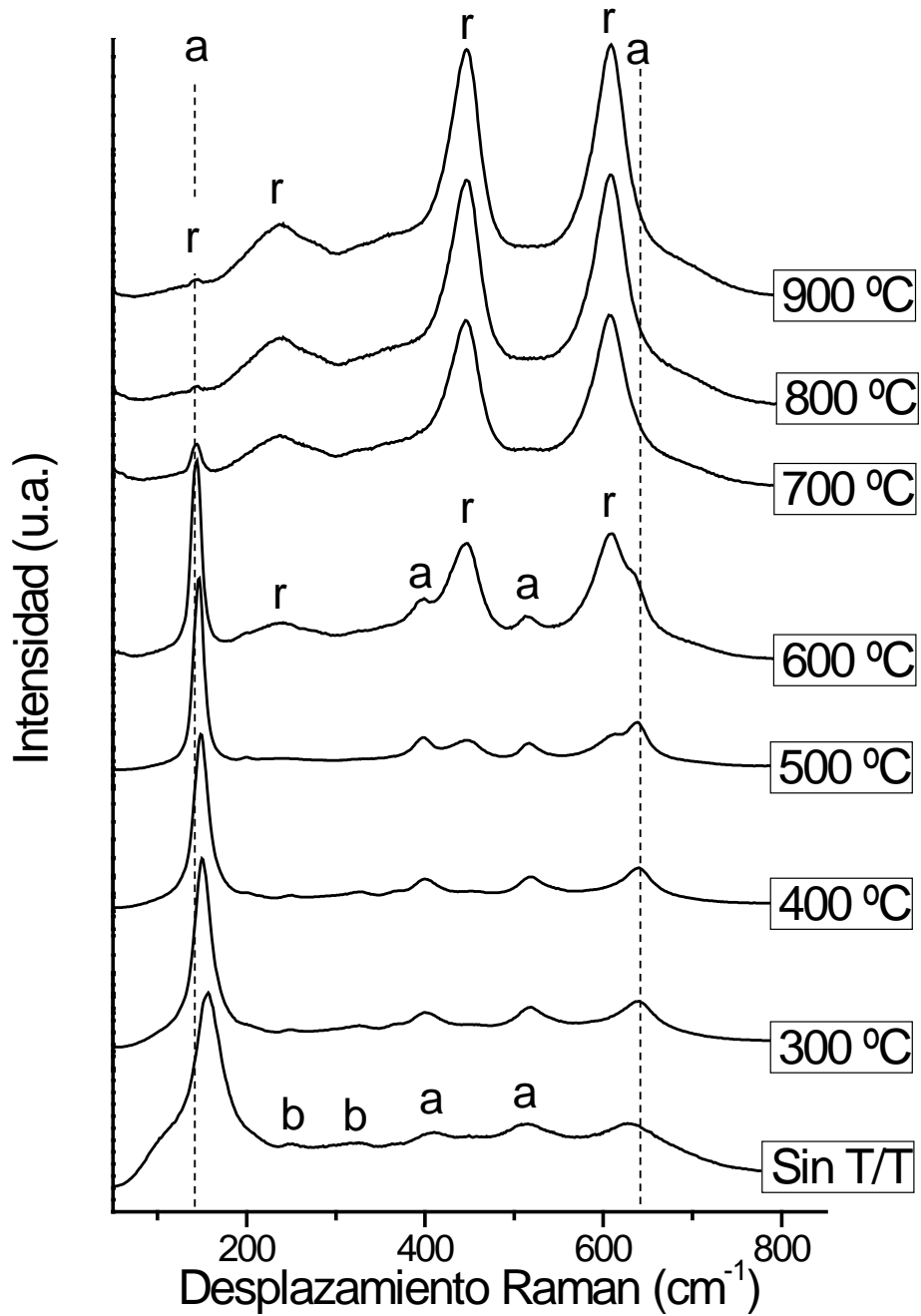


Figura 5.8. Espectros micro-Raman de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>

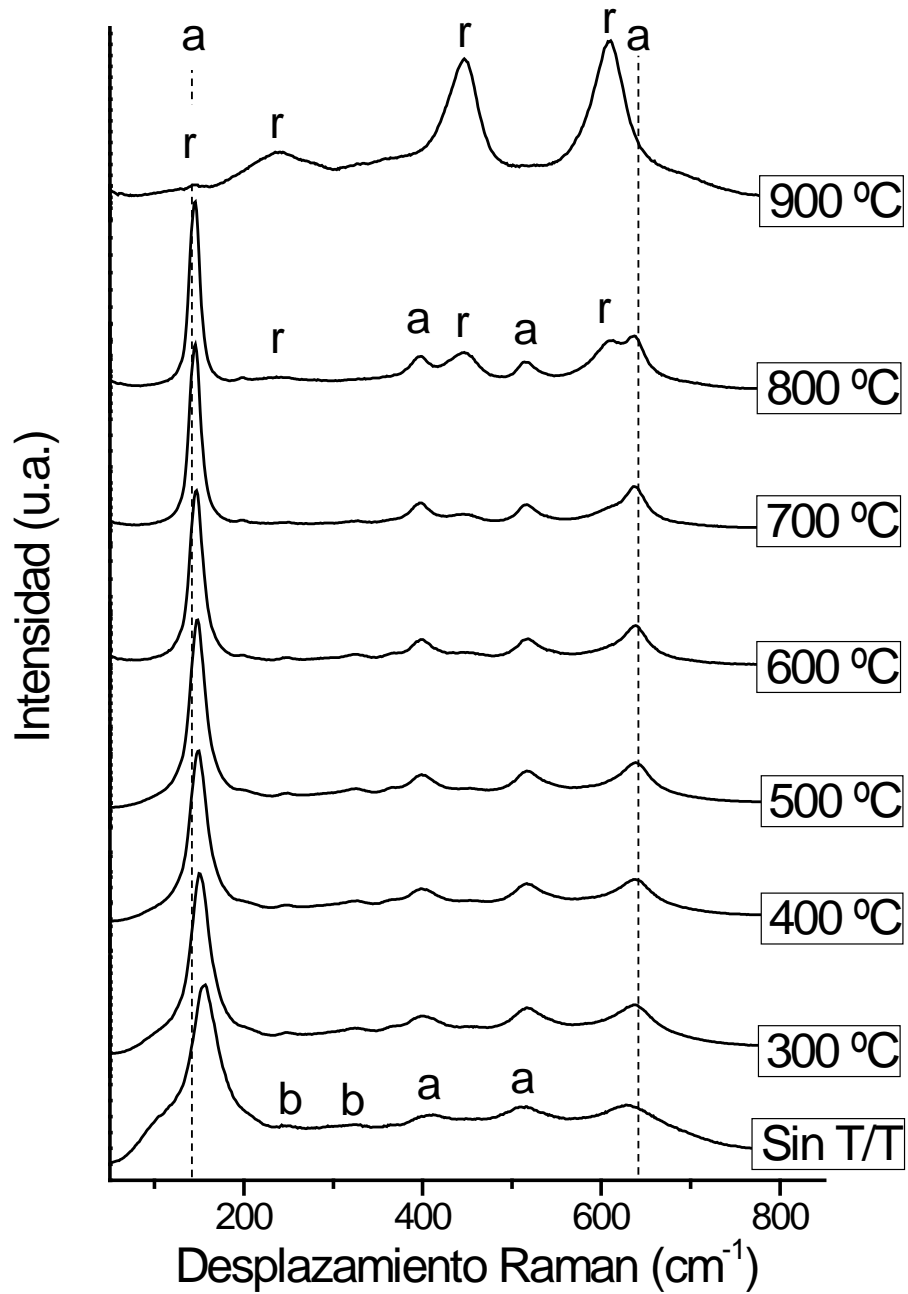


Figura 5.9a. Espectros micro-Raman de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 1 mol % Er<sup>3+</sup> en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>

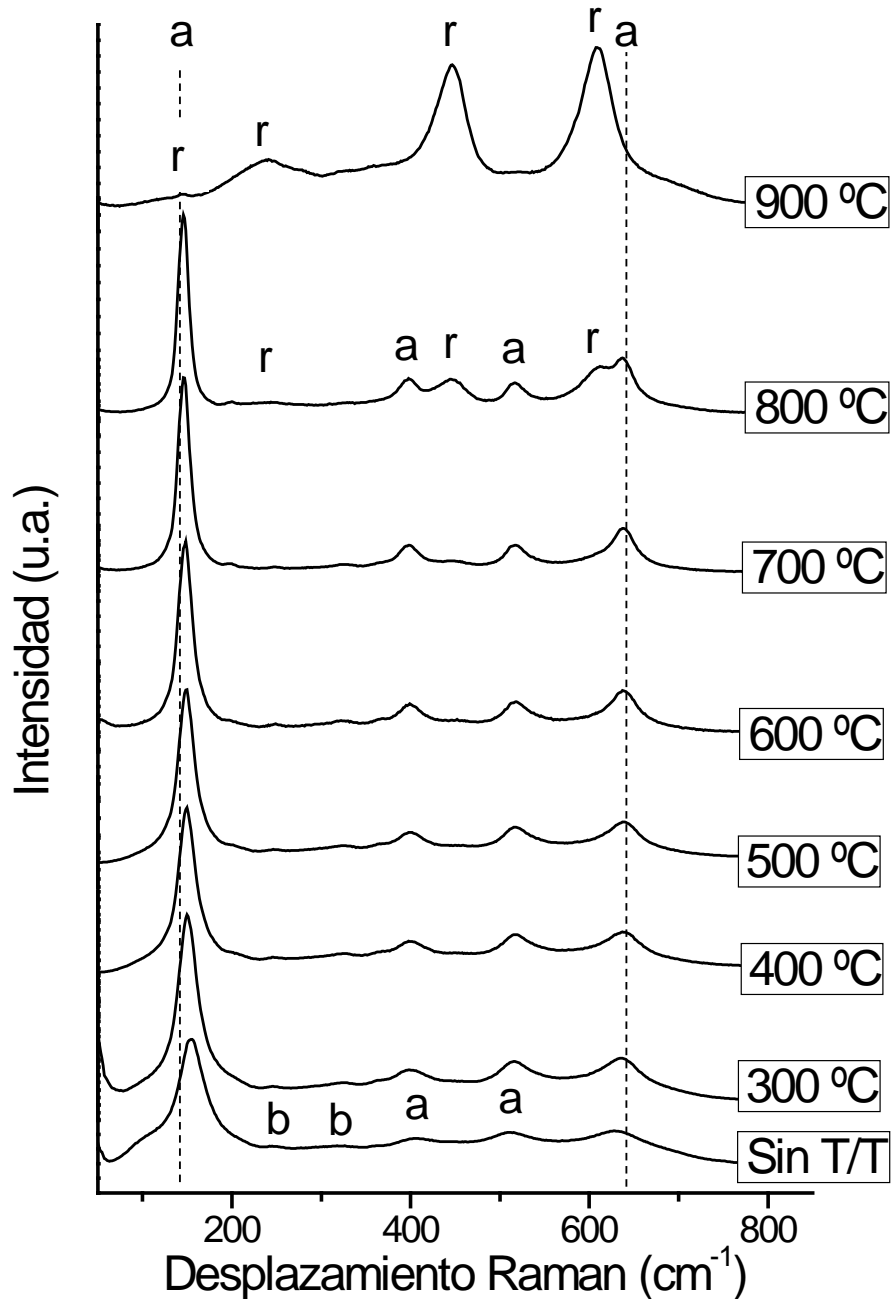


Figura 5.9b. Espectros micro-Raman de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 2 mol % Er<sup>3+</sup> en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>

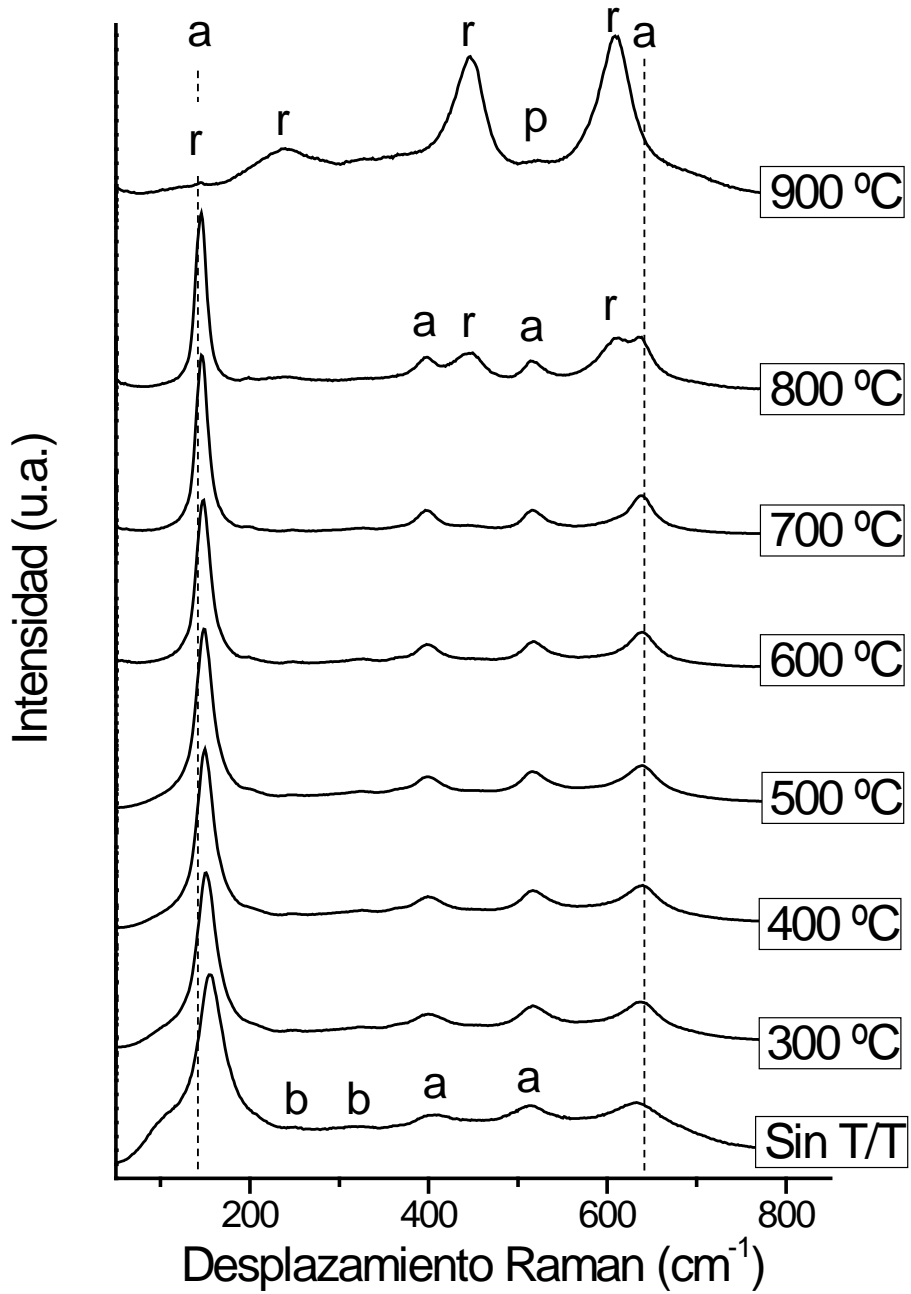


Figura 5.9c. Espectros micro-Raman de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 3 mol % Er<sup>3+</sup> en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>

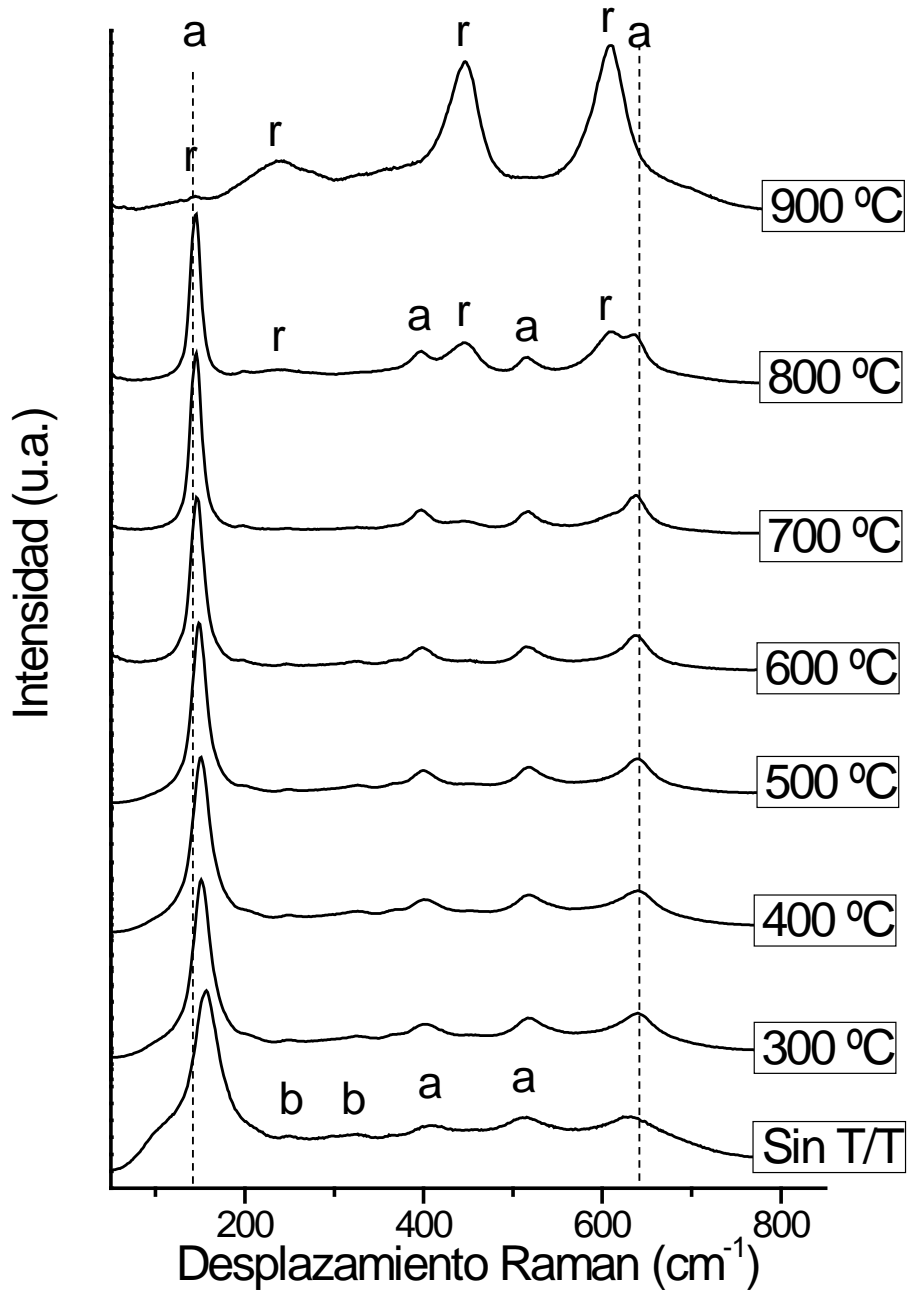


Figura 5.10a. Espectros micro-Raman de los xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol \% Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>

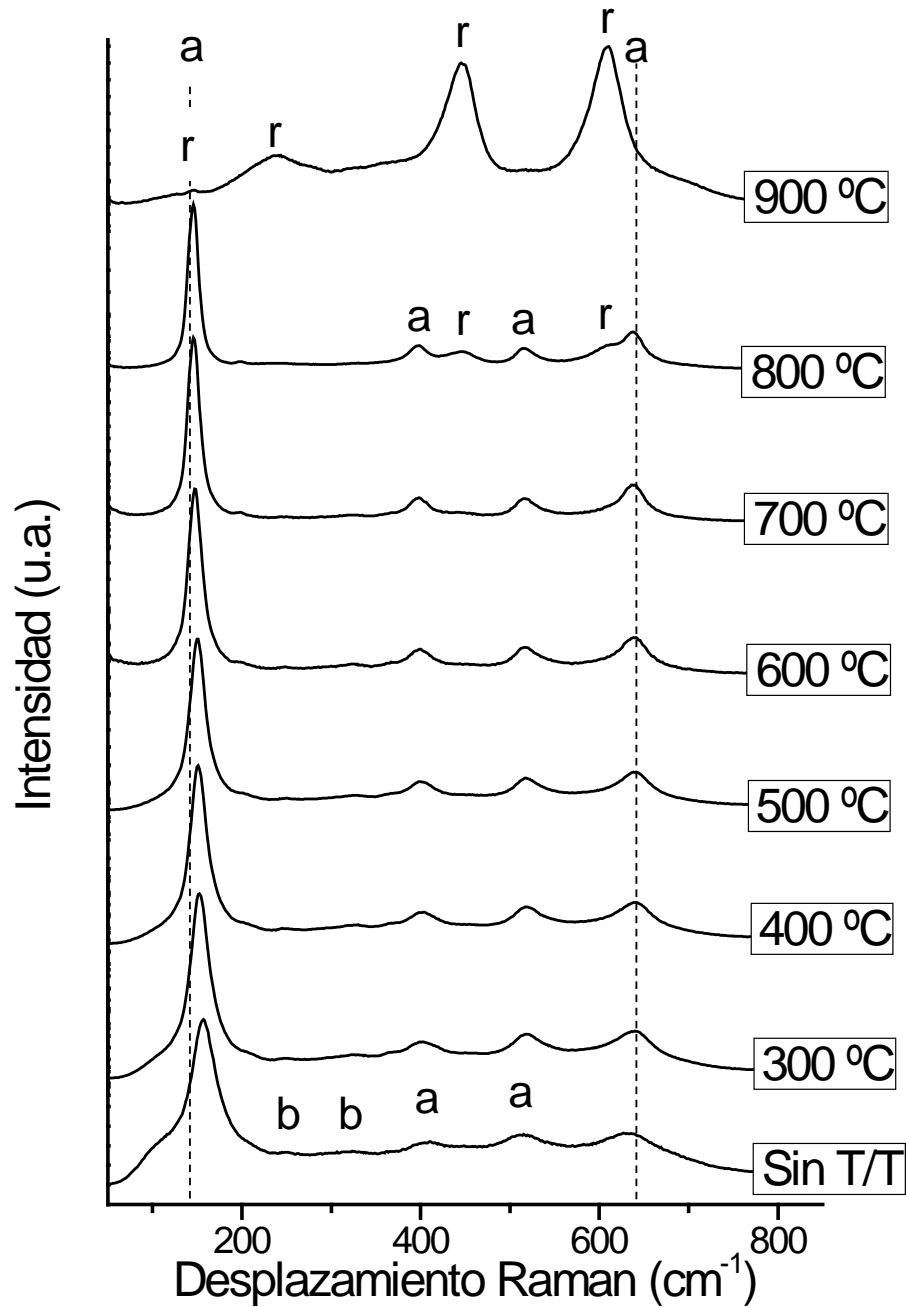


Figura 5.10b. Espectros micro-Raman de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 2 mol % Eu<sup>3+</sup> en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>



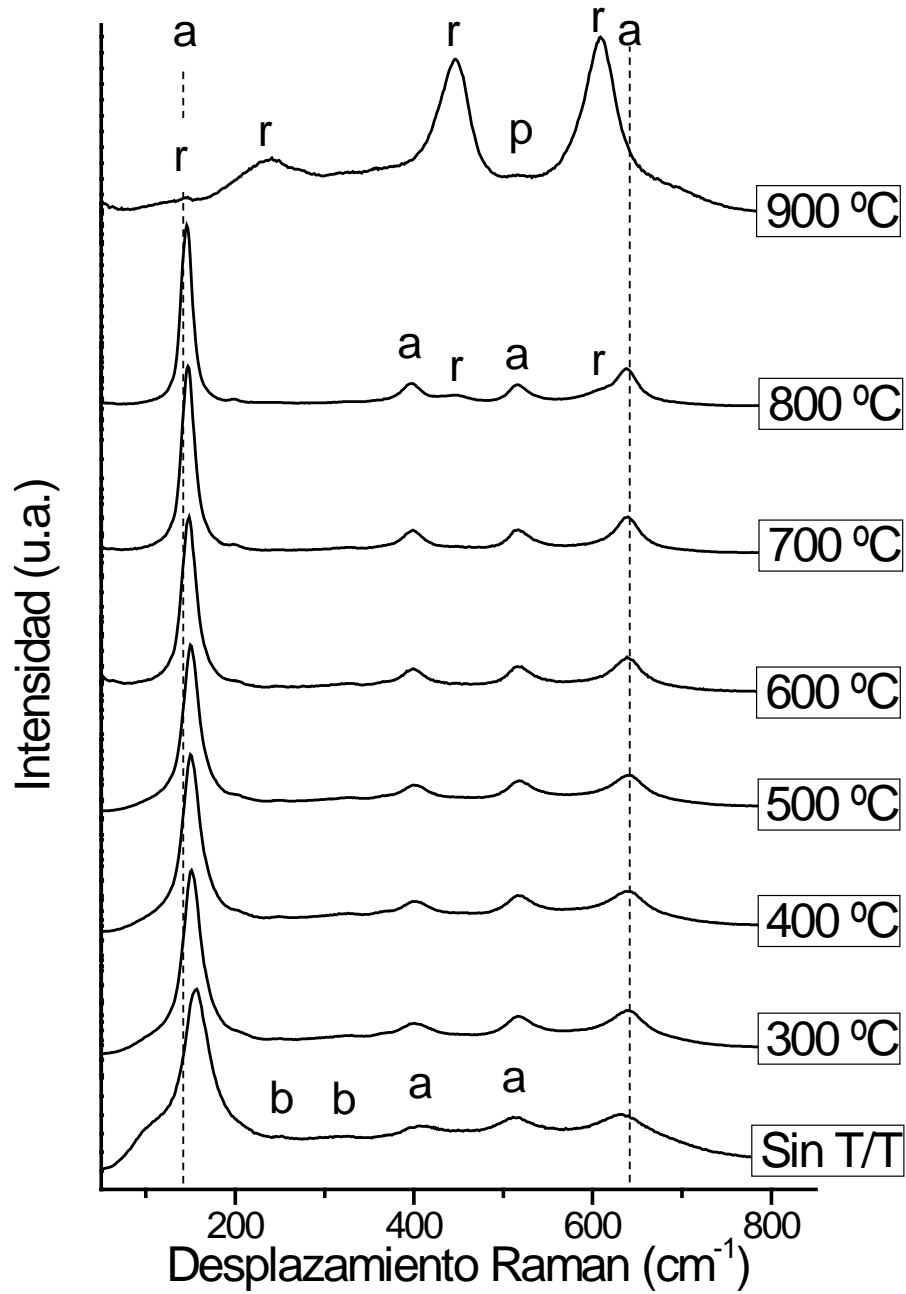


Figura 5.10c. Espectros micro-Raman de los xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación (sin T/T = sin tratamiento térmico). Las líneas discontinuas indican los valores publicados en la bibliografía.<sup>173,174</sup>

En cuarto lugar, en los espectros obtenidos en los xerogeles sin ningún tratamiento térmico es posible observar un hombro a  $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ , el cual es debido a un modo de vibración de la superficie que sólo es apreciable en el caso de nanopartículas.<sup>177</sup> Cuando se calcinan las muestras, el hombro va desapareciendo y, al realizar la deconvolución, se observa que va disminuyendo su intensidad (apreciable también directamente sobre el hombro de la banda). Comparando los xerogeles dopados con el de  $\text{TiO}_2$  se vuelve a confirmar que la presencia de dopante inhibe el crecimiento del cristal, ya que es posible observar el hombro hasta temperaturas más elevadas.

Finalmente, cabe destacar que también se observan dos bandas muy débiles a 252 y  $322 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a la fase brookita que, en este caso, se obtiene como fase minoritaria.<sup>174</sup> Esta fase se retiene hasta  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  en el caso del xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar. Al igual que ocurría con la anatasa, los dopantes estabilizan la fase brookita hasta temperaturas más altas independientemente del uso de  $\text{Er}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$  o de la cantidad de dopante, coincidiendo que en todos los casos se observan bandas de esta fase hasta  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto es un hecho a resaltar ya que la estabilidad térmica de la fase brookita es muy limitada y podría ser una ruta de estabilización de la misma si se encontrasen las condiciones óptimas de síntesis para obtenerla de forma mayoritaria.

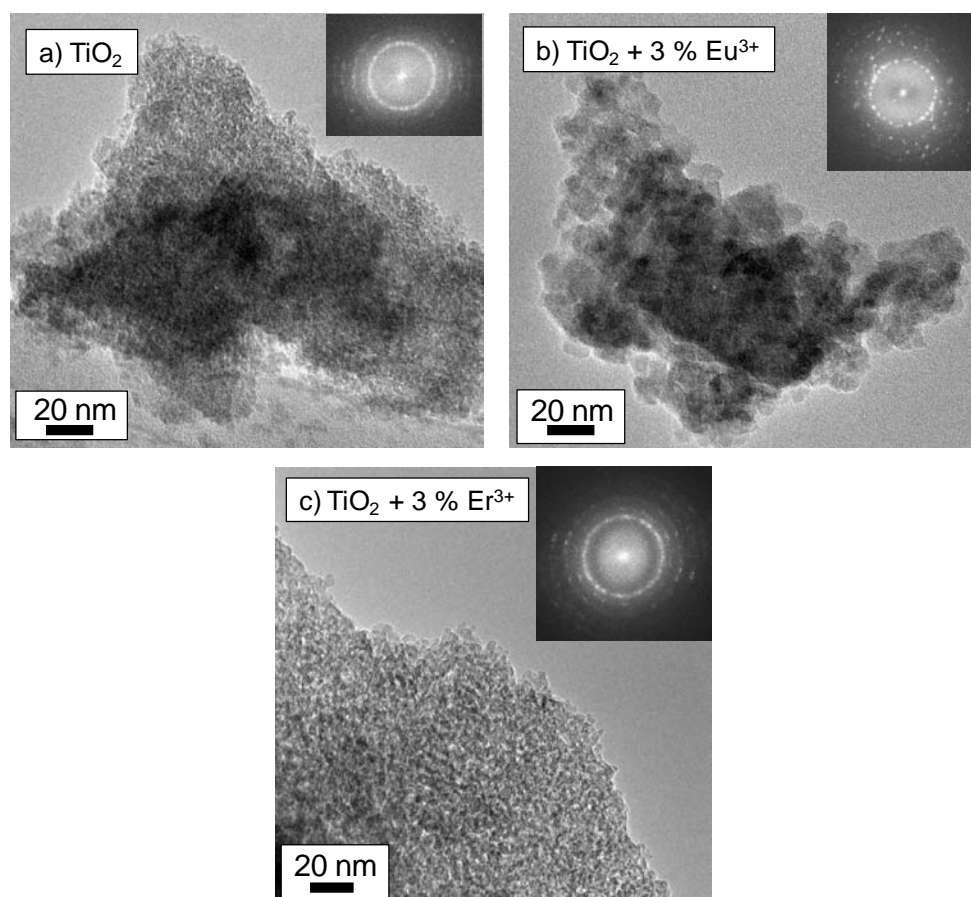
En general, el estudio por micro-Raman de los xerogeles calcinados con un tiempo de residencia de 1 h ha confirmado de nuevo algunos de los resultados observados por TDRX, tales como el aumento de la estabilidad térmica de la fase anatasa cuando se adicionan iones lantánidos como dopantes, la inhibición del crecimiento cristalino por su presencia y la formación de la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; sin embargo, también ha aportado nuevos datos tales como la presencia de brookita como fase secundaria siendo su estabilidad térmica mayor en el caso de los xerogeles dopados.

### **5.1.4 Análisis Microestructural (MET-EDX)**

Con el objetivo de confirmar los resultados discutidos hasta el momento, los xerogeles se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET-EDX). Para la confirmación de los resultados observados por TDRX se han preparado las

muestras de acuerdo con las condiciones de calentamiento del análisis realizado, seleccionando las temperaturas de 550 °C y 980 °C para determinar las distintas fases. Asimismo, debido a que los tratamientos térmicos también se han realizado durante una hora, se han observado los xerogeles tratados a 300 y 400 °C/1 h. En cuanto a la selección de muestras, se han escogido los xerogeles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y los dopados con 3 mol % de Ln<sup>3+</sup>, ya que facilitan la observación de las distintas fases y las diferencias de tamaño cristalino entre ellos.

En la figura 5.11 se observa la nanoestructura de los xerogeles obtenidos directamente del secado de los soles, es decir, sin ningún tratamiento térmico específico,

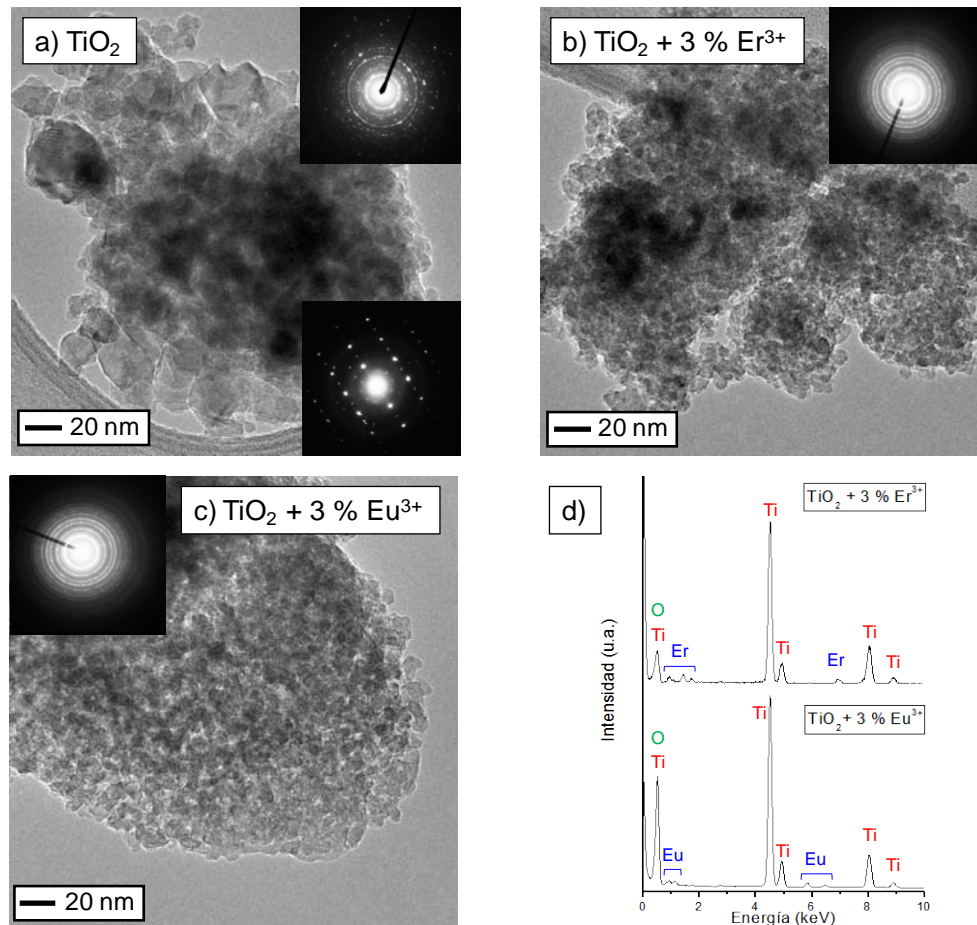


**Figura 5.11.** Imágenes obtenidas por MET y sus correspondientes difracciones de electrones de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub> + 3 mol % Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Er) tras su síntesis y posterior secado.

junto con las difracciones de electrones correspondientes. En ellos se aprecia que el tamaño de los nanocristales de anatasa oscila entre 5 y 7 nm, lo que está completamente de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los análisis de TDRX. Por otra parte, uno de los aspectos más importantes a destacar es su elevado estado de aglomeración, Esto es lógico debido a que al secar el sol se favorece la desestabilización del sistema y la aglomeración de las partículas que inicialmente están relativamente bien dispersas (con agregados formados por unas 3 ó 4 nanopartículas primarias de acuerdo con las medidas de DLS, excepto en el caso del sol dopado con 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$ ) cuando se ha completado la síntesis y el proceso de peptización. En cuanto a la difracción de electrones, en todos los casos se observan anillos constituidos por puntos bien definidos indicando que las muestras son policristalinas.

En la figura 5.12 se muestran los xerogeles calcinados a 550 °C/1 min. Al igual que en el caso de los xerogeles en verde, el grado de aglomeración es elevado. Cuando se comparan los xerogeles dopados con el de  $\text{TiO}_2$  sin dopar se observa una clara diferencia en los tamaños de cristal además de la microestructura. En los dopados el tamaño de cristal es mucho menor, del orden de 7 nm en su mayoría, que en el caso del xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar donde se observan cristales de distinto tamaño, algunos por encima y otros por debajo de los 14 nm establecidos como límite determinante de la estabilidad termodinámica de la fase anatasa o de la fase rutilo.<sup>47</sup> Por tanto, se podría asociar a que los cristales con tamaño superior a 14 nm corresponden a la fase rutilo mientras que los que están por debajo de este valor son asociados a la fase anatasa. Cuando se comparan los diagramas de difracción de electrones obtenidos para los xerogeles dopados y los obtenidos para el xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, se observa que en los dopados solo existe fase anatasa mientras que en el de  $\text{TiO}_2$  sin dopar coexisten ambas fases debido a que aparecen puntos de mayor intensidad asociados a tamaños de cristal mayores, además de otros anillos a distinta distancia que indican la existencia de nuevos planos cristalinos distintos a los de la fase anatasa. La presencia de rutilo también fue confirmada mediante la determinación de un ensayo de difracción de electrones realizada en monocristal, que se muestra en la figura 5.12. Por análisis de EDX se confirmó la presencia de dopante en los distintos xerogeles, obteniendo una proporción estequiométrica de  $\text{Ti}_{0.97}\text{Ln}_{0.03}\text{O}_2$  en varios cristales de la muestra. Esto indica que estos materiales poseen una alta

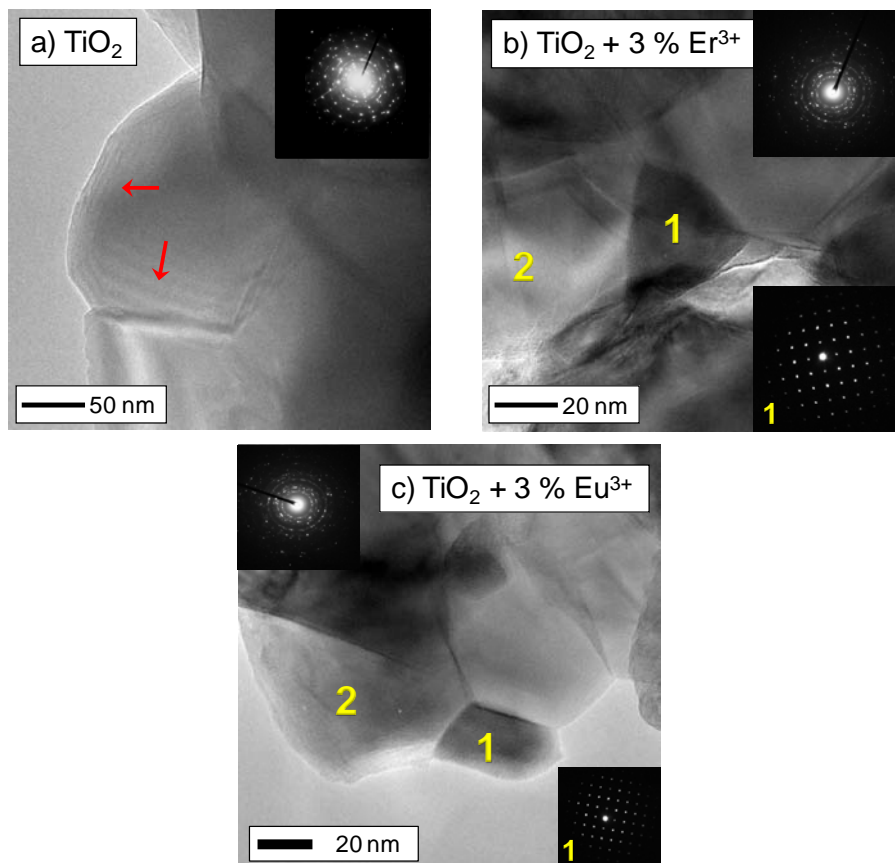
homogeneidad además de confirmar los resultados obtenidos por TDRX en los que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se encuentran dentro de la matriz de  $\text{TiO}_2$  formando una solución sólida.



**Figura 5.12.** Imágenes obtenidas por MET y sus correspondientes difracciones de electrones de los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y  $\text{TiO}_2 + 3$  mol %  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$ ) calcinados a  $550\text{ }^\circ\text{C}/1$  min y espectros de EDX de los xerogeles dopados.

Todos estos resultados confirman que el crecimiento cristalino es mucho más rápido en el caso del xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, dando lugar a la transformación anatasa-rutilo a menor temperatura. Asimismo, confirman que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se encuentran formando una solución sólida de acuerdo con los resultados obtenidos por TDRX.

En la figura 5.13 se muestran las imágenes de los xerogeles calcinados a 980 °C/1 min. Comparados con los calcinados a 550 °C/1 min, el crecimiento del cristal es muy claro. En todos los casos y de acuerdo a los estudios de TDRX, la fase que se encuentra de  $\text{TiO}_2$  es la fase rutilo. En el caso del xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar los cristales muestran un mayor grado de crecimiento y de sinterización además de que son más gruesos, como así lo demuestran los planos observados en los bordes de grano de los cristales de rutilo, lo que está de acuerdo con la transformación anatasa-rutilo que se inicia por la formación de rutilo en la superficie de las nanopartículas de anatasa más gruesas en forma de finos planos en modo de cizalla (indicado con flechas en la figura 5.13a).<sup>172</sup> Por otra parte, mientras que el xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar solo muestra cristales de rutilo, en los



**Figura 5.13.** Imágenes obtenidas por MET y sus correspondientes difracciones de electrones de los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$ ) calcinados a 980 °C/1 min.

xerogeles dopados se detectan cristales cuyo tamaño es menor y, además, son más oscuros, indicando que contiene átomos de mayor peso atómico que el resto. Además, en las difracciones de electrones se pueden observar anillos que no corresponden a la fase rutilo y, en el caso del monocristal analizado, se observa que esta fase es cúbica. Al realizar los análisis por EDX (figura 5.14) en los distintos cristales, se observa que la proporción Ln/Ti es aproximadamente 1 en los más oscuros, lo que claramente confirma que estos cristales se corresponden con la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . La formación de esta fase a partir de la fase rutilo provoca que la concentración de dopante dentro de la matriz de rutilo sea menor (figura 5.14) y, por tanto, pueda dar lugar a una solución sólida con un menor contenido llegando a quedar al final los cristales de rutilo sin la presencia de iones  $\text{Ln}^{3+}$  dentro de la red de  $\text{TiO}_2$  (figura 5.14b). Una vez más, estos resultados están de acuerdo con los observados por TDRX.

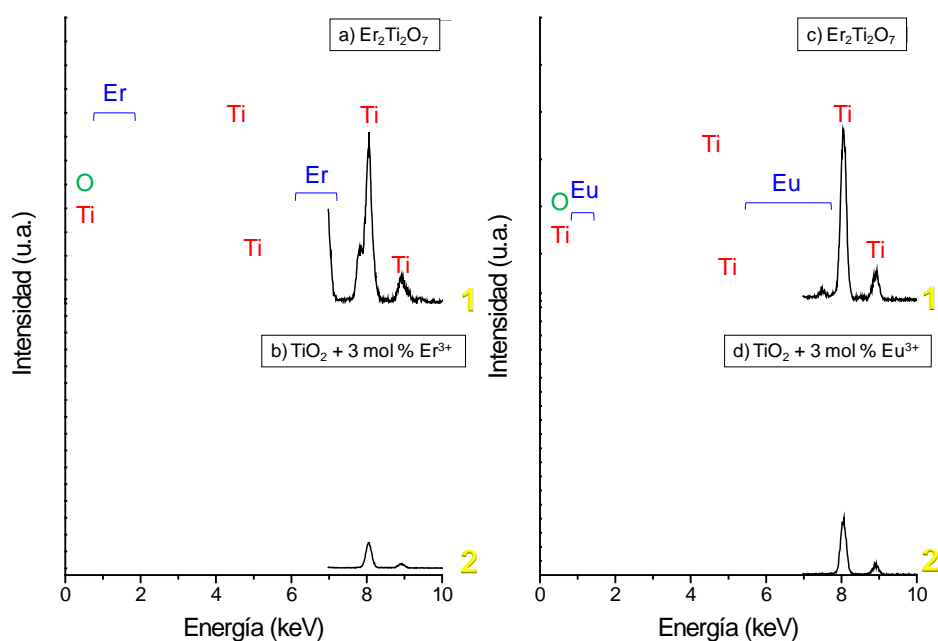


Figura 5.14. Espectros de EDX de los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  dopados con 3 mol % calcinados a  $980\text{ }^\circ\text{C}/1$  min. Los números indican la zona mostrada en la figura 5.13 donde se realizó el análisis.

## 5.2. Propiedades Ópticas

Debido a que la principal aplicación de los materiales preparados es en el campo de la fotoluminiscencia, es requisito indispensable el estudio de sus propiedades ópticas. Dicho estudio se ha centrado en la absorción y la emisión de cada material en el rango de interés en las muestras con un tratamiento térmico de una hora de duración.

### 5.2.1. Espectroscopía UV-Vis-IRC

Mediante medidas de reflectancia difusa se determinó la absorción de los xerogeles molidos en el rango UV-Vis-IRC. En la figura 5.15 se muestran los espectros obtenidos (normalizados para poder compararlos entre ellos) para los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y  $\text{TiO}_2$  dopados con 2 mol % de  $\text{Ln}^{3+}$  (los dopados con 1 y 3 mol % se muestran en el Anexo I) en función de la temperatura de calcinación. En el caso de los dopados con  $\text{Er}^{3+}$  se aprecian las bandas correspondientes a las transiciones desde el estado

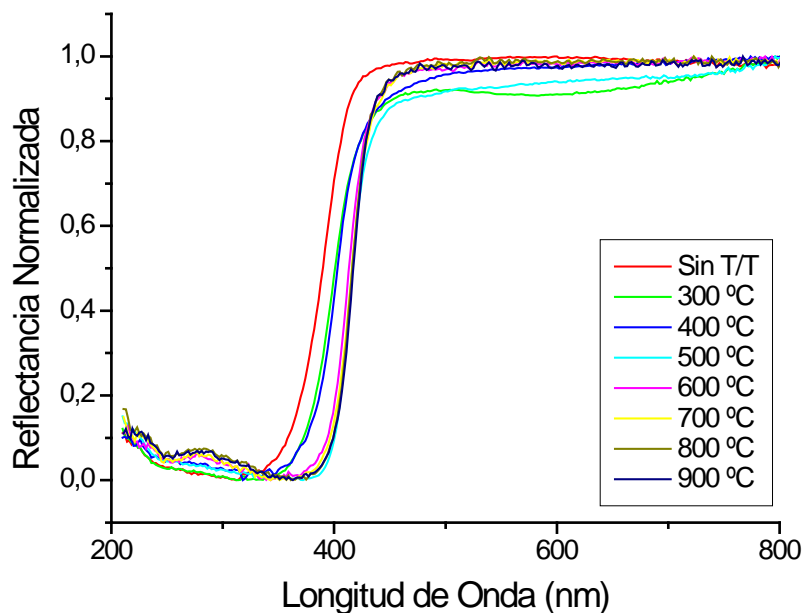


Figura 5.15a. Espectros UV-Vis normalizados (obtenidos por reflectancia difusa) del xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar en función de la temperatura de calcinación.



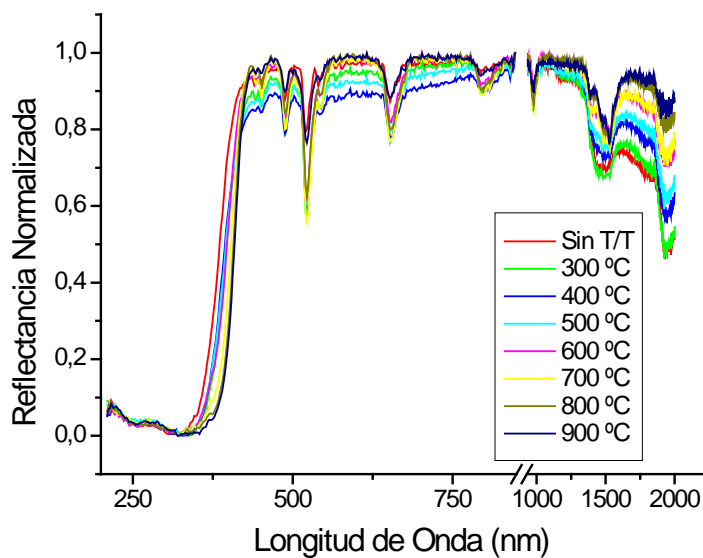


Figura 5.15b. Espectros UV-Vis-IRC normalizados (obtenidos por reflectancia difusa) de los xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

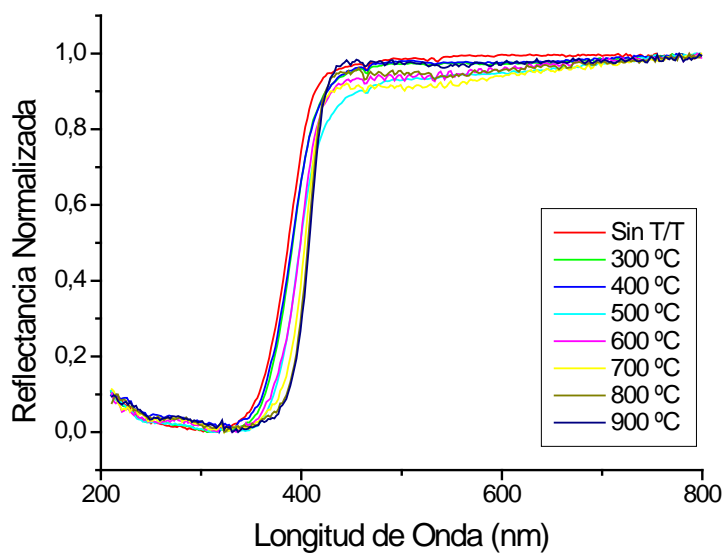


Figura 5.15c. Espectros UV-Vis normalizados (obtenidos por reflectancia difusa) de los xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

fundamental a los estados excitados de los orbitales f del ion lantánido mientras que en el caso de los dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  no, lo que puede estar relacionado directamente con los coeficientes de absorción y dispersión. A partir de estas medidas se puede obtener información acerca de la influencia del tratamiento térmico sobre la banda de energía prohibida (BG) de la titania además de conocer cómo afecta a los iones lantánidos, observando las variaciones en las bandas características de éstos que, en este caso, sólo se puede apreciar en los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$ .

En la figura 5.16 se muestra una ampliación de la banda ancha que aparece entre ~1400 y 1600 nm, rango donde aparece la banda característica del  $\text{Er}^{3+}$  (1530 nm) debida a la transición  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ . Dicha banda va sufriendo modificaciones al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, ya que la cristalinidad del material aumenta con la temperatura y al estar en un entorno ordenado, la forma de la banda varía. Dicho efecto se

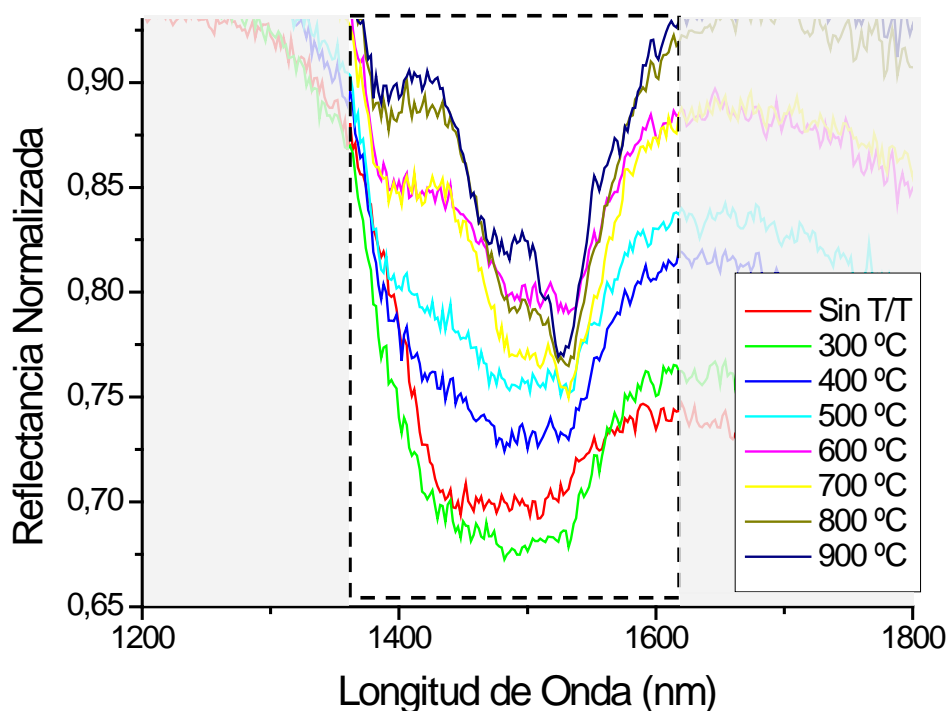


Figura 5.16. Ampliación de la banda  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

puede apreciar a partir de 700 °C donde se define un máximo a ~1530 nm y posteriormente un hombro a ~1480 nm. También hay que tener en cuenta la transición anatasa-rutilo, la cual provoca un cambio en el entorno del  $\text{Er}^{3+}$  que inicialmente está formando una solución sólida con estructura tipo anatasa y posteriormente con estructura tipo rutilo, además de la formación de la fase pirocloro.

En cuanto a la influencia del tratamiento térmico sobre el BG de la titania, es posible apreciar un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores en todos los espectros obtenidos de los xerogeles, indicando que existe una ligera variación del BG. El  $\text{TiO}_2$  es un óxido semiconductor indirecto, es decir, el BG es el resultado de una transición indirecta donde el mínimo de energía de la banda de conducción (BC) no corresponde al mismo punto de la zona de Brillouin que el máximo de la banda de valencia (BV) y, por tanto, dicha transición electrónica, cuando es inducida por luz, requiere el acoplo con fonones. En el caso de los semiconductores directos, el nivel más alto de la BV y el más bajo de la BC coinciden (figura 5.17). En el  $\text{TiO}_2$ , la BV está principalmente constituida por los orbitales 2p llenos del oxígeno

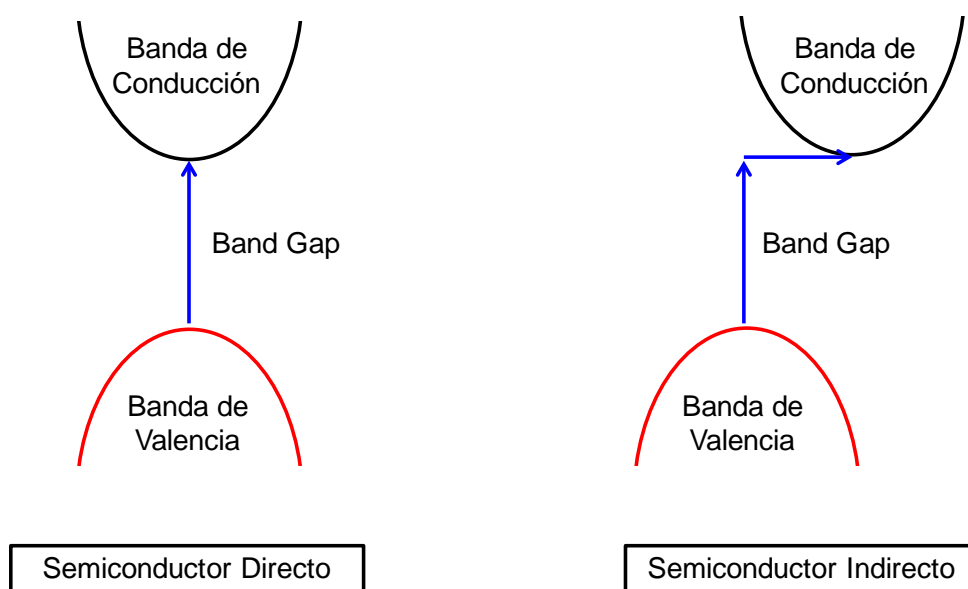


Figura 5.17. Esquema de los niveles energéticos en semiconductores directos e indirectos.

mientras que los 3d vacíos del titanio forman la BC, dando lugar a un BG de 3.0-3.2 eV. Estos valores son claramente inferiores que en el caso de un supuesto sólido completamente ionizado donde la diferencia sería de ~15 eV, indicando que la separación entre ambos orbitales es sensible al grado de ionización frente al carácter covalente de los enlaces.<sup>50</sup> De hecho existen varias transiciones permitidas, tanto indirectas como directas que dependen de la estructura electrónica del material.

En la figura 5.18 se muestra un esquema de los niveles energéticos de la fase anatasa calculados por Daude et al.<sup>178</sup> Para poder comparar estos valores calculados con los obtenidos experimentalmente y poder así asignar las transiciones observadas, es necesario recurrir a la representación de Tauc.<sup>146</sup>

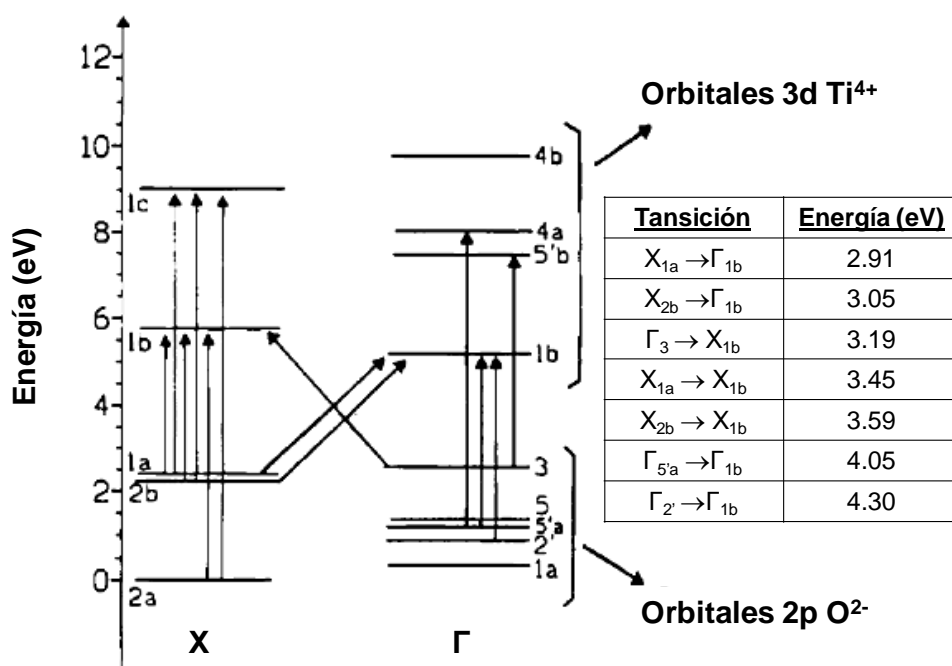


Figura 5.18. Diagrama de niveles energéticos de la fase anatasa.<sup>50</sup>

En la figura 5.19 se muestran las representaciones de Tauc<sup>146</sup> para los xerogeles de TiO<sub>2</sub> sin dopar; mostrándose en el Anexo II las de los xerogeles dopados. Se pueden observar tres transiciones indirectas cuyos valores están de acuerdo al diagrama de

niveles energético mostrado en la figura 5.18. Dichos valores son aproximadamente 3.00, 3.10 y  $3.19 \pm 0.05$  eV, cuyas transiciones son asociadas a  $X_{1a} \rightarrow \Gamma_{1b}$  (2.91 eV),  $X_{2b} \rightarrow \Gamma_{1b}$  (3.05 eV) y  $X_{1d} \rightarrow \Gamma_{1b}$  (3.19 eV), respectivamente, donde X representa el borde y  $\Gamma$  el centro de la celda unidad (Zona de Brillouin) de la titania, en este caso anatasa. El valor del BG obtenido (3.19 eV) está de acuerdo con la obtención de partículas cuya fase principal es anatasa como producto de síntesis. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, este valor va disminuyendo hasta alcanzar  $2.95 \pm 0.05$  eV a 900 °C, cuya diferencia con respecto el valor inicial es de 0.24 eV, lo que se explica mediante la transformación de la fase anatasa en rutilo, cuyo valor de BG teórico es 3.00 eV. El valor experimental es ligeramente menor que el teórico, lo que puede estar asociado también a la presencia de diferentes defectos como vacantes de oxígeno, las cuales son típicas en el caso del  $\text{TiO}_2$ , cuyos niveles energéticos se sitúan  $\sim 0.05\text{-}0.10$  eV por debajo de la BC.<sup>14,179,180,181</sup> En el caso de los dopados se obtienen valores cercanos a 3.00 eV. Como se puede observar en las figuras 5.19 y A2a-f (Anexo II), esta disminución del BG no es progresiva y depende en gran medida de la concentración de dopante ya que está relacionada con la transición a-r.

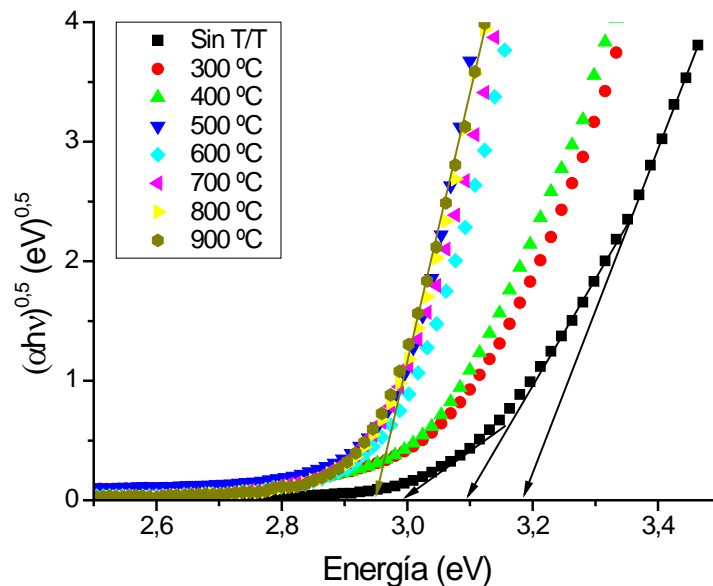


Figura 5.19. Representación de  $\text{Tauc}^{146}$  para el cálculo de las transiciones indirectas en el xerogel de  $\text{TiO}_2$  en función de la temperatura de calcinación.

Finalmente, el BG depende del tamaño de partícula y por debajo de un cierto valor, puede ocurrir el denominado efecto cuántico, según el cual aumenta el valor del BG debido a que el tamaño de partícula es comparable al tamaño del excitón<sup>50</sup> (cuasipartícula formada por la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco generados).<sup>182</sup> Satoh et al.<sup>49</sup> observaron este efecto experimentalmente a partir del uso de dendrímeros como plantillas para la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con tamaños inferiores a 2 nm basados en el estudio previo de Serpone et al.<sup>50</sup> Estos autores demostraron que no se producía un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda menores en nanopartículas de tamaño comprendido entre 2.1 y 26.7 nm. En este trabajo, según el estudio por TDRX y MET, los tamaños de partícula primario oscilan entre 4 y 6 nm, por lo que los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos experimentales<sup>50</sup> y los cálculos teóricos<sup>49</sup> ya que no se observa un incremento del BG y, por tanto, no se produce dicho efecto cuántico. Otro de los aspectos a tener en cuenta es que mientras que las medidas en los soles sí que mostraban un ligero desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores con el aumento de la cantidad de dopante, en los xerogeles no se ha detectado. Esto puede ser debido a que en los soles los iones Ln<sup>3+</sup> se encuentran en la superficie de las nanopartículas actuando como captadores de energía que posteriormente transfieren a la titania. En el caso de los xerogeles, la aglomeración de las partículas provoca que los iones Ln<sup>3+</sup> queden entre ellas dificultando este proceso de captación y transferencia energética.

### 5.2.2. Fotoluminiscencia

Las propiedades fotoluminiscentes de los xerogeles molidos en función de la temperatura fueron estudiadas en el rango visible del espectro electromagnético en el caso de los dopados con Er<sup>3+</sup> y los dopados con Eu<sup>3+</sup> y, además, los dopados con Er<sup>3+</sup> en el rango infrarrojo. Esto es debido a las transiciones que presenta cada ion. Además, en el rango visible es posible recoger las bandas correspondientes a los fonones Raman, lo que permitirá comparar la eficiencia de la emisión de fotoluminiscencia (PL) entre distintas muestras.

➤ *Xerogeles de TiO<sub>2</sub> dopados con Eu<sup>3+</sup>*

En la figura 5.20 se muestran los espectros de PL obtenidos para el xerogel dopado con 2 mol % calcinado a diferentes temperaturas durante una hora (los espectros de los xerogeles dopados con 1 y 3 mol % se muestran en el Anexo III). En todos los casos, las bandas obtenidas son las correspondientes a los fonones (bandas debidas a la vibración de los enlaces, análogas al espectro Raman) de anatasa (parte izquierda de la gráfica, entre 488 y 510 nm) y a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) para  $\lambda > 570$  nm; sin embargo, cada espectro de emisión es ligeramente diferente, hecho que está relacionado con cambios que afectan a los iones Eu<sup>3+</sup> por la alteración de su entorno. A la vista de estos resultados, se pueden considerar los siguientes aspectos.

El primero es la forma y el desplazamiento de las bandas. En los espectros de los xerogeles no sometidos a ningún tratamiento térmico (figura 5.21) se pueden observar

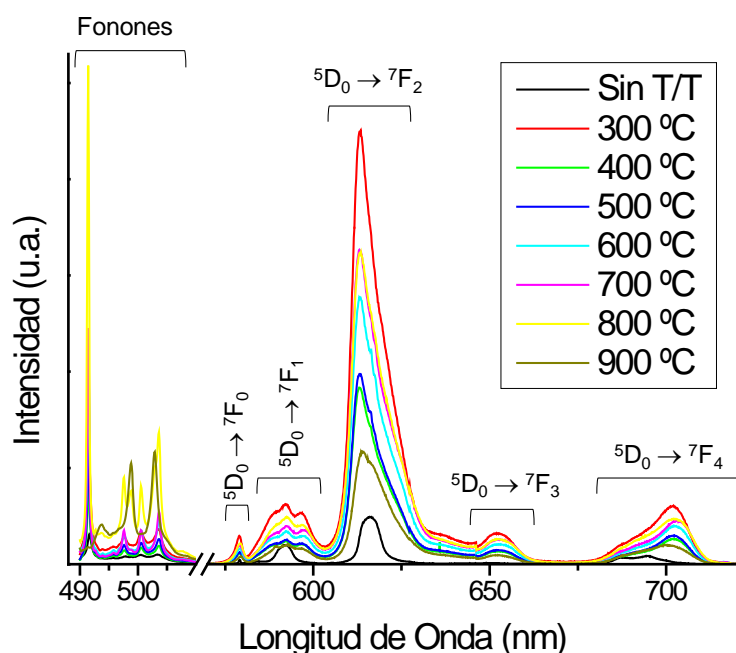


Figura 5.20. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para el xerogel de TiO<sub>2</sub> + 2 mol % Eu<sup>3+</sup> en función de la temperatura de calcinación.

bandas únicas, no se observa desdoblamiento por efecto del campo cristalino correspondiente a los multipletes excepto la correspondiente a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . Además de la forma diferente, en estos espectros aparece una banda de menor intensidad a  $\sim 584$  nm ( $\sim 3368$   $\text{cm}^{-1}$  en unidades de desplazamiento Raman) correspondiente a los grupos OH ( $3000\text{-}3500$   $\text{cm}^{-1}$ ) terminales de  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  o de las moléculas de isopropanol adsorbidas sobre la superficie de las nanopartículas. Dicha banda desaparece al calentar los xerogeles, lo que confirma esta asignación y con los resultados interpretados a partir de las curvas de ATD-TG y los espectros IR. Al someter los xerogeles a tratamiento térmico la forma de las bandas cambia, haciéndose más anchas (la anchura a la semialtura aumenta) y estructuradas, indicando que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están en varias posiciones cuyo entorno es distinto en cada una de ellas. Analizando cada banda es posible detectar varios cambios:

- $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $\lambda = 579$  nm (figura 5.22a): la presencia de esta banda indica que parte de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están localizados en entornos altamente heterogéneos con una simetría  $C_n$ ,  $C_{nv}$  o  $C_s$ .<sup>134</sup> En el caso del xerogel sin T/T, la banda es muy estrecha (579.2 nm), indicando que todos los iones  $\text{Eu}^{3+}$  poseen un entorno similar, lo que está de acuerdo con que los cationes se encuentran adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas. Al someter a tratamiento térmico los xerogeles, la anchura a la semialtura de la banda aumenta, por lo que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se sitúan en posiciones con distinta simetría y se observa la aparición de una componente en 579.4 nm. Como se ha discutido anteriormente (sección 1.2), al someter a tratamiento térmico los xerogeles se está favoreciendo la formación de soluciones sólidas intersticiales, lo que provoca una variación del entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  debido a su difusión dentro de la red de  $\text{TiO}_2$ . La componente de longitudes de onda mayores se hace más intensa cuando las bandas correspondientes a los fonones de la fase rutilo presentan una gran intensidad. Este es el caso de los xerogeles dopados con 1 y 2 mol % calcinados a 800 y 900 °C/1 h y el xerogel dopado con 3 mol % calcinado a 900 °C/1 h.



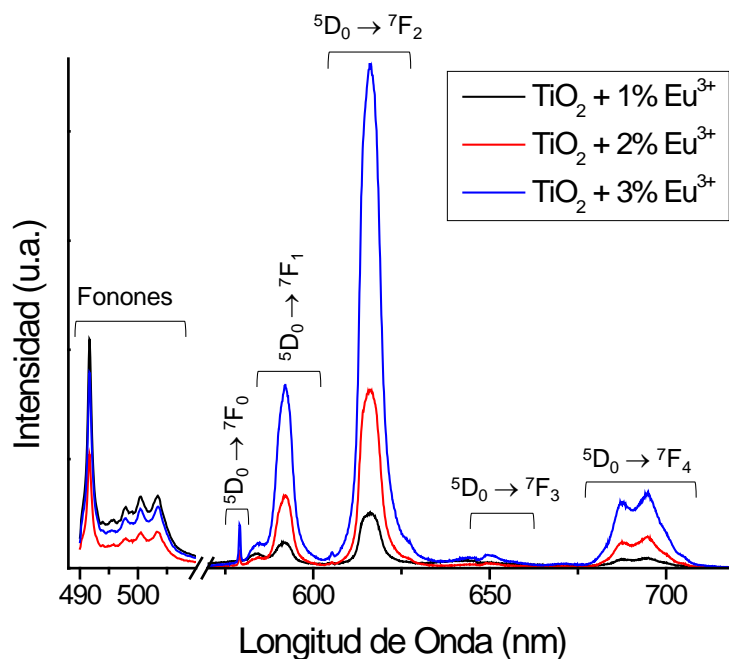
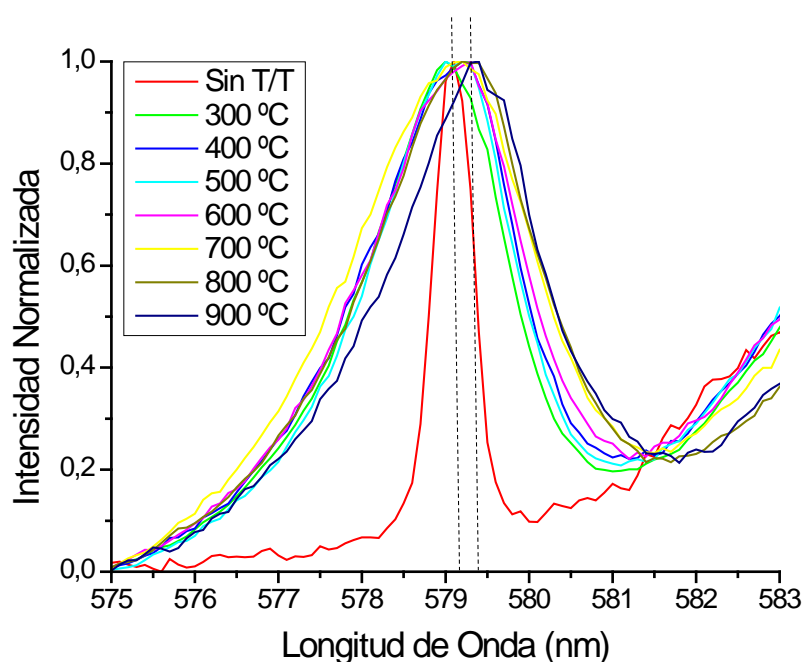


Figura 5.21. Espectros de fotoluminiscencia de los xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  sin tratamiento térmico.

- ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  $\lambda = 582\text{-}600$  nm: es la banda correspondiente a las transiciones debidas al dipolo magnético. Es una de las bandas que mayores cambios muestra ya que de observarse una banda única pasa a observarse un triplete al aplicar el tratamiento térmico debido al efecto del campo cristalino que provoca un desdoblamiento de las bandas con multiplicidad igual a  $2J+1$ . La banda central se corresponde con la observada en los xerogeles sin T/T.
- ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  $\lambda = 604\text{-}634$  nm: es la banda más intensa del espectro de luminiscencia del  $\text{Eu}^{3+}$  correspondiente a las transiciones debidas al dipolo eléctrico. En los xerogeles sin T/T aparece a  $\sim 616$  nm y es muy simétrica; sin embargo, al calcinar, la banda se ensancha notablemente y se desplaza hasta  $\sim 613$  nm. Al igual que en el caso de la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , el máximo de la banda se vuelve a desplazar ligeramente hacia longitudes de onda mayores cuando las bandas correspondientes a los fonones de la fase rutilo poseen una

intensidad notable, relacionándolo de nuevo con la formación de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Además, en los xerogeles dopados con 1 mol % se observa un pico a  $\sim 617$  nm mucho más estrecho dentro de la propia banda, indicando que el entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  que dan lugar a esa emisión es más cristalino.



**Figura 5.22a. Banda correspondiente a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 2$  mol %  $\text{Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.**

- ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ,  $\lambda = 645\text{-}660$  nm: es la banda que permanece más invariante con el tratamiento térmico. Además, su baja intensidad y su anchura no permiten un análisis preciso.
- ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ,  $\lambda = 680\text{-}715$  nm (figura 5.22b): se pueden diferenciar dos máximos. En los xerogeles sin T/T aparecen a  $\sim 687$  y  $\sim 695$  nm; sin embargo,

al calcinar los xerogeles se desplazan hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta la temperatura. Al igual que ocurría en el caso de las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , cuando las bandas correspondientes a los fonones de la fase rutilo son intensas, se observa un ligero desplazamiento de la banda hacia longitudes de onda menores, hecho que puede estar relacionado con la formación de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a partir de la solución sólida con estructura tipo rutilo.

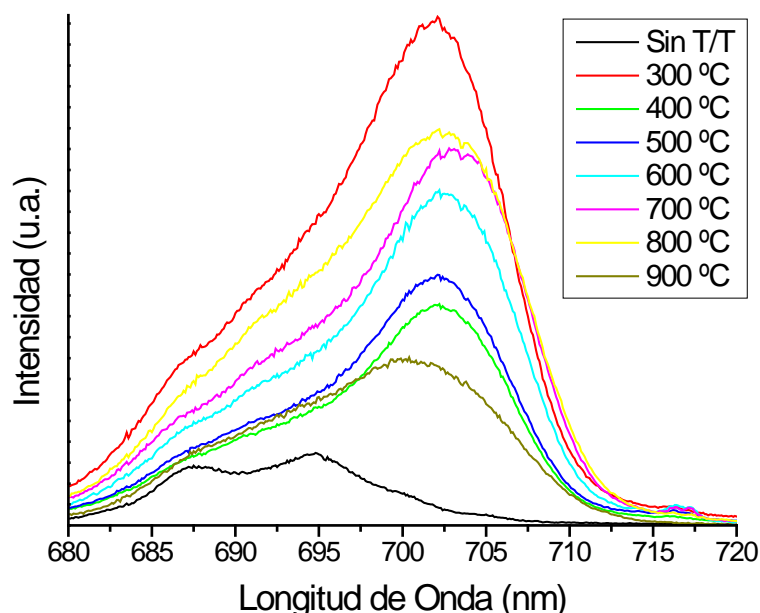


Figura 5.22b. Banda correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

En general, la forma y el desplazamiento de las bandas cambian notablemente de los xerogeles sin T/T a los calcinados. Comparando los calcinados a distintas temperaturas, las variaciones son muy pequeñas (si las hay), y están relacionadas con los distintos entornos que puedan tener los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . En el caso de los xerogeles sin T/T, los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentran en la superficie de las nanopartículas (según los resultados obtenidos del estudio de la variación del potencial zeta en función del pH, sección 4.1.2)

mientras que en los calcinados, como ya se ha observado por TDRX (sección 5.1.2), los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están formando una solución sólida intersticial. Esto explica el ensanchamiento notable de las bandas en los xerogeles calcinados ya que el tratamiento térmico favorece la formación de defectos tipo vacantes de oxígeno o iones  $\text{Ti}^{3+}$  intersticiales.<sup>26</sup> De acuerdo con los resultados publicados por Antic et al.,<sup>73</sup> donde excitando con diferentes longitudes de onda identifican hasta tres sitios diferentes donde los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se colocan en la red de  $\text{TiO}_2$  (anatasa), es posible profundizar en los resultados obtenidos. Así, uno de los sitios donde los iones se sitúan es cerca de la superficie de las nanopartículas, dando lugar a espectros de emisión cuyas bandas son anchas debido a que poseen un entorno heterogéneo. Estos últimos se forman de manera más fácil en la superficie que en la matriz ya que para crearlos es necesario romper un menor número de enlaces.<sup>26</sup> Además, teniendo en cuenta que el tamaño de los iones lantánidos es mayor que el de los iones titanio u oxígeno, y que inicialmente los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentran en la superficie de las nanopartículas, la difusión hacia el interior de la red se ve dificultada y es probable que se queden retenidos cerca de la superficie de las partículas; hecho que está de acuerdo con los resultados obtenidos y los publicados por Antic et al.<sup>73</sup> Los otros dos sitios donde se sitúan los iones  $\text{Eu}^{3+}$  son dentro de los octaedros que forman la red de la titania ocupando posiciones intersticiales, dando lugar a espectros cuyas bandas son más estrechas y están más definidas ya que su entorno es más ordenado. Es posible que la aparición de un pico más estrecho dentro de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  sea debido a que parte de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  ocupan estos sitios teniendo así un entorno más ordenado que los presentes en la cercanía de la superficie. En el caso de los xerogeles con 2 y 3 mol % no es posible identificar estos picos con tanta claridad aunque sí que se intuyen en algunos de los espectros obtenidos. Esto puede ser debido a que al haber una mayor cantidad de iones  $\text{Eu}^{3+}$  su difusión es más complicada y quedarán más iones en la cercanía de la superficie que en posiciones dentro de los octaedros que forman la red de la titania. Esto no implica que no estén ocupando también estos sitios, sino que habrá, en proporción, más iones cerca de la superficie y, por tanto, su señal es más intensa ocultando la que corresponde a la emisión de los mismos. Por ello, observando que la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  sufre un desplazamiento desde longitudes de onda de 685-715 nm hasta 715-720 nm, con su correspondiente estrechamiento ya que pasa de ocupar los sitios

cerca de la superficie a los que están dentro de los octaedros que forman la matriz, se amplió la zona del espectro que se muestra en la figura 5.23 para 1 mol % (los xerogeles dopados con 2 y 3 mol % se muestran en el Anexo IV) en función de la temperatura. En este caso, una vez más se observa de forma más clara para los xerogeles dopados con 1 mol % por los mismos motivos descritos anteriormente, ya que el rango en el que aparece la banda correspondiente a los iones presentes cerca de la superficie está muy cerca y se puede solapar debido a que es una banda muy ancha. Como se puede apreciar, excepto en los xerogeles sin T/T, aparece una banda a  $\sim 716$  nm que se correspondería con  $\text{Eu}^{3+}$  situados dentro del octaedro  $\text{TiO}_6$  de acuerdo con Antic et al.<sup>73</sup> Dicha banda se aprecia hasta que la intensidad de las bandas correspondientes a los fonones de rutilo poseen una alta intensidad, lo que está relacionado con la formación de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que, como se ha comentado en el estudio por TDRX, se forma a partir de la solución sólida con estructura tipo rutilo y, por tanto, la concentración de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  dentro de la red de  $\text{TiO}_2$  disminuye.

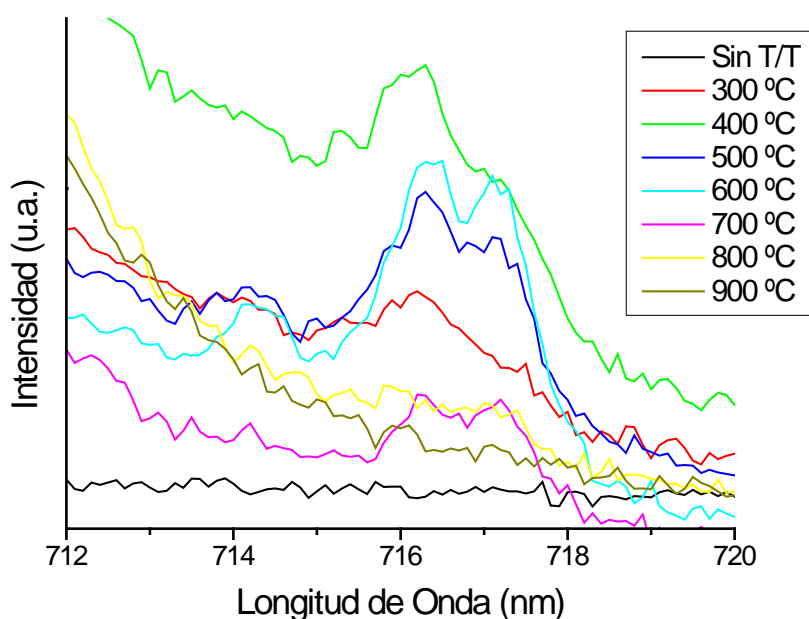


Figura 5.23. Ampliación de la banda correspondiente a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 1$  mol %  $\text{Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

El segundo punto a tratar es la simetría del entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Para ello, se estudia la relación  $R = A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$  donde A es el área de cada banda, obteniendo valores inversamente proporcionales al grado de simetría, es decir, a mayor R, menor simetría del entorno del  $\text{Eu}^{3+}$ . En la figura 5.24 se muestran los valores de R obtenidos en función de la temperatura del tratamiento térmico. A priori se observa que no existe una diferencia notable entre los xerogeles dopados con distintas concentraciones, siguiendo todos ellos la misma tendencia. El menor valor obtenido es en los xerogeles sin T/T ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) indicando que la simetría del entorno es elevada. En este caso, los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como se confirmó a partir de las medidas de potencial zeta (sección 4.1.2). Teniendo en cuenta el aumento de los tiempos de peptización y de acuerdo con Bouby et al.,<sup>150</sup> la interacción de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  con cuatro grupos hidroxilo de la superficie de  $\text{TiO}_2$  es la más favorable,

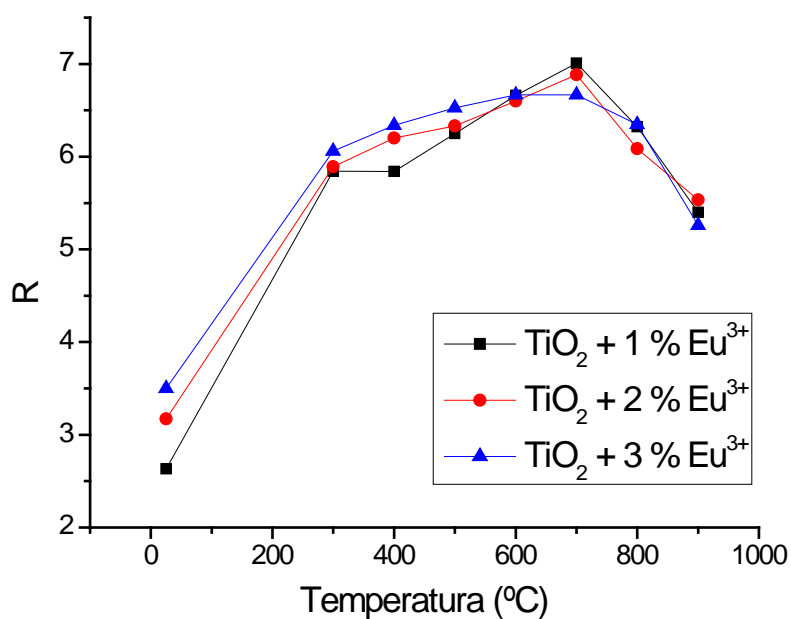


Figura 5.24. Relación (R) entre las áreas de las bandas debidas a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  en función de la temperatura de calcinación.

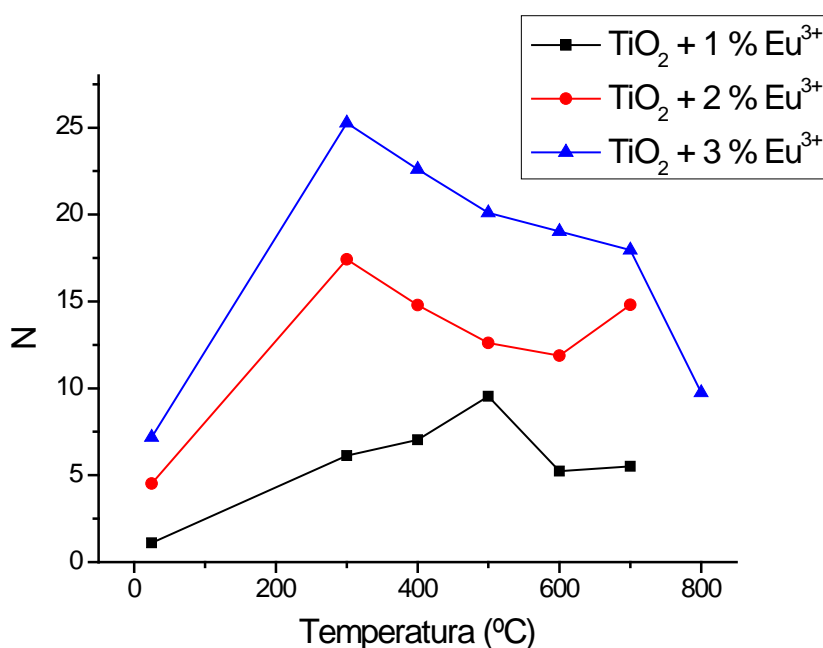
mostrando una alta simetría. Cuando los xerogeles son calcinados, el valor de R aumenta notablemente indicando que el entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  es menos simétrico. Esto confirma los análisis realizados anteriormente a partir del cambio de forma de las bandas, así como la anchura de las mismas según los cuales se deducía que los cationes se situaban en su mayoría cerca de la superficie rodeados de un entorno heterogéneo. A medida que aumenta la temperatura del T/T, aumenta ligeramente el valor de R hasta 700 °C independientemente de la concentración de dopante, aunque se observa que cuanto más alta, más pequeña es dicha variación. Esto también refuerza la hipótesis de la ocupación de los sitios dentro del octaedro  $\text{TiO}_6$  sugerida por Antic et al.,<sup>73</sup> ya que en estos sitios la relación R adquiere valores mayores que en los sitios cerca de la superficie de las nanopartículas debido a que el área de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  es mucho menor que el de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Por último, a partir de 800 °C se observa una disminución de R debido a la formación de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en la cual los átomos de europio están en un entorno más simétrico, ya que cristaliza con simetría cúbica como se ha observado anteriormente por TDRX, MET y difracción de electrones (secciones 1.2 y 1.4, respectivamente).

El tercer y último punto es la comparación de la eficiencia de la fotoluminiscencia de los distintos xerogeles. Gracias a que el equipo permite recoger las bandas correspondientes a los fonones, es posible establecer un tipo de normalización que permita la comparación de las distintas muestras, siempre y cuando esté presente la misma fase cristalina. En este trabajo, se ha estudiado la relación (N) del área de emisión de luminiscencia con respecto al área de los fonones. Este criterio ha sido elegido porque aún cuando ambas áreas dependen directamente de la cantidad de material, la de luminiscencia depende también de otros parámetros como son los distintos procesos de desexcitación no radiativa. En la figura 5.25 se muestran los valores obtenidos de N en función de la temperatura del tratamiento térmico para los xerogeles cuya fase estructural mayoritaria es la anatasa. Como se puede observar, a mayor concentración de dopante, mayor eficiencia (mayor N) en todo el rango de temperaturas. Asumiendo que el entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  es el mismo en todos los casos independientemente de la concentración, los valores de N obtenidos para los xerogeles sin T/T ( $T = 25$  °C) son 1.1, 4.5 y 7.2 para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol %, respectivamente, observándose que el aumento

de la eficiencia no es lineal. Esto demuestra que no existen procesos de desexcitación no radiativa que disminuyan la eficiencia de luminiscencia. Para confirmar estos resultados se han medido los tiempos de vida media de los xerogeles calcinados a 300 °C/1 h, ya que son los de mayor superficie específica y los que muestran un mayor valor de N para los xerogeles dopados con 2 y 3 mol % (ver más adelante). En la figura 5.26 se puede observar el montaje experimental así como la emisión de luz roja característica de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . A partir de estas medidas se recogieron los espectros de emisión, análogos a los ya vistos anteriormente, y los tiempos de vida media, los cuales fueron de 1.3, 2.0 y 2.5 s para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol %, respectivamente. Estos resultados confirman que no existen mecanismos de desexcitación no radiativa al igual que se ha observado al realizar la normalización N. Una de las mayores diferencias que se observa al comparar las distintas series es la evolución del valor de N con la temperatura de calcinación. En el xerogel dopado con 1 mol %, la eficiencia aumenta con la temperatura hasta 500 °C; sin embargo, en el caso de los xerogeles dopados con 2 y 3 mol %, el mayor valor se obtiene para 300 °C. Esta diferencia puede ser debida a que a menores concentraciones, la difusión de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en la red es mucho más eficaz a la hora de obtener iones más distanciados entre sí, es decir, en los xerogeles con 2 y 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$ , cuando se da la difusión de los mismos en la red de  $\text{TiO}_2$ , los iones pueden estar más cerca e interactuar entre sí o a través de enlaces tipo  $\text{Eu-O-Eu}$  que favorecen los mecanismos de desexcitación no radiativa. Esto está de acuerdo con los espectros observados donde se apreciaban picos muy estrechos dentro de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  asignados a iones  $\text{Eu}^{3+}$  en posiciones intersticiales lejos de la superficie de la nanopartícula. Alcanzado el valor máximo en cada serie, la eficiencia disminuye de nuevo al aumentar la temperatura, lo cual puede ser debido a diferentes procesos de desexcitación no radiativa como puede ser la relajación cruzada al disminuir las distancias entre iones  $\text{Eu}^{3+}$ ; además, en el caso del xerogel dopado con 3 mol % (donde todavía es mayoritaria la fase anatasa), a partir de 800 °C se observa una disminución brusca que puede estar asociada a la formación de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Esto es debido a que dicha fase no presenta emisión debida al dipolo eléctrico ya que tiene un centro de inversión, lo que hace que esta transición sea prohibida.<sup>183</sup> Además, la distancia entre los centros de  $\text{Eu}^{3+}$  es muy corta ( $3.6 \text{ \AA}$ )<sup>184</sup> y permite la desexcitación por medio de mecanismos de relajación cruzada.<sup>183</sup> Esta disminución no es total debido a que esta fase



se forma a partir de la solución sólida con estructura tipo rutilo, por lo que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  que se sitúan en la red de  $\text{TiO}_2$  son segregados de nuevo gradualmente a la superficie de las nanopartículas donde se empieza a formar la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , quedando parte todavía como solución sólida como se observó por TDRX y MET-EDX (sección 1.4).



**Figura 5.25.** Relación (N) entre las áreas de emisión de fotoluminiscencia y de los fonones en función de la temperatura de calcinación para los xerogeles donde la fase anatasa es la mayoritaria.

En resumen, la fotoluminiscencia ha permitido confirmar los resultados obtenidos por TDRX que sugieren la formación de una solución sólida intersticial. Además, la mayor parte de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  están presentes en la red de  $\text{TiO}_2$  cerca de la superficie de las nanopartículas dando lugar a bandas muy anchas que se corresponden con entornos del ion heterogéneos, lo cual puede ser debido en gran parte a la presencia de defectos. Una pequeña cantidad de los iones dopantes se encuentran en posiciones más internas dentro de los octaedros  $\text{TiO}_6$  que generan bandas estrechas y que aparecen en otros rangos de emisión. Por otra parte, la formación de la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  provoca una disminución en la eficiencia fotoluminiscente (definida como la relación entre el área de

PL respecto al área de los fonones) ya que la transición debida al dipolo eléctrico está prohibida por la alta simetría que presenta. Esto supone, además, que la fase preferente en la cual se deben encontrar situados los iones  $\text{Eu}^{3+}$  formando la solución sólida es en la fase anatasa, ya que a partir de la solución sólida con estructura tipo rutilo se forma la fase pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que no presenta emisión.<sup>183</sup> Además, los xerogeles dopados con 3 mol % muestran la mayor eficiencia de luminescencia, indicando que no existen procesos de desexcitación no radiativa, lo cual fue confirmado mediante las medidas de los tiempos de vida media.

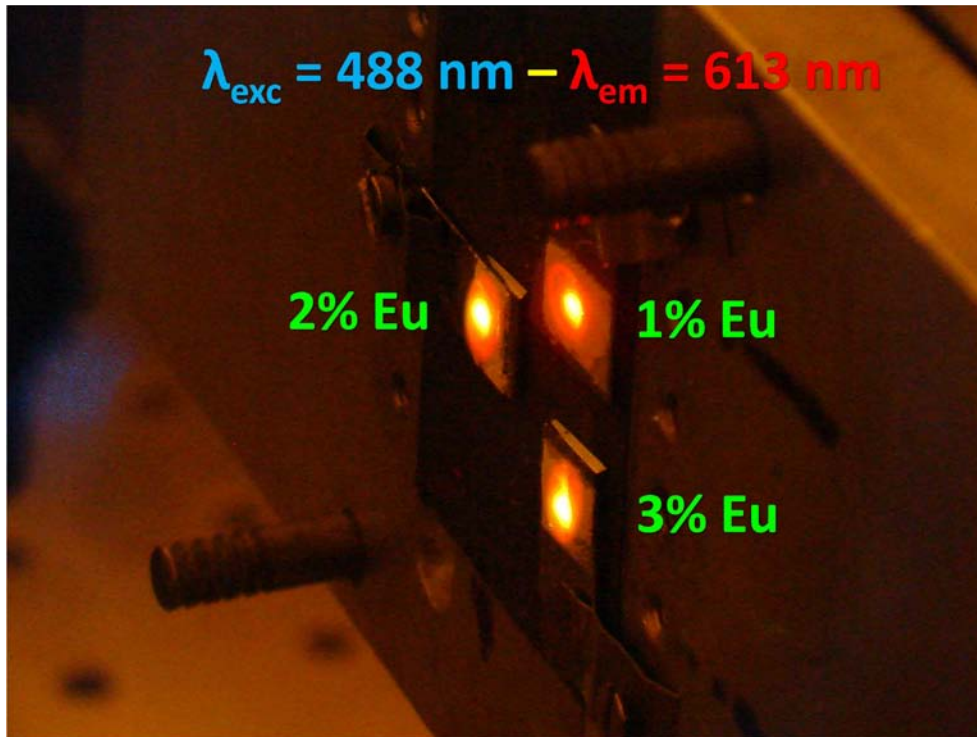


Figura 5.26. Montaje experimental para las medidas del tiempo de vida media para los distintos xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ .

➤ *Xerogeles de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $\text{Er}^{3+}$*

El estudio de fotoluminiscencia fue realizado tanto en el rango visible como en el IR del espectro electromagnético de la luz, ya que los iones  $\text{Er}^{3+}$  presentan bandas de

emisión en ambos rangos, aunque la de mayor interés es la que se produce en el IR, que es la transición correspondiente a la desexcitación desde el primer estado excitado ( ${}^4I_{13/2}$ ) hasta el nivel fundamental ( ${}^4I_{15/2}$ ). En la figura 5.27 se muestran los espectros de PL obtenidos para el xerogel dopado con 2 mol % calcinado a diferentes temperaturas durante una hora (los espectros de los xerogeles dopados con 1 y 3 mol % se muestran en el anexo V). Los xerogeles sin T/T no presentan emisión alguna lo que puede estar asociado a la presencia de agua, ya que como se ha comentado anteriormente, el grupo hidroxilo favorece la desexcitación por vías no radiativas, además de presentar una banda de absorción a  $\sim 1400$  nm, siendo el  $\text{Er}^{3+}$  más sensible a su presencia que el  $\text{Eu}^{3+}$ . Por ello es necesario proceder a la calcinación de los mismos para observar las bandas esperadas

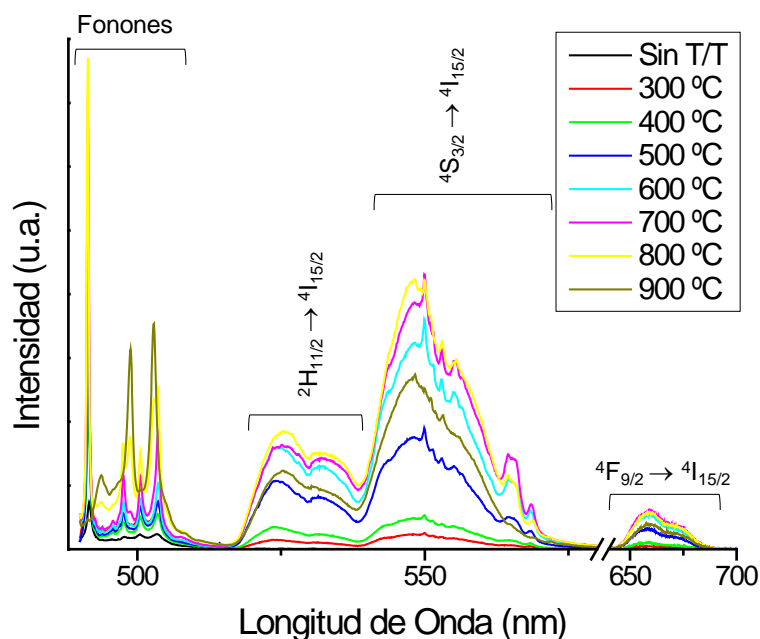


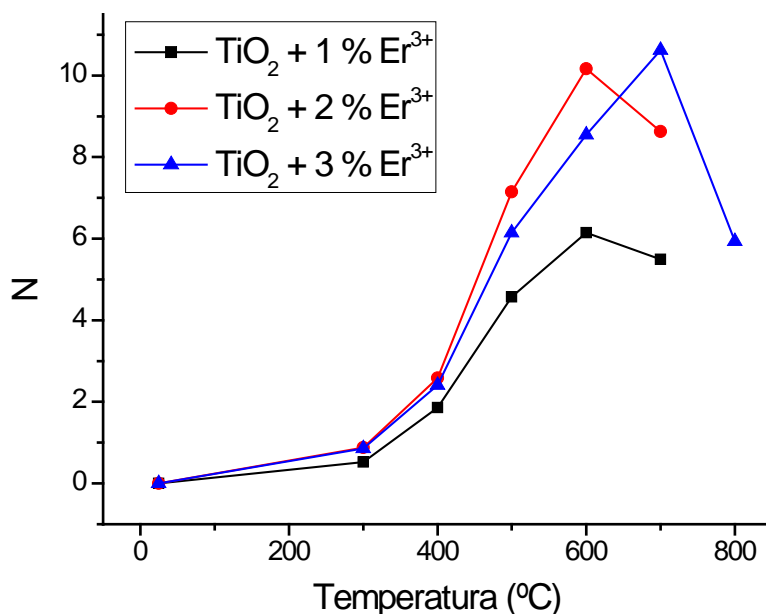
Figura 5.27. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para el xerogel de  $\text{TiO}_2 + 2$  mol %  $\text{Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

aproximadamente a 520, 540 y 650 nm, asociadas a las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , respectivamente.<sup>9</sup> Como se puede observar, las bandas que

aparecen son muy anchas indicando, al igual que en el caso del  $\text{Eu}^{3+}$ , que el  $\text{Er}^{3+}$  se sitúa en posiciones con un entorno heterogéneo por la presencia de defectos o por estar cerca de la superficie de las nanopartículas. Sin embargo, al igual que sucedía con el  $\text{Eu}^{3+}$ , en la banda a 550 nm aparecen picos más estrechos que indican la presencia de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en un entorno ordenado, esto es, en la red de  $\text{TiO}_2$ , alejada, por tanto, de la superficie. Uno de los aspectos a destacar es que a diferencia de los xerogeles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ , los picos estrechos se observan claramente para todas las concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$  y no sólo para las más bajas. Esto puede estar relacionado con el menor radio iónico del  $\text{Er}^{3+}$ ,<sup>151,152</sup> que facilita su difusión a través de la red de titanía requiriendo una menor energía, lo que explica también la gran anchura de las bandas ya que puede ocupar posiciones más variadas. Además, por TDRX se ha observado que el  $\text{Eu}^{3+}$  estabiliza la fase anatasa hasta temperaturas ligeramente más altas, lo que estaría de acuerdo con lo observado por fotoluminiscencia, ya que si los iones se sitúan mayoritariamente en la cercanía de la superficie, la movilidad de los átomos que forman la red de  $\text{TiO}_2$  está más impedida (más fácil en la superficie que en el interior de la red de  $\text{TiO}_2$ ) y, por tanto, el ordenamiento, que implica el aumento de la cristalinidad (y del tamaño) se ve más inhibido. Sin embargo, al igual que en los dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ , muchos de estos picos desaparecen a partir de 800 °C lo que puede estar relacionado con la formación de la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Con el fin de comparar distintas muestras con la misma fase cristalina, se calculó la eficiencia de PL (N), definida como la relación del área de PL respecto del área de los fonones (figura 5.28), al igual que en el caso de los xerogeles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . En primer lugar, la eficiencia de los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  es mucho menor que la de los dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto es lógico ya que en este caso la desexcitación no es debida a la transición entre el primer estado excitado y el fundamental y, por tanto, el sistema tiende a desexcitarse hasta el primer estado excitado. Como se puede observar, la eficiencia aumenta exponencialmente con la temperatura del tratamiento térmico hasta alcanzar un valor máximo que depende de la concentración, ya que para los xerogeles con 1 y 2 mol % se alcanza a 600 °C mientras que para el de 3 mol % se requiere una temperatura de calcinación de 700 °C. Esta mejora puede deberse a que al aplicar el tratamiento térmico se está favoreciendo una mayor difusión de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en la red de

TiO<sub>2</sub>, alcanzando la máxima posible a las temperaturas observadas. A partir de este máximo, la eficiencia fotoluminiscente disminuye de nuevo. Esto puede ser debido a la formación de la fase pirocloro Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en la que la pequeña distancia entre los iones Er<sup>3+</sup>, al igual que se observó en el caso del Eu<sup>3+</sup>, da lugar a procesos de desexcitación no radiativa. Otra de las observaciones a destacar es que la eficiencia es mayor para el xerogel dopado con 2 mol %, lo que indica que en el caso del dopado con 3 mol % existen procesos de desexcitación no radiativa que inhiben la emisión de luminiscencia en el rango visible.



**Figura 5.28.** Relación (N) entre las áreas de emisión de fotoluminiscencia y de los fonones en función de la temperatura de calcinación para los xerogeles donde la fase anatasa es la mayoritaria.

En el caso de la fotoluminiscencia en el IR, se estudiaron los espectros de desexcitación normalizados a 1 a las distintas temperaturas como se muestra en la figura 5.29, con el fin de observar los cambios en la forma de la banda. La emisión en los xerogeles sin T/T es muy débil como se puede apreciar por la relación señal/ruido. Dicha relación, es decir, la

emisión, aumenta al someter los xerogeles a un tratamiento térmico. Esto puede estar relacionado con la presencia de grupos hidroxilo los cuales se eliminan al aplicar el tratamiento térmico y a la formación de la solución sólida intersticial, impidiendo los procesos de desexcitación no radiativa a través de los grupos OH. Por otra parte, la forma de la banda cambia notablemente de una banda ancha a otra banda con picos más estrechos y definidos, lo que indica que los iones  $\text{Er}^{3+}$  están situados en un entorno más cristalino, debido a la difusión de los iones, desde la superficie hacia posiciones intersticiales de la red de  $\text{TiO}_2$ , observada por TDRX. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta el número de picos estrechos que aparecen en la banda, lo que supone que los iones  $\text{Er}^{3+}$  ocupan distintas posiciones y tienen entornos diferentes. Para la concentración de 1 mol % se obtiene la mejor definición, como se puede observar comparando los picos que aparecen a, aproximadamente, 1545, 1550, 1560, 1570 y 1580 nm. Hasta 700 °C el pico que aparece a 1532 nm es el más intenso para todas las concentraciones; sin embargo, a partir de 800 °C su intensidad empieza a disminuir, siendo esta variación más pronunciada a menor concentración de  $\text{Er}^{3+}$ , hasta llegar a su desaparición a 900 °C. Esto puede estar relacionado con la aparición de la fase rutilo y la posterior formación de la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ya que las bandas que aparecen a 900 °C están presentes anteriormente pero solapadas por la banda más intensa de 1532 nm.

Con el fin de conocer cuál de las concentraciones y qué temperatura de calcinación son las óptimas para la emisión en el IR se midió el tiempo de vida media. En la figura 5.30 se muestran los tiempos medidos para los distintos xerogeles en función de la temperatura del tratamiento térmico. En todos los casos, se observa un aumento del tiempo de vida media de forma exponencial con la temperatura hasta alcanzar el valor máximo a 800 °C, decreciendo después a 900 °C excepto en el caso del xerogel dopado con 3 mol %. Según lo observado anteriormente en los espectros de PL, cabe esperar que el mayor tiempo de vida media se obtenga entre 600 y 700 °C, ya que el pico de 1532 nm es el más intenso de la banda, y no a 800 °C que es cuando empieza a desaparecer. Esto puede explicarse debido a que a partir de 800 °C se forma la solución sólida con estructura tipo rutilo y, por tanto, se empieza a formar la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Esto

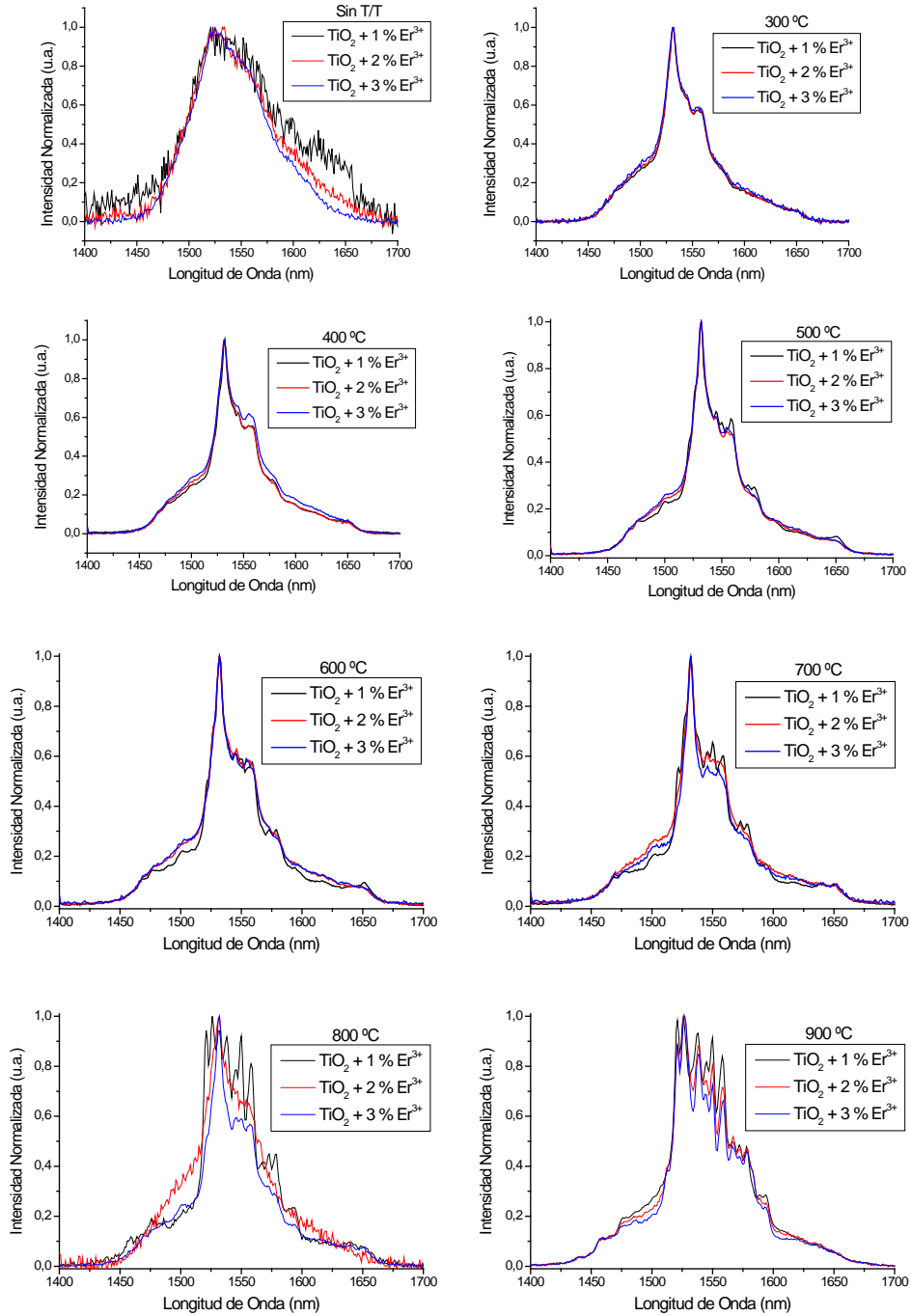


Figura 5.29. Espectros normalizados de fotoluminiscencia de los xerogeles de TiO<sub>2</sub>/Er<sup>3+</sup> en función de la temperatura de calcinación. La banda que se observa es la debida a la transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

supone que los iones que aún sigan en la red de anatasa, en menor concentración, están más distanciados unos de otros y, por tanto, las interacciones son menores, favoreciendo así la activación de iones  $\text{Er}^{3+}$  que anteriormente estaban inactivos, dando lugar a que el tiempo de vida aumente. Esto estaría de acuerdo con que a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , que ya se ha transformado toda la fase anatasa en rutilo y se ha formado la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  donde los iones  $\text{Er}^{3+}$  se encuentran a una distancia menor, el tiempo de vida disminuya bruscamente. Por otra parte, se observa que los mayores tiempos de vida media son obtenidos para el xerogel dopado con 1 mol %. Al aumentar la concentración, disminuye el tiempo de vida aunque en el caso del estudio realizado en el visible, la mayor eficiencia de luminiscencia se obtenía para los xerogeles dopados con 2 mol %. Ambos resultados coinciden en que el xerogel con 3 mol % presenta procesos de desexcitación no radiativa que vendrán descritos principalmente por interacciones entre iones  $\text{Er}^{3+}$ , ya que tanto en el visible como en el IR se obtienen valores menores de los esperados. Sin embargo, en el caso de los xerogeles dopados con menores concentraciones de 3 mol % se deduce que, a

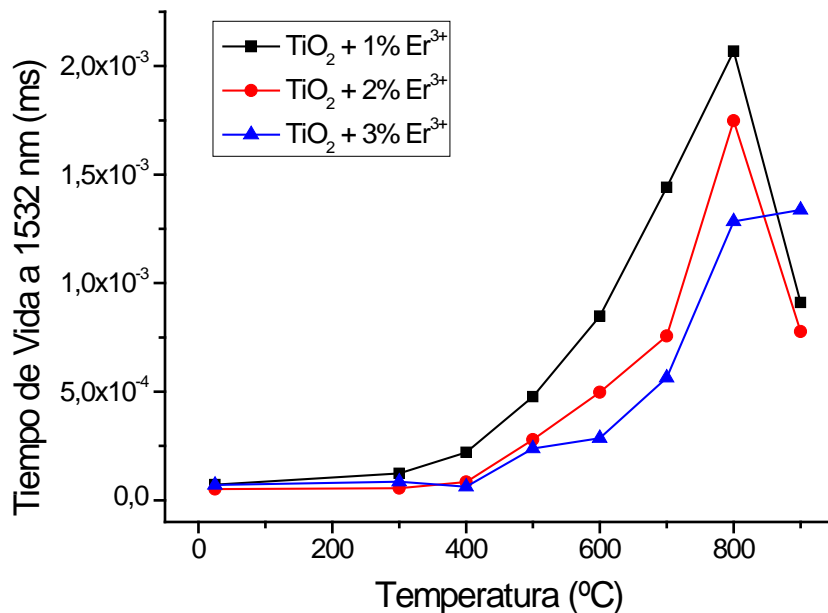


Figura 5.30. Tiempos de vida media de la emisión debida a la transición  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de los xerogeles  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.



pesar de que ambos se desexcitan parcialmente a través de la emisión radiativa en el rango visible, los xerogeles con 2 mol % presentan una mayor eficiencia de emisión en este rango que se manifiesta en forma de un menor tiempo de vida media en el IR. Los xerogeles dopados con 1 mol % presentan una menor eficiencia en el visible y un mayor tiempo de vida en el IR que los dopados con 2 mol %, lo que permite deducir que a menores concentraciones se favorece la emisión a 1532 nm. Además, los resultados obtenidos de un mayor tiempo de vida media a 800 °C sugieren que para favorecer aún más la emisión en el rango IR se deben preparar soles y xerogeles con un menor contenido de  $\text{Er}^{3+}$ .

En la figura 5.31 se muestra la variación de la intensidad de luminiscencia a 1532 nm en función de la temperatura de calcinación. Es necesario tener en cuenta que la intensidad es directamente proporcional al número de iones  $\text{Er}^{3+}$  activos y al tiempo de vida media. Inicialmente, la intensidad aumenta de forma exponencial al igual que el tiempo de vida media; sin embargo, la máxima emisión se obtiene en todos los casos cuando se alcanzan temperaturas de calcinación de 700 °C. A temperaturas mayores, la intensidad disminuye a pesar de que el tiempo de vida aumenta. Esto está indicando que el número de iones  $\text{Er}^{3+}$  activos ha disminuido notablemente, lo cual está relacionado con la formación de la solución sólida con estructura tipo rutilo y del pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  como se había comentado anteriormente. El resto de iones activos son, por tanto, los que continúan en la fase anatasa o rutilo en forma de solución sólida. Por otra parte, a menor concentración de  $\text{Er}^{3+}$ , mayor intensidad de luminiscencia. Esto está directamente relacionado con el tiempo de vida pero también con la presencia de iones  $\text{Er}^{3+}$  activos, confirmando que a mayor concentración la probabilidad de que se produzcan mecanismos de desexcitación no radiativa es mayor.

Otro de los fenómenos que presenta el ion  $\text{Er}^{3+}$  es el proceso de “up-conversion” (UC). Como el  $\text{Er}^{3+}$  muestra un mayor tiempo de vida media a menores concentraciones, se han seleccionado los xerogeles dopados con 1 mol % para el estudio de UC utilizando un láser de  $\lambda = 976$  nm, consiguiendo excitar los electrones desde el nivel  $^4\text{I}_{15/2}$  hasta el  $^4\text{I}_{11/2}$  y posteriormente, al absorber un segundo fotón, hasta el nivel  $^4\text{F}_{7/2}$ . En la figura 5.32 se muestran los espectros obtenidos sin normalizar y normalizados al máximo del pico

que aparece a  $\sim 1565$  nm. El espectro es muy similar al obtenido cuando se excita con el láser de  $\lambda = 488$  nm ya que se observa que las bandas a 530, 550 y 660 nm son anchas. También se aprecian ciertas diferencias ya que en la banda a 550 nm, el pico que aparece a 565 nm es mucho más intenso que en el caso del espectro obtenido en el visible, donde la banda a 550 nm es más intensa que el pico de 565 nm.

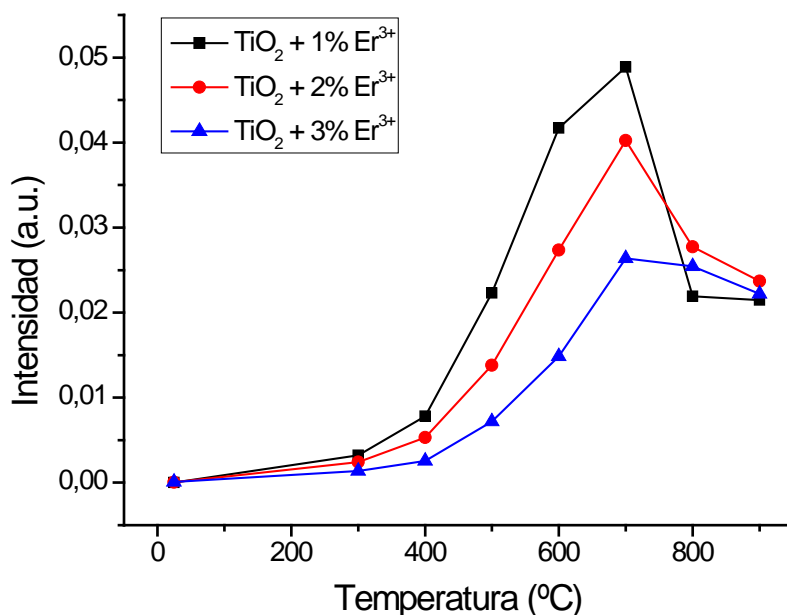


Figura 5.31. Variación de la intensidad de emisión del pico a 1532 nm en función de la temperatura de calcinación.

Esto puede indicar que al utilizar esta longitud de onda de excitación, tan sólo ciertos iones Er<sup>3+</sup> están siendo excitados, es decir, solo se excitan los iones que están en tales posiciones que permiten la absorción del segundo fotón que posteriormente dará lugar al espectro de emisión obtenido. Por otra parte, la forma de las bandas no parece sufrir demasiados cambios al aplicar el tratamiento térmico, excepto en la intensidad del pico que aparece a 565 nm con respecto al que aparece a 550 nm. En este caso, se puede apreciar que la relación de intensidades entre ambos aumenta hasta 600-700 °C, y a partir de 800 °C empieza a disminuir hasta que a 900 °C ha desaparecido el pico de 565 nm, la

forma de la banda de 550 nm se ensancha y no se observan los picos estrechos a 550 y 555 nm. Una vez más, esto es indicativo de la formación de la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y a la presencia de iones  $\text{Er}^{3+}$  activos en la fase rutilo, ya que las bandas han cambiado debido a que los iones  $\text{Er}^{3+}$  se encuentran ahora en otras posiciones. Esto también permite deducir que existe una mayor variedad de sitios cristalinos cuando los iones se encuentran en los intersticios de la red de anatasa, ya que aparece una mayor variedad de picos estrechos que cuando está presente y únicamente la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y la solución sólida con estructura tipo rutilo, donde quedarán formando solución sólida una menor cantidad de iones  $\text{Er}^{3+}$  debido a la segregación de los mismos hacia la superficie que, por tanto, al estar cerca de la misma dan lugar a las bandas anchas observadas. Además, de estas medidas se deduce que los espectros de UC son más sensibles al cambio de fase que los de desexcitación directa, como así lo demuestra la variación del pico de 565 nm a medida que se da la transformación anatasa-rutilo (700 °C, ver figura 5.10a), ya que a mayor cantidad de solución sólida con estructura tipo rutilo, menor es la intensidad del pico de 565 nm y mayor es la anchura del pico de 550 nm.

Los espectros obtenidos por UC ( $\lambda = 976$  nm) con distinta forma a los obtenidos directamente por desexcitación directa ( $\lambda = 488$  nm), indican que los iones  $\text{Er}^{3+}$  ocupan distintas posiciones en la red de  $\text{TiO}_2$ . Para confirmarlo se ha excitado también con una longitud de onda de 496 nm. En la figura 5.33 se pueden observar los espectros obtenidos para el xerogel dopado con 1 mol % calcinado a 700 °C. Los tres espectros son parecidos pero cada uno presenta dentro de la misma banda ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) distintos picos, indicando que como mínimo existen tres posiciones distintas en las que se sitúan los iones  $\text{Er}^{3+}$ . Una característica común es que las tres se hallan en un entorno cristalino, ya que los picos que se observan son muy estrechos y están bien definidos, destacando especialmente los excitados con  $\lambda = 496$  y 976 nm. El espectro obtenido al excitar con  $\lambda = 488$  nm presenta una banda ancha compuesta de varios picos estrechos, dos de los cuales (~1525 y 1536 nm) no se observan en los otros espectros, pero ninguno de ellos presenta la buena resolución de los espectros obtenidos a las otras dos longitudes de onda. Esto puede indicar que cuando se utiliza esta longitud de onda se excitan preferentemente los iones cercanos a la superficie que poseen un entorno más heterogéneo que los excitados

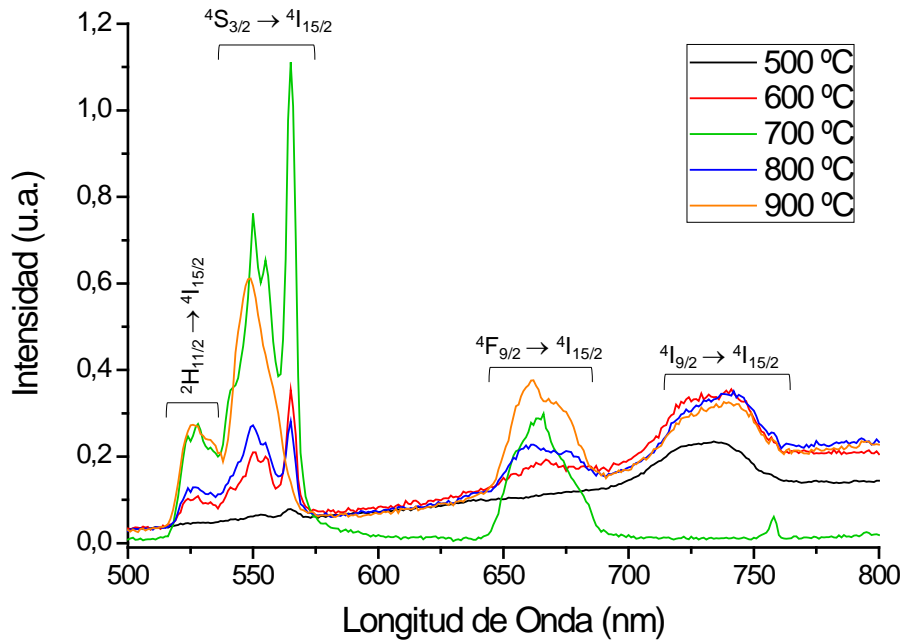


Figura 5.32a. Espectros sin normalizar de “up-conversion” del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

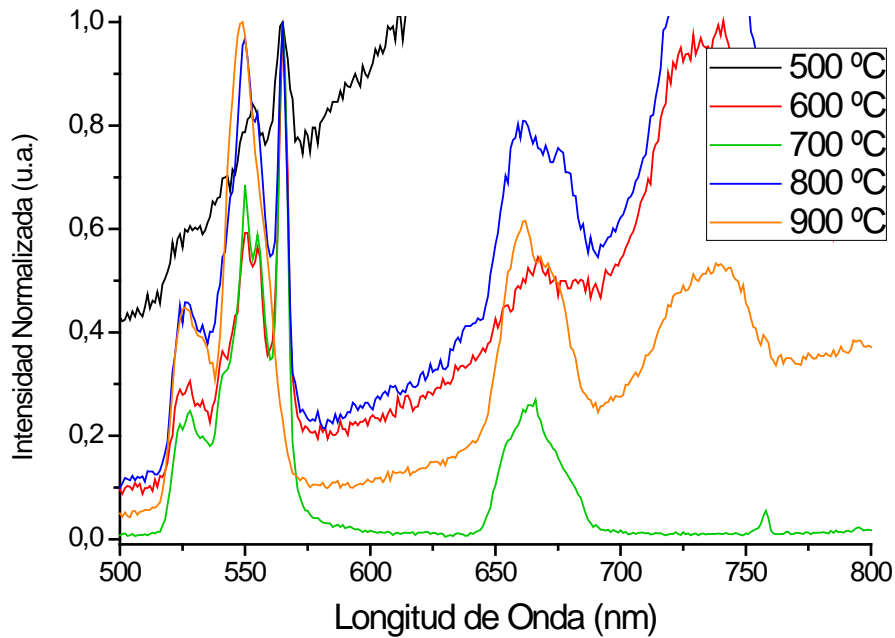


Figura 5.32b. Espectros normalizados (con respecto al pico que aparece a 565 nm) de “up-conversion” del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.

con las otras dos longitudes de onda. Así, el pico que aparece a 1532 nm está completamente resuelto y aparecen otros que no se observan en los otros espectros a 1470, 1500 y 1520 nm, cuando se excita con  $\lambda = 496$  nm, y a 1510, 1515 y 1518 nm, cuando se excita con  $\lambda = 976$  nm. Esto también estaría de acuerdo con los sitios propuestos por Antic et al.<sup>73</sup> para los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ya que la diferencia de tamaños es pequeña y su química y comportamiento es muy parecido, pudiendo extrapolarse al caso de los xerogeles dopados con  $\text{Er}^{3+}$ ; sin embargo, dichos autores solo detectaron una única posición para los iones  $\text{Er}^{3+}$  a diferencia de las tres detectadas en este trabajo.

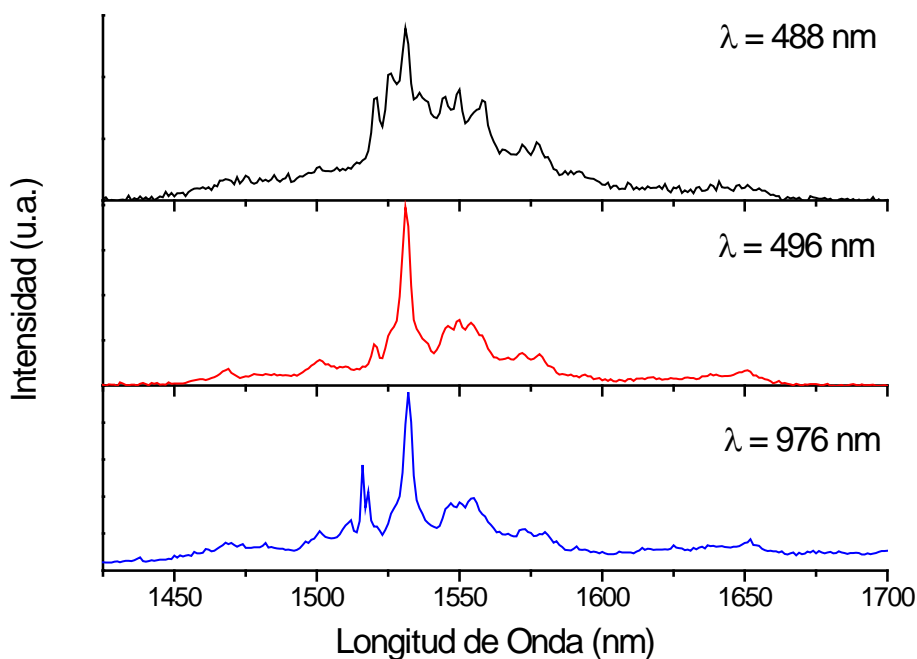


Figura 5.33. Espectros de fotoluminiscencia del xerogel de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  calcinado a  $700 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$  en función de la longitud de onda de excitación. Transición  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .

En resumen, las medidas de fotoluminiscencia han permitido confirmar la formación de una solución sólida intersticial al someter a un tratamiento térmico los distintos xerogeles. Además, utilizando diferentes fuentes de excitación y diferentes detectores para el registro de la señal de luminiscencia emitida en el rango visible o IR

del espectro electromagnético de la luz, se han determinado hasta tres posiciones distintas de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en la red de  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, se ha observado que para favorecer la emisión en el rango IR es necesario dopar el xerogel con bajas concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$  ya que el tiempo de vida media medido es mayor para un contenido de 1 mol %. En el caso del xerogel dopado con 2 mol % se observa que su tiempo de vida media en el IR es menor que el de 1 mol % pero sin embargo, la eficiencia de PL en el rango visible es mayor. Mientras tanto, el xerogel dopado con 3 mol % muestra el menor tiempo de vida media en el IR y menor eficiencia de luminiscencia en el visible, indicando que a esta concentración ocurren fenómenos de desexcitación no radiativa. Por último, a pesar de que el mayor tiempo de vida media en el IR se obtiene para los xerogeles calcinados a 800 °C, la temperatura óptima de calcinación es la de 700 °C ya que a 800 °C se forma la solución sólida con estructura tipo rutilo, a partir de la cual se forma la fase pirocloro  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Esto hace que haya una menor concentración de iones  $\text{Er}^{3+}$  en la red de anatasa favoreciendo la separación entre los mismos y disminuyendo así los fenómenos de desexcitación por mecanismos no radiativos, los cuales suelen producirse por las interacciones entre distintos iones  $\text{Er}^{3+}$ .

# **Capítulo VI**

## **Preparación y Caracterización de Recubrimientos de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$ )**





Una vez preparados los distintos materiales, es necesario su conformado de cara a una posible aplicación. Para ello, en esta tesis se han utilizado tres técnicas diferentes de conformado de recubrimientos (láminas delgadas): centrifugación, inmersión y deposición electroforética (EPD). Cada una requiere unas condiciones distintas y sus parámetros de conformado influyen decisivamente sobre las características finales del recubrimiento. Por ello, en este capítulo se muestra el estudio de la influencia de los distintos parámetros de cada técnica sobre las propiedades del recubrimiento final. Los recubrimientos de mayor calidad serán los seleccionados para el estudio de las propiedades estructurales, como el espesor, y ópticas, como el índice de refracción o la emisión fotoluminiscente.

En el caso de los materiales de TiO<sub>2</sub> dopados con lantánidos no se encuentran trabajos de recubrimientos preparados por EPD. Sí que se encuentran algunos preparados por otras técnicas como inmersión<sup>56,134</sup> o ablación láser,<sup>135</sup> pero la versatilidad de la técnica de EPD para la obtención de recubrimientos de mayor espesor, densos y con distinta forma, ha permitido establecer como uno de los objetivos de este trabajo el uso de esta técnica para la preparación de estos recubrimientos y evaluar así sus propiedades ópticas.

### **6.1. Preparación de láminas delgadas**

El estudio de los parámetros de cada técnica es un requisito necesario para encontrar las condiciones óptimas que permitan la preparación de láminas delgadas que presenten alta homogeneidad y calidad óptica. Usando la técnica de centrifugación, los diferentes parámetros que influyen sobre el recubrimiento son la cantidad de suspensión utilizada, las velocidades de cada etapa y la duración de las mismas. En inmersión, el parámetro determinante es la velocidad de extracción utilizada. Finalmente, en la técnica de deposición electroforética, existen dos parámetros específicos, a los que se une un tercero, que es la propia contribución del proceso de extracción a la deposición, y cuya contribución es mínima. Los dos parámetros de la EPD son el voltaje o la intensidad aplicada y el tiempo de deposición, es decir, el tiempo que se aplica el voltaje o la intensidad. Aunque la contribución de la velocidad de extracción es mínima en términos de espesor, sí que puede influir sobre la homogeneidad del recubrimiento.

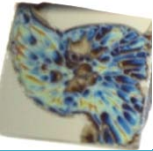
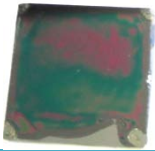
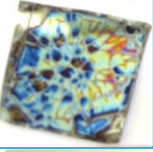
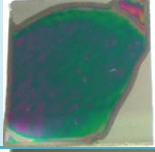
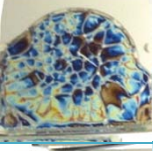
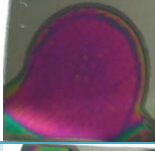
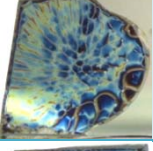
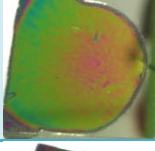

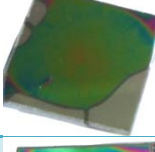
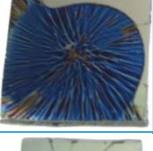
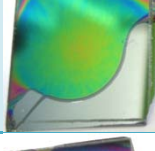
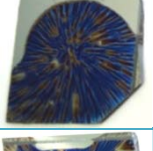
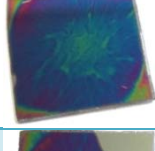
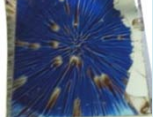
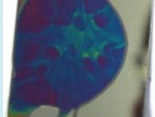
Una de las características del sol o de la suspensión que influye en las tres técnicas es la viscosidad. La viscosidad determina en gran medida el espesor del recubrimiento así como su homogeneidad y por ello es necesario el control de los parámetros de la técnica que se utiliza para la obtención de recubrimientos de alta calidad, presentándose a continuación los resultados más relevantes.

### 6.1.1. Centrifugación

Si bien la centrifugación se usa frecuentemente para preparar recubrimientos a partir de soles poliméricos, el empleo de soles coloidales no está bien estudiado. En todos los casos, se utilizaron substratos de Si (100) de dimensiones  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  sobre los que se depositaron los soles (0.1 mL) en el centro, previo al inicio del giro. Teniendo en cuenta las curvas de viscosidad (sección 4.1.3), se pueden diferenciar dos tipos de soles: de alta viscosidad, los dopados con 3 mol %, y de baja, el resto de soles.

En la tabla 6.1 se muestran los parámetros estudiados y las imágenes de los recubrimientos obtenidos para los soles dopados con 2 y 3 mol %  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. La selección de estos soles fue para determinar la influencia de la viscosidad sobre las características del recubrimiento así como la medida de las propiedades fotoluminiscentes, ya que son los que mayor eficiencia de luminiscencia presentan en los xerogeles. A priori se puede observar que la viscosidad influye en la homogeneidad del recubrimiento de forma importante ya que cuanto más alta es, mayor es la homogeneidad y, además, es menos susceptible a la variación de la velocidad y tan solo a muy altas velocidades se observan inhomogeneidades. Sin embargo, en el caso de los soles con menor viscosidad es mucho más difícil encontrar unas condiciones óptimas para la obtención de un recubrimiento homogéneo. La velocidad de la primera etapa es determinante para que el sol cubra por completo el substrato, por ello, se observó que se obtenían mejores resultados cuando se utilizaban bajas velocidades durante tiempos largos. En la segunda etapa, las bajas velocidades provocaban la obtención de recubrimientos con una alta inhomogeneidad que dan la sensación de estar escamados. A medida que aumenta la velocidad de esta segunda etapa, la apariencia escamada cambia a una apariencia radial, es decir, desde el centro del recubrimiento parten líneas radiales hacia los extremos del

Tabla 6.1. Recubrimientos obtenidos por centrifugación sobre sustratos de Si (100) de dimensiones 1.5x1.5 cm<sup>2</sup> utilizando distintos parámetros.

TiO <sub>2</sub> + 2 mol % Eu <sup>3+</sup>			TiO <sub>2</sub> + 3 mol % Eu <sup>3+</sup>		
v <sub>1</sub> (rpm) / t <sub>1</sub> (s)	v <sub>2</sub> (rpm) / t <sub>2</sub> (s)	Recubrimiento	v <sub>1</sub> (rpm) / t <sub>1</sub> (s)	v <sub>2</sub> (rpm) / t <sub>2</sub> (s)	Recubrimiento
1000/9	1500/30		500/18	1500/30	
1000/18	1500/30		500/18	2500/30	
500/18	1500/30		500/18	3500/30	
500/18	2500/30		500/18	5000/30	
500/18	4000/30		500/18	5500/30	
500/18	5500/30		500/18	6500/30	
500/18	6500/30		500/18	7000/30	
500/18	9000/30		500/18	9000/30	

mismo. Estos efectos son los denominados “cometas” y están asociados a un exceso de velocidad.<sup>185</sup> Otro de los cambios que se aprecian a simple vista es la coloración del recubrimiento. Estos cambios indican variaciones en el espesor y son más notables en el caso de los recubrimientos dopados con 3 mol % ya que al ser más viscoso el sol, la velocidad influye de forma más notable en el espesor final.

Teniendo en cuenta que el sustrato no se recubre por completo y que en el caso de los soles de menor viscosidad, que a baja velocidad genera recubrimientos escamados y que al aumentar la velocidad se producen defectos tipo cometa, no es posible la obtención de recubrimientos homogéneos por medio de esta técnica, lo que hace necesario el uso de otras técnicas de conformado.

### **6.1.2. Inmersión**



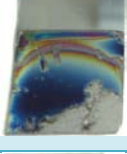
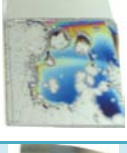
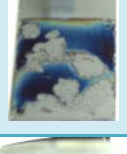



La técnica de inmersión es una de las técnicas más versátiles para la obtención de recubrimientos con alta homogeneidad ya que se pueden usar una gran variedad de sustratos, formas, condiciones, etc., sin necesidad de grandes y costosos equipamientos.

Al igual que en la técnica de centrifugación, inicialmente se intentaron depositar los soles directamente sobre sustratos de Si (100) utilizando una velocidad constante de 0.5 mm/s. Se decidió utilizar una velocidad baja debido a la difícil evaporación del agua con el fin de obtener un recubrimiento más homogéneo. Gracias también a su alta tensión superficial se obtiene un recubrimiento más delgado, siendo el proceso de secado más favorable que en uno de mayor espesor. Sin embargo, como se puede observar en la tabla 6.2, los recubrimientos obtenidos no son homogéneos y presentan zonas no recubiertas. Esto puede ser debido a la alta tensión superficial del agua ( $\sim 72 \text{ mN/m}^2$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>186,187</sup> y a su lento proceso de secado. Por ello, se adicionó etanol absoluto (EtOH) para disminuir la tensión superficial del agua (hasta  $\sim 25 \text{ mN/m}^2$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  con un 55 % p/p de EtOH)<sup>186,187</sup> y favorecer el proceso de secado. En la tabla 6.2 se muestran los recubrimientos obtenidos a medida que se adiciona EtOH. Al aumentar la cantidad de etanol, las zonas sin recubrimiento desaparecen y el recubrimiento es más homogéneo, alcanzando un mayor grado de homogeneidad cuando a 10 mL de sol se le adicionan 15 mL de EtOH (55 % p/p). En el caso del recubrimiento obtenido cuando se mezclan 12 mL

de sol y 13 mL de EtOH (48% p/p), a pesar de obtener recubierta toda la zona del sustrato que ha sido sumergida, en comparación con la que se ha considerado más homogénea (10 mL sol + 15 mL EtOH) se observa que la línea que aparece debido al proceso de secado está en una posición intermedia y, por tanto, el recubrimiento queda dividido en dos zonas. Por ello, se seleccionaron las condiciones en las que la línea de secado aparece en la parte más baja posible del recubrimiento, obteniendo así una superficie de mayor área homogénea y unos pocos milímetros de recubrimiento inhomogéneo. Este es uno de los defectos característicos de recubrimientos preparados por inmersión, ya que es la última zona en secarse y donde se acumula la suspensión que va escurriendo por efecto de la gravedad.

Debido a que las propiedades de los recubrimientos varían con respecto a las del material en volumen, los recubrimientos fueron caracterizados por TDRX en función de la temperatura, ya que una de las principales influencias sobre las propiedades fotoluminiscentes es la cristalinidad del material y la transformación de fase anatasa-rutilo. Inicialmente se realizaron ensayos de haz rasante (se desacopla theta de  $2\theta$ , se ajusta theta a bajos ángulos, y se hace un barrido de detector para medir  $I(\omega)$  para varios ángulos rasantes, pero las medidas no ofrecían mejoría relevante frente al barrido convencional por lo que se decidió realizar los ensayos utilizando este último. Para descartar variaciones que pudiera sufrir el sustrato, se realizó un estudio previo del mismo sin recubrimiento. En la figura 6.1 se puede observar el espectro obtenido del sustrato de Si (100) antes del tratamiento térmico, a 1000 °C in-situ y después del enfriamiento. De los difractogramas obtenidos se deduce que la capa de SiO<sub>2</sub> del sustrato (~2 nm de espesor) no sufre grandes variaciones con el tratamiento térmico. En la figura 6.2 se muestra el espectro de DRX en 3D para el recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sin dopar y un espectro del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> + 3 mol % Er<sup>3+</sup> obtenido tras el enfriamiento después de su estudio por TDRX. En la figura 6.3 se muestran las proyecciones en 2D sobre el plano T-2 $\theta$  de los difractogramas de los recubrimientos en 3D, los cuales no se muestran (a excepción del de TiO<sub>2</sub> sin dopar en la figura 6.2) debido al alto nivel de ruido. Al igual que ocurría en el caso de los xerogeles, existe un

**Tabla 6.2. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> obtenidos por inmersión sobre sustratos de Si (100) de dimensiones 2.5x5 cm<sup>2</sup> (v = 0.5 mm/s) con distintos contenidos de EtOH.**

V sol (mL)	V EtOH (mL)	V final (mL)	Recubrimiento
25	0	25	
23	2	25	
21	4	25	
19	6	25	
17	8	25	
15	10	25	
13	12	25	
10	15	25	

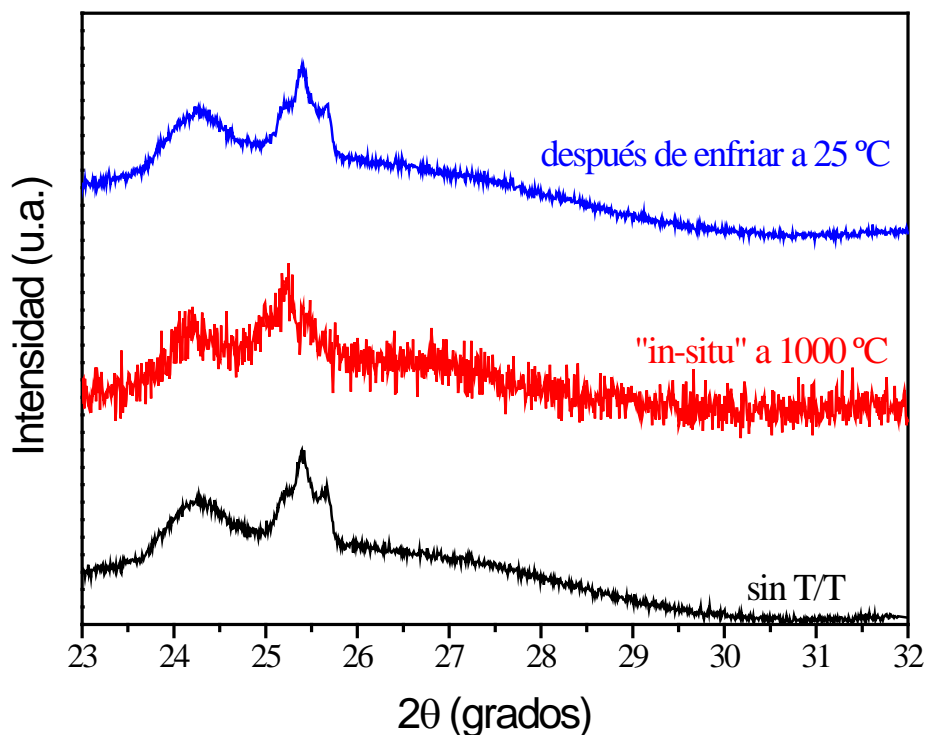
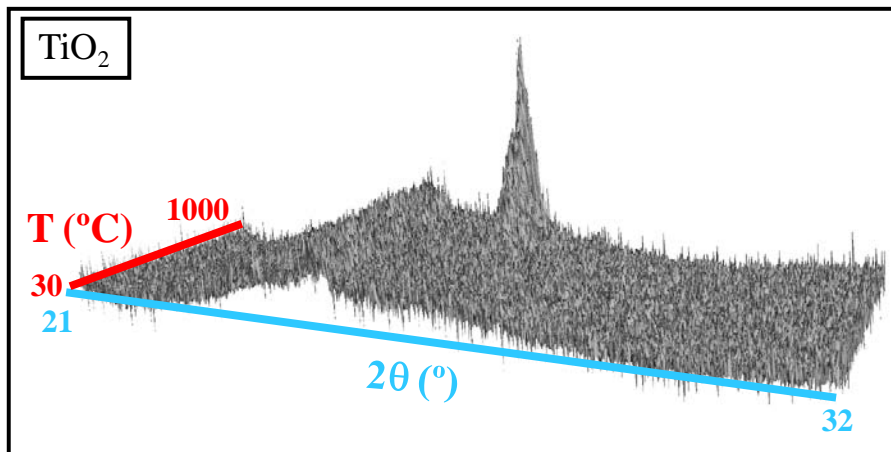


Figura 6.1. Difractograma de Rayos X del sustrato de Si (100) sin tratamiento térmico (sin T/T), a 1000 °C "in situ" y después del enfriamiento a 25 °C.

desplazamiento de los picos hacia ángulos  $2\theta$  menores debido a la expansión de la red cristalina de  $\text{TiO}_2$  con el tratamiento térmico. Sin embargo, en el caso de los xerogeles dopados, esta tendencia solo se veía a partir de una cierta temperatura ya que anteriormente se observaban desplazamientos hacia ángulos mayores, indicando la formación de una solución sólida. Aunque no hay evidencia cuantitativa debido a la interferencia del sustrato, sí que se aprecia cualitativamente. Sin embargo, lo que sí se observa claramente es la transición anatasa-rutilo, ya que el pico de rutilo aparece en una zona donde ya no hay más interferencia por parte del sustrato que un fondo mayor debido a la capa de  $\text{SiO}_2$ . En general, al igual que sucedía en los xerogeles, el dopado con los iones  $\text{Ln}^{3+}$  retrasa la transición anatasa-rutilo pero existen varias diferencias que es necesario destacar. Así, en el caso de los recubrimientos, la transición anatasa-rutilo

ocurre a mayores temperaturas que en el caso de los xerogeles, lo que puede ser debido al menor grado de libertad que presentan las partículas al estar soportadas sobre el sustrato, lo que provoca una interacción limitada entre ellas y, por tanto, un crecimiento más lento (ver descripción de los posibles mecanismos de crecimiento en la sección 5.1.2). Debido a esto, en todos los casos se observa cuándo se inicia la transformación de fases (660 °C para el xerogel de  $\text{TiO}_2$  sin dopar; 910, 930 y 950 °C para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol % de  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente; y 910, 940 y 955 para los xerogeles dopados con 1, 2 y 3 mol % de  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente) pero en ninguno se observa cuándo finaliza, ya que el análisis está hasta 1000 °C. Además, otra de las diferencias con respecto de los xerogeles es que no tiene lugar la formación de la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  al menos hasta 1000 °C. Esto puede ser debido a la diferencia en las temperaturas de transformación anatasa-rutilo, ya que esta fase se forma a partir de la solución sólida con estructura tipo rutilo a unas temperaturas  $\sim 200\text{-}400$  °C mayores que la temperatura de transición, formándose a temperaturas ligeramente más bajas a medida que aumenta la concentración de dopante, por lo que a mayores temperaturas cabe esperar que sí se forme dicho compuesto.





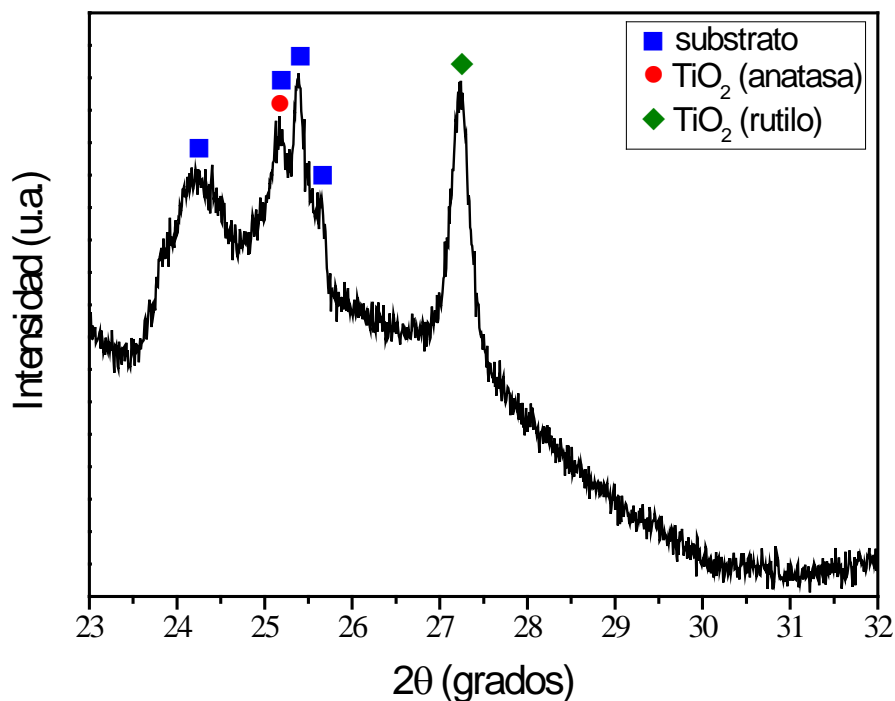
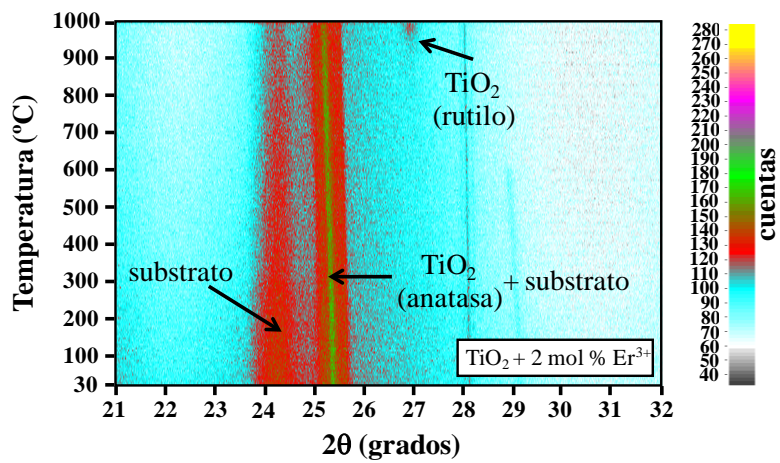
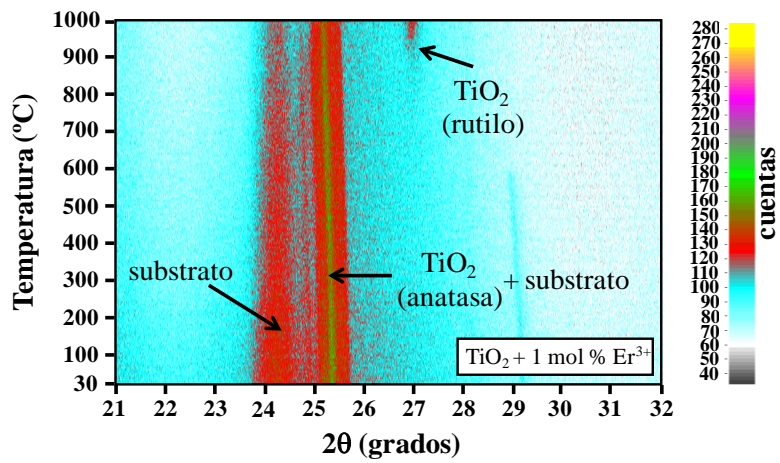
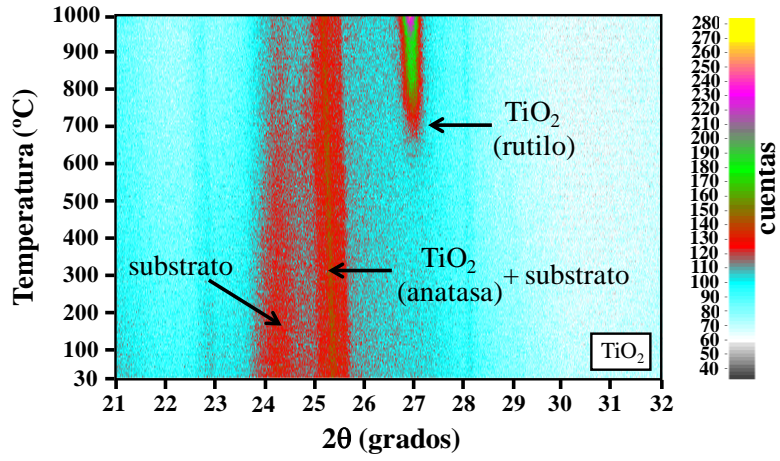
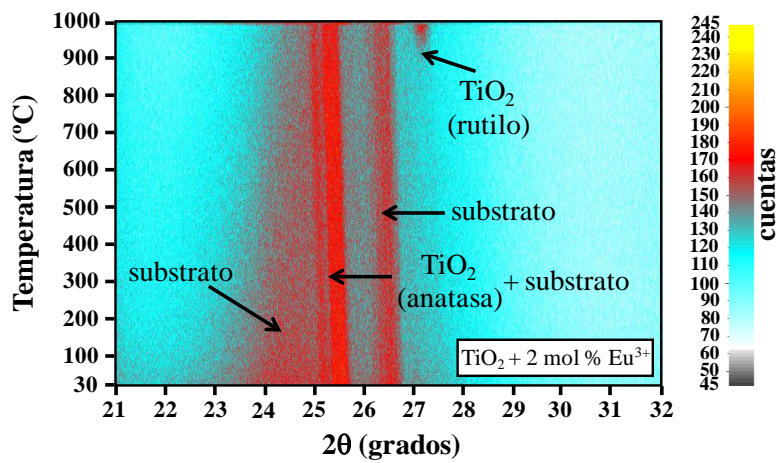
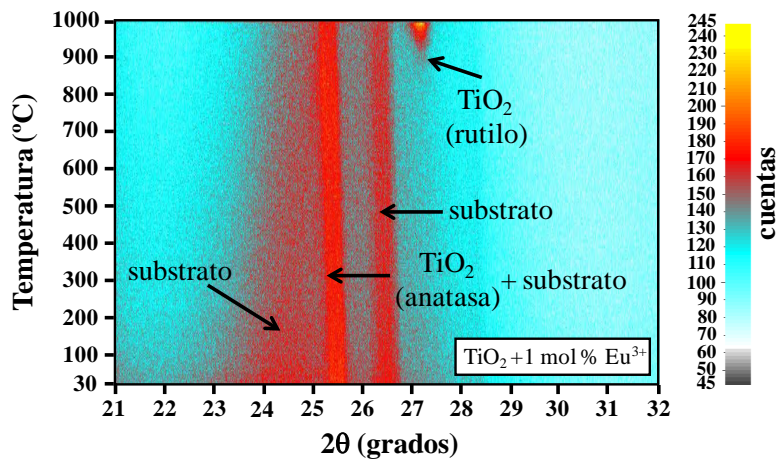
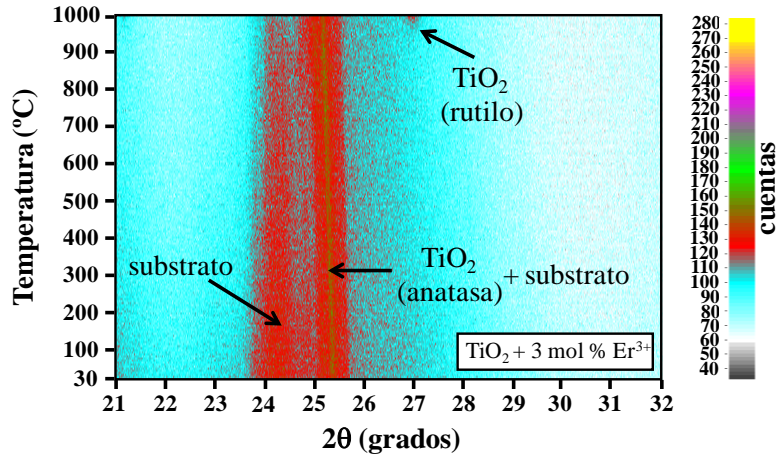


Figura 6.2. Diffractograma de Rayos X en 3D del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sin dopar (desde 30 hasta 1000 °C) y diffractograma de Rayos X del xerogel de TiO<sub>2</sub> dopado con 3 mol % de Er<sup>3+</sup> tras su enfriamiento a temperatura ambiente tras el análisis en función de la temperatura.

Una vez observadas estas diferencias con respecto al material en volumen se procedió al estudio de la fotoluminiscencia, pero los resultados obtenidos fueron una baja emisión difícil de detectar ya que se confundía con el ruido de la señal. Con el tratamiento térmico la señal mejoraba pero no lo suficiente como para considerar una emisión bien definida puesto que la relación señal/ruido seguía siendo bastante baja.

A la vista de estos resultados, se pensó que el problema podría ser debido a una baja cantidad de muestra (espesores pequeños) por lo que se decidió aumentar el espesor de los recubrimientos hasta dar con aquel que mostrase unas buenas propiedades ópticas. Para ello, se utilizó la técnica de deposición electroforética, pero en el caso del uso de Si





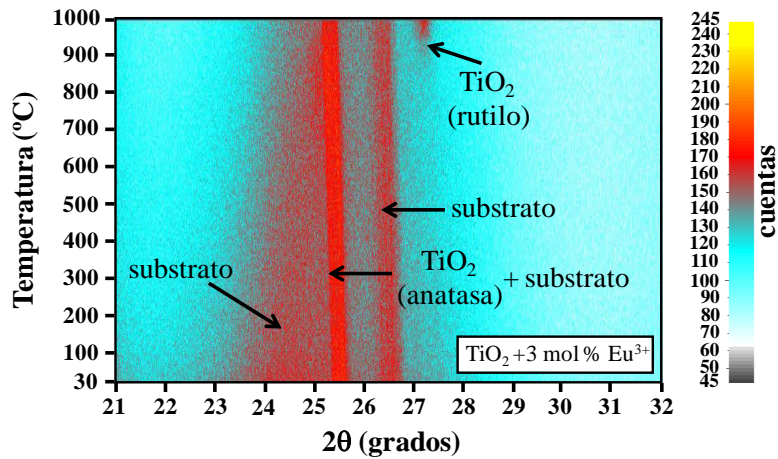


Figura 6.3. Proyecciones de los difractogramas de Rayos X en 3D sobre el plano T-2θ de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub>/Ln<sup>3+</sup>, donde Ln = Eu, Er (desde 30 hasta 1000 °C).

(100) como sustrato no se consiguió la obtención de recubrimientos de mayor espesor a pesar de utilizar altos valores de densidad de corriente. Por ello, se pensó en utilizar sustratos de acero 316L, pero previo a su uso fue necesario realizar un estudio de la homogeneidad y el espesor del recubrimiento en función de la velocidad de extracción del sustrato, utilizando como suspensión inicial los soles diluidos en etanol absoluto (10 ml sol + 15 mL EtOH, 55 % p/p). En la figura 6.4 se muestra la curva de espesor en función de la velocidad de extracción así como las fotografías de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> obtenidos. Como era de esperar, a medida que aumenta la velocidad de extracción, aumenta el espesor del recubrimiento hasta la velocidad de 2.6 mm/s. Posteriormente, a velocidades mayores, el espesor no aumenta, lo que puede ser debido a que se ha alcanzado el espesor crítico en esas condiciones experimentales: humedad relativa, temperatura, viscosidad del sol, etc. Por otra parte, la homogeneidad de los recubrimientos es mayor a menores velocidades de extracción, destacando especialmente las de 0.5 y 0.6 mm/s. Esto es debido a que el efecto de la tensión superficial es mayor cuanto más lentamente se extrae el sustrato, reteniendo así una mayor cantidad de suspensión y, por tanto, obteniendo un recubrimiento de menor espesor, lo que permite un proceso de secado más fácil. Además, los recubrimientos obtenidos a estas velocidades presentan una gran área de medida así como una alta transparencia y calidad óptica que al

aumentar la velocidad va disminuyendo. Así, en el caso del recubrimiento obtenido a 1.3 mm/s, se observa que el área es ligeramente menor y se ven más variaciones de color así como la presencia de algunas zonas opacas, indicando que las variaciones de espesor son mayores. A velocidades de 2.0 mm/s o superiores, el recubrimiento obtenido es opal, es decir, es un recubrimiento transparente (se observan los colores debidos al espesor) pero el grado de dispersión de la luz es elevado. Debido a que el interés de este trabajo es la preparación de recubrimientos con alta calidad óptica y con un mayor espesor utilizando la técnica de deposición electroforética, la velocidad seleccionada en el proceso de extracción ha sido 0.5 mm/s para obtener recubrimientos homogéneos, con alta calidad óptica y que además presenten una menor contribución al espesor total.

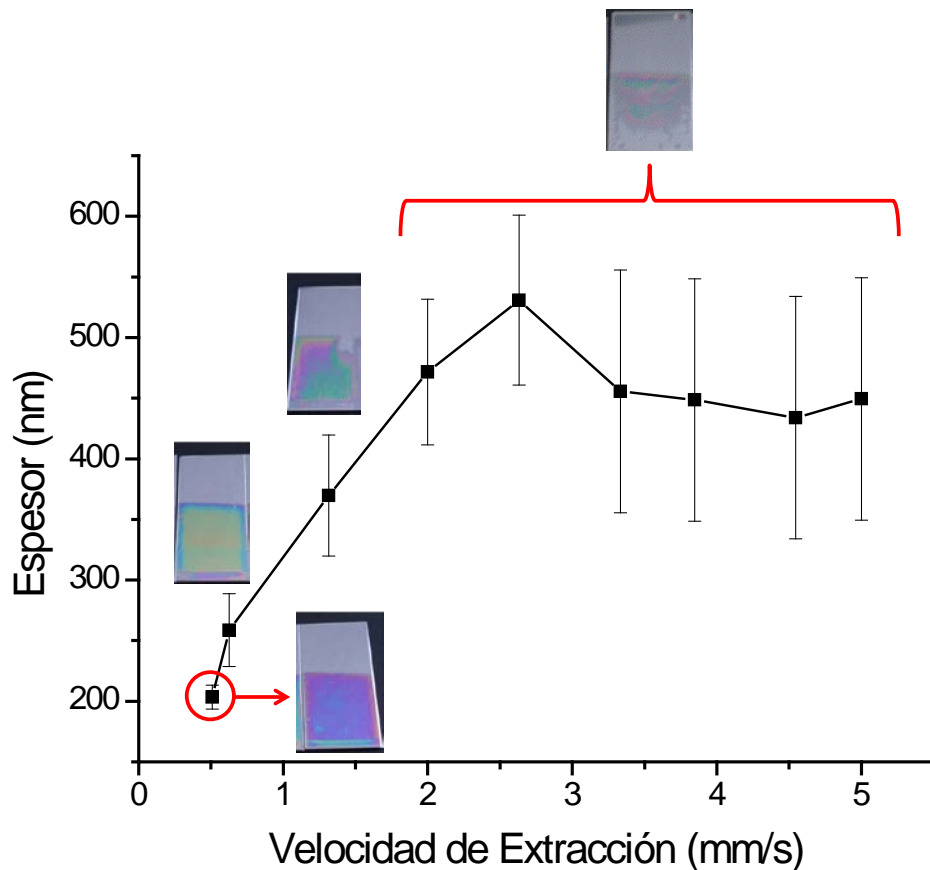


Figura 6.4. Variación del espesor de los recubrimientos obtenidos por inmersión sobre substratos de hacer 316L de dimensiones  $2 \times 4 \text{ cm}^2$  en función de la velocidad de extracción.

### 6.1.3. Deposición Electroforética (EPD)

Inicialmente se intentó trabajar con los soles sin la adición de EtOH, pero no se obtuvieron buenos resultados ya que la homogeneidad de los recubrimientos era muy baja y, además, el espesor no aumentaba. Esto está asociado a la hidrólisis del agua, ya que se genera un burbujeo constante en los electrodos por la formación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Esto disminuye la adhesión de las nanopartículas sobre el sustrato, facilitando el arrastre de las mismas por la alta tensión superficial del agua durante el proceso de extracción del sustrato. Sin embargo, la adición de EtOH no solo mejora la homogeneidad de los recubrimientos, sino que también inhibe la hidrólisis del agua ya que no se observa el burbujeo.

Previo a la preparación de los recubrimientos, es necesario realizar un estudio de las principales características del sol que afectan a la formación de recubrimientos por EPD, las cuales son el potencial zeta y la viscosidad. El primero porque determina sobre qué electrodo se depositan las nanopartículas y la segunda porque juega un importante papel sobre la velocidad de migración de las partículas así como sobre el espesor del recubrimiento cuando se extrae el sustrato. En la figura 6.5 se muestran las curvas de potencial zeta de los soles diluidos en EtOH. Como se puede observar, al pH inicial (pH ~3 por dilución) el valor del potencial zeta es alto y positivo indicando que las nanopartículas, al aplicar el campo eléctrico, van a migrar hacia el electrodo negativo. Además, el punto isoeléctrico (PIE) se ha desplazado en todos los casos hacia valores más altos de pH con respecto a los obtenidos en los soles de partida (sin diluir), lo que indica que se están adsorbiendo nuevas especies cargadas positivamente (por ejemplo [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) que, además, impiden ver el efecto que se observaba en el caso de los soles donde el PIE variaba ligeramente con

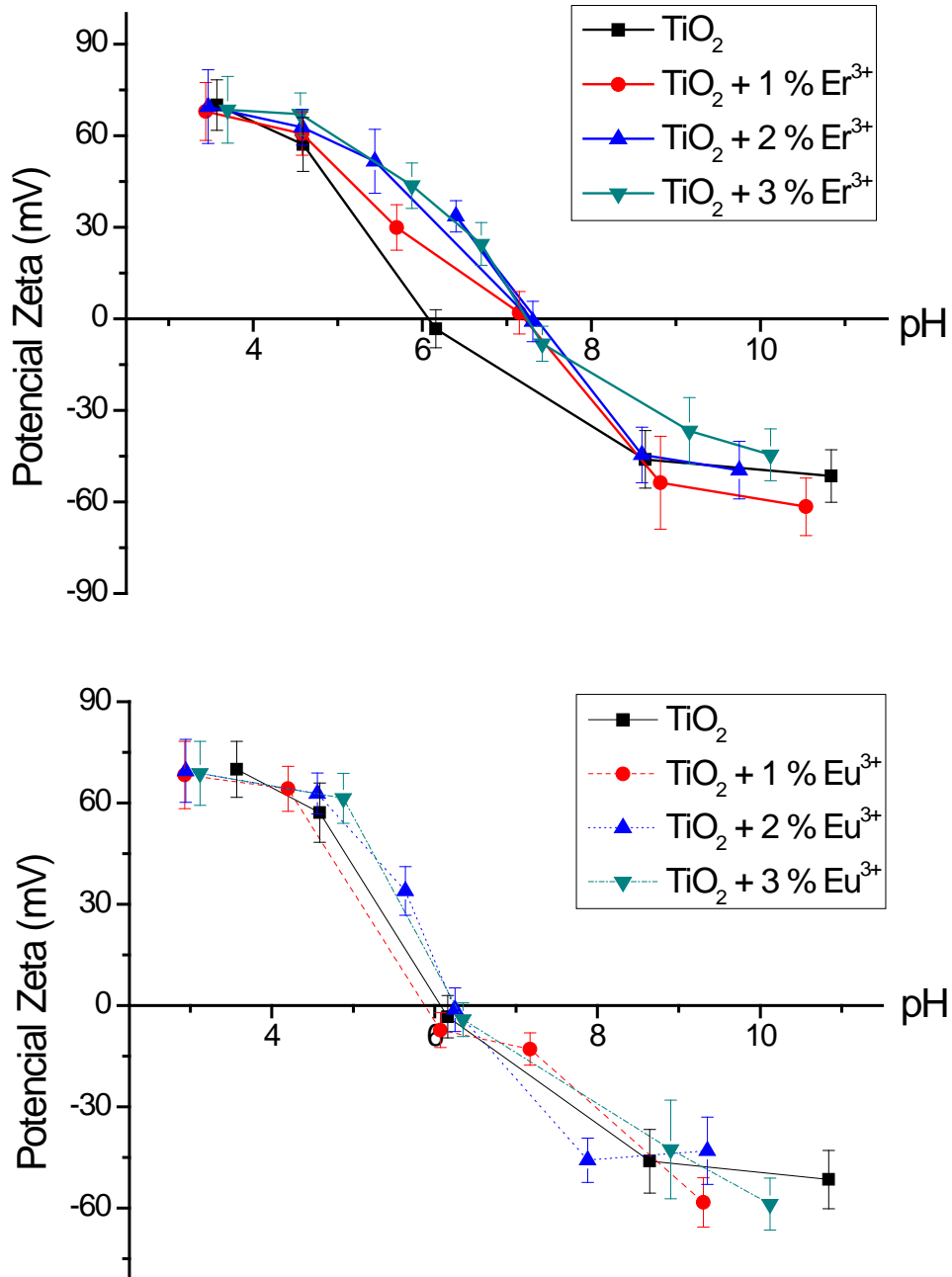


Figura 6.5. Variación del potencial zeta en función del pH de los soles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub>/Ln<sup>3+</sup> diluidos en EtOH.

la concentración de dopante. En el caso de la viscosidad, en la figura 6.6 se muestran las curvas de los soles diluidos en EtOH. En ellas se puede apreciar que se mantiene el comportamiento newtoniano y que los valores de viscosidad son muy similares entre sí oscilando entre 9 y 12 mPa·s. Además, la adición de EtOH provoca dos efectos distintos que tienen una mayor o menor influencia dependiendo del sol inicial sobre el que se añade. Así, para los soles de baja viscosidad, al añadir EtOH se da un aumento de la viscosidad mientras que en el caso de los soles de alta viscosidad (los dopados con 3 mol %) se da una disminución de la misma. En los primeros esto podría ser debido a reacciones de polimerización de moléculas orgánicas que pueden ser catalizadas por las condiciones ácidas del medio; mientras que en los segundos es debido al efecto de la propia dilución. Debido a que la viscosidad está directamente relacionada con el tamaño de partícula, se procedió al estudio de su variación como consecuencia de la dilución. En la tabla 6.3 se muestran los resultados obtenidos para los soles diluidos en EtOH junto con los soles sin diluir como referencia. Como se puede observar, se confirma el hecho de que en los soles dopados con 3 mol % de  $\text{Ln}^{3+}$  el efecto de la dilución es más importante que en el resto de los soles, en los cuales el tamaño de partícula ha aumentado, indicando que se han producido fenómenos de aglomeración que pueden estar asociados a la polimerización de los compuestos orgánicos. Además, otro de los datos importantes a tener en cuenta es el error de la medida de tamaño de partícula, el cual está directamente relacionado con la anchura de la distribución. Los soles diluidos en EtOH muestran un error mayor, lo que indica que la variedad de tamaño de partícula es mayor que en el caso de los soles sin diluir.



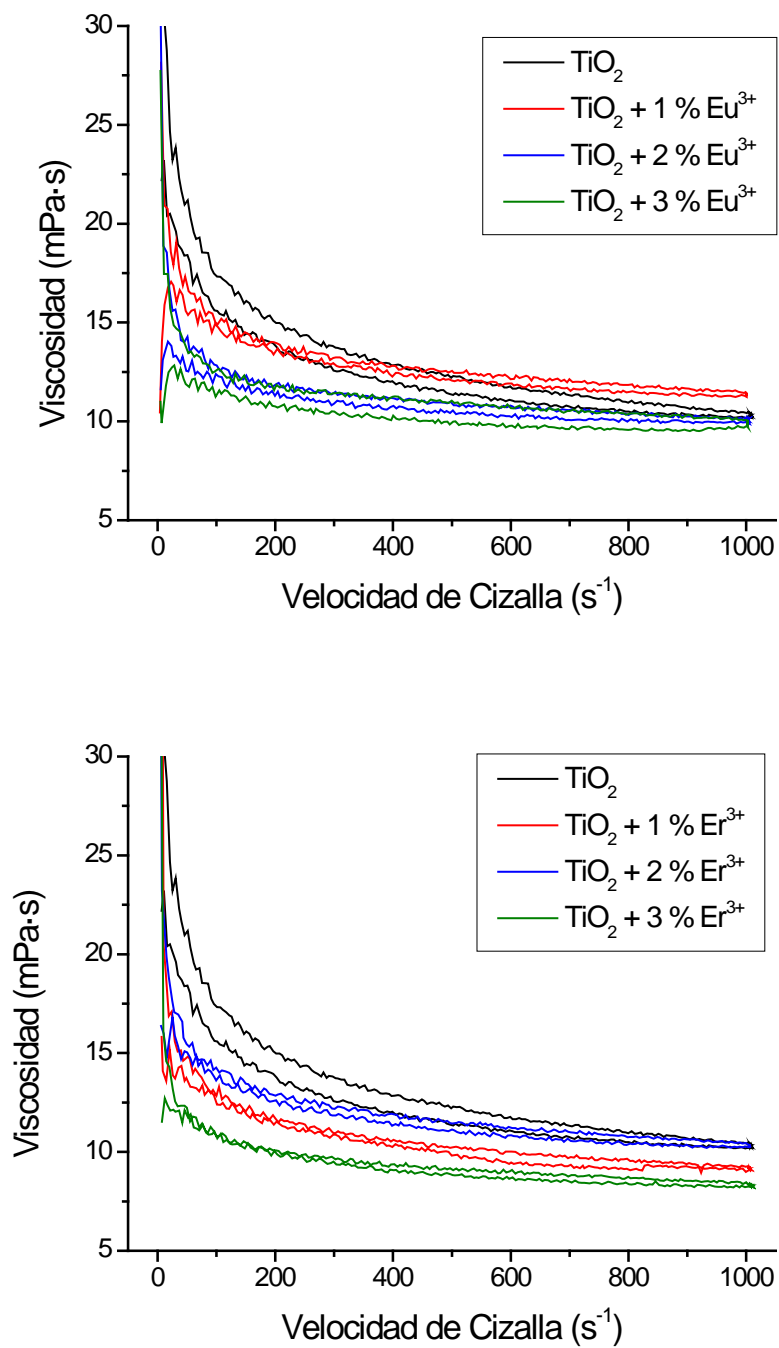


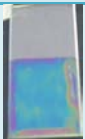






Figura 6.6. Curvas de viscosidad de los soles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub>/Ln<sup>3+</sup> diluidos en EtOH.

Tabla 6.3. Tamaño de partícula de los soles sin diluir y de los soles diluidos en EtOH.

$D_{v,0.5}$ (nm)	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + Eu <sup>3+</sup>			TiO <sub>2</sub> + Er <sup>3+</sup>		
		1 mol %	2 mol %	3 mol %	1 mol %	2 mol %	3 mol %
Soles	22 ± 2	11 ± 4	32 ± 2	300 ± 33	32 ± 2	21 ± 2	18 ± 2
Soles + EtOH	46 ± 8	35 ± 9	69 ± 23	90 ± 24	35 ± 20	41 ± 8	80 ± 17






















En la tabla 6.4 se muestran los recubrimientos obtenidos para todos los soles en función de la densidad de corriente (i) y del tiempo de deposición (t). A simple vista se puede apreciar una variación del color, indicando que existe una variación del espesor. Por otra parte, a medida que aumenta la densidad de corriente o el tiempo de deposición, la aparición de zonas opacas es más frecuente y, a partir de unas determinadas condiciones, el recubrimiento deja de ser transparente para ser opaco. Además, cuando el espesor es muy elevado (recubrimientos opacos), durante el proceso de secado se produce la separación del recubrimiento del sustrato, quedando zonas sin recubrir y, en el caso de las recubiertas, el recubrimiento se separa con gran facilidad. Comparando la variación en función de la concentración de dopante se observa que los recubrimientos opales y opacos se obtienen a menores i y a menores t a medida que aumenta la concentración de dopante.

Tabla 6.4. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Ln<sup>3+</sup> obtenidos por inmersión y EPD sobre sustratos de acero 316L de dimensiones 2x4 cm<sup>2</sup>.

i (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + Er <sup>3+</sup>			TiO <sub>2</sub> + Eu <sup>3+</sup>		
			1%	2%	3%	1%	2%	3%
Inmersión								
								

Resultados y Discusión: Recubrimientos

i (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + Er <sup>3+</sup>			TiO <sub>2</sub> + Eu <sup>3+</sup>		
			1%	2%	3%	1%	2%	3%
0.25	2							
0.50								
0.75								
1.00								
0.25	2							
	4							
	6							
	8							

i (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + Er <sup>3+</sup>			TiO <sub>2</sub> + Eu <sup>3+</sup>		
			1%	2%	3%	1%	2%	3%
0.25	10							
	12							
	15							

➤ *Recubrimientos de TiO<sub>2</sub>*

En la figura 6.7 se muestran las curvas de espesor en función de la densidad de corriente y del tiempo de deposición, mostrándose solo los datos obtenidos para los recubrimientos con la suficiente calidad óptica (en cuanto a términos de transparencia y homogeneidad) para la obtención de un buen ajuste a partir de las medidas de elipsometría. Inicialmente se realizó el estudio de *i* manteniendo un *t* constante de 2 min, observándose que el espesor aumenta de forma lineal a medida que aumenta *i*. A la vista de los recubrimientos obtenidos, se eligió *i* = 0.25 mA/cm<sup>2</sup> por su mayor homogeneidad. Además, debido a que presenta un menor espesor, permitirá estudiar un intervalo más amplio de *t*. La variación del espesor con respecto de *t* es exponencial y no sigue el modelo lineal de Hamaker,<sup>120</sup> ni el decaimiento observado por Sarkar y Nicholson<sup>121</sup> debido a la reducción de concentración de partículas. Aunque los tiempos de deposición son cortos, los resultados muestran que sí sigue el comportamiento en forma de “ese” propuesto para suspensiones por Ferrari y Moreno.<sup>122</sup> Como se puede observar, las medidas se han realizado hasta tiempos de 10 min debido a que a *t* mayores los recubrimientos son inhomogéneos y opacos (tabla 6.4).

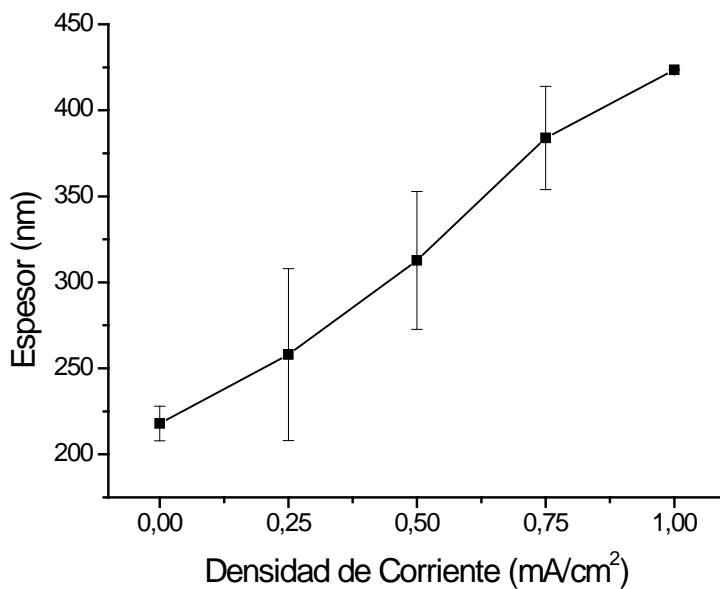


Figura 6.7a. Variación del espesor de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sin dopar, obtenidos por EPD, en función de la densidad de corriente ( $t = 2$  min).

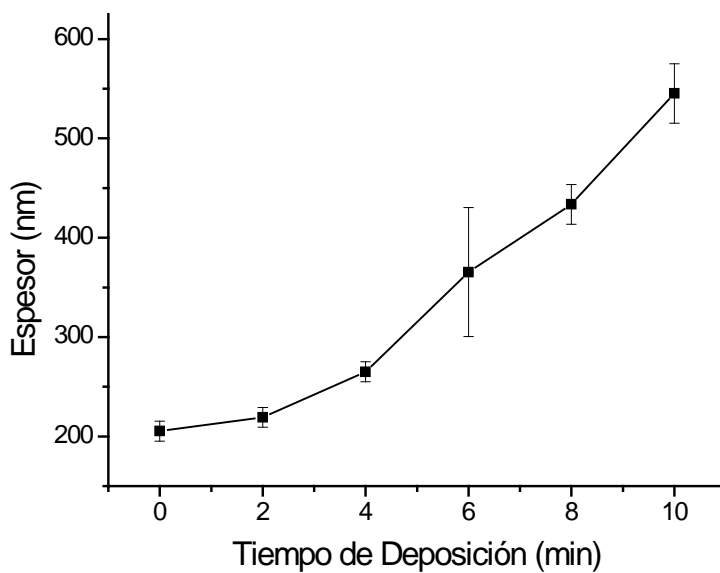
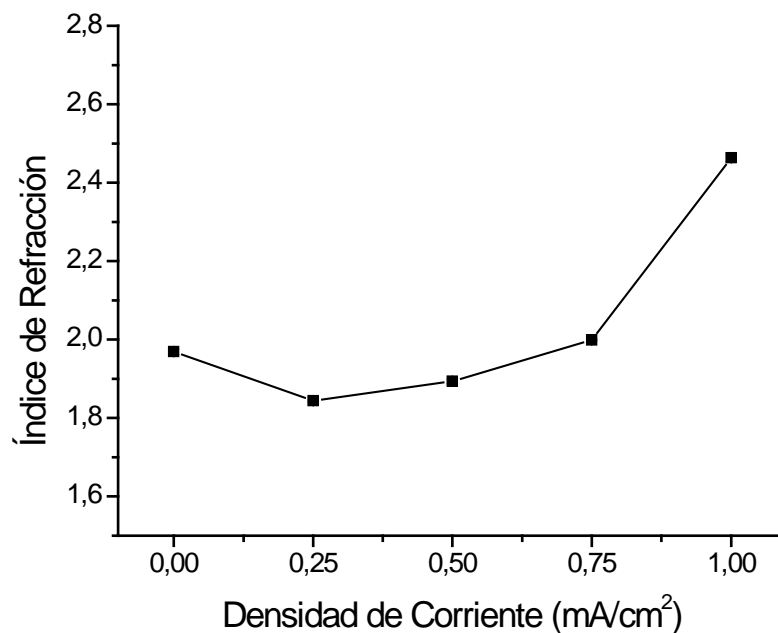


Figura 6.7b. Variación del espesor de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sin dopar, obtenidos por EPD, en función del tiempo de deposición ( $i = 0.25$  mA/cm<sup>2</sup>).

Del ajuste de las medidas de elipsometría se obtiene, además del espesor, los valores del índice de refracción en todo el intervalo de longitudes de onda medido. Debido a la similitud de las curvas, se han representado los valores obtenidos a 570 nm (figura 6.8). En la mayoría de los casos el valor obtenido es de  $1.95 \pm 0.05$ , menor que el esperado para la fase anatasa (2.56-2.61), y solamente se ha obtenido un valor de  $2.63 \pm 0.01$  para el recubrimiento obtenido por EPD a una densidad de corriente de  $1.00 \text{ mA/cm}^2$  y durante un tiempo de 2 min, indicando que se ha producido una densificación del mismo además del aumento del espesor. Sin embargo, los recubrimientos obtenidos en otras condiciones son similares y presentan mayor porosidad, ya que el valor de índice de refracción obtenido es menor que el esperado.



**Figura 6.8a.** Variación del índice de refracción de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, obtenidos por EPD, en función de la densidad de corriente ( $t = 2 \text{ min}$ ).

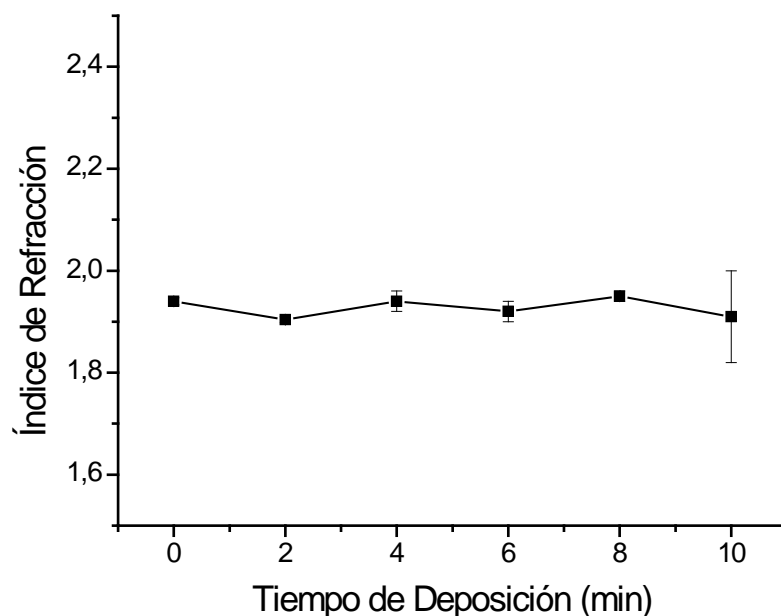


Figura 6.8b. Variación del índice de refracción de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, obtenidos por deposición electroforética, en función del tiempo de deposición ( $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ ).

De esta forma, la técnica de EPD permite obtener recubrimientos más densos, por lo que este método parece el más adecuado para la preparación de recubrimientos con mejores propiedades de emisión de luminiscencia. Por tanto, se procedió a la preparación de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  para el estudio de sus propiedades fotoluminiscentes. En el caso de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  no se observó emisión alguna debida a defectos tipo vacantes de oxígeno o  $\text{Ti}^{3+}$ , que presentan emisión en el visible.<sup>14,26</sup>

➤ *Recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$*

En la figura 6.9 se muestran las curvas de espesor de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  en función de la densidad de corriente y del tiempo de deposición. Los recubrimientos obtenidos a partir de los soles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  muestran un aumento exponencial del espesor no solo con el tiempo, como se observa en el sol de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, sino también con el aumento de la densidad de corriente. Por otra parte, a medida

que aumenta la concentración de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta la velocidad de crecimiento del espesor. Esto es debido a que a mayor contenido de  $\text{Er}^{3+}$ , mayor es la carga localizada en la superficie de las nanopartículas y, por tanto, mayor es la velocidad con la que se mueven hacia el electrodo. Sin embargo, en la discusión del proceso de peptización presentada en la sección 4.1.2 se sugería que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  podrían estar adsorbidos químicamente sobre la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de forma tetradentada (interaccionando con cuatro oxígenos de los grupos hidroxilos de la superficie que provoca una disminución de la carga total de los iones desde +3 hasta  $\sim +1$ ).<sup>150</sup> Además, interaccionarían con las moléculas de agua del medio o con los compuestos orgánicos (isopropanol y ácido acético) que contribuyen al apantallamiento de la carga del ion  $\text{Ln}^{3+}$  resultando menor que +1, ya que el proceso de peptización se ve retardado y el PIE se desplaza hacia valores de pH más altos. Sumando a este razonamiento el hecho de que el tamaño de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  es mayor que el de los  $\text{H}^+$ , la superficie de las nanopartículas debe tener una menor carga total ya que hay menos iones adsorbidos. Sin embargo, esto se contradice con las curvas de espesor obtenidas, probablemente como consecuencia de los cambios inducidos por el campo eléctrico. Dado que parece estar relacionado con la carga puntual de las nanopartículas, el campo eléctrico puede provocar una separación parcial de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  que aumenta la distancia con la superficie y, por tanto, con los cuatro oxígenos a los que está unido. Este aumento de la distancia se manifiesta con una contribución menor a la carga del ion  $\text{Ln}^{3+}$ , dando lugar a que no se llegase a alcanzar el valor +1, quedando el ion con una carga más alta que podría compensar el efecto de que haya menos iones  $\text{H}^+$  adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas. Esto se confirma cuando se comparan las curvas de variación del espesor de los recubrimientos de  $\text{Er}^{3+}$  con las de  $\text{TiO}_2$ , donde se observa que el crecimiento es más rápido.



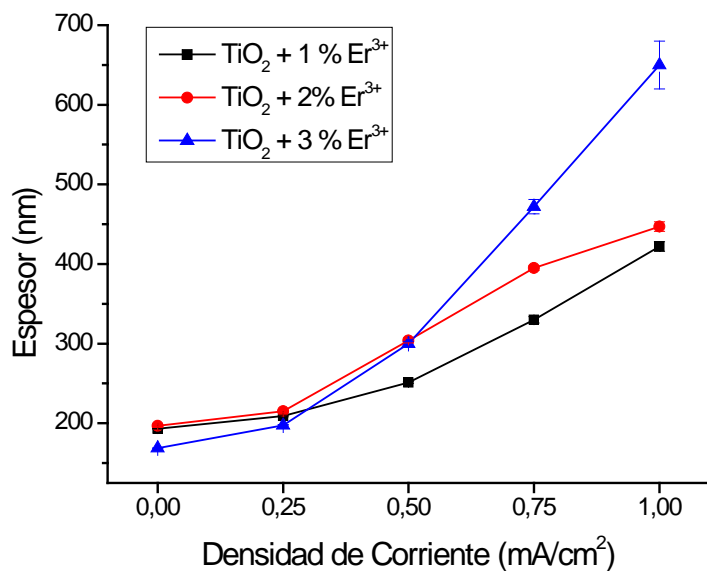


Figura 6.9a. Variación del espesor de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>/Er<sup>3+</sup>, obtenidos por deposición electroforética, en función de la densidad de corriente (t = 2 min).

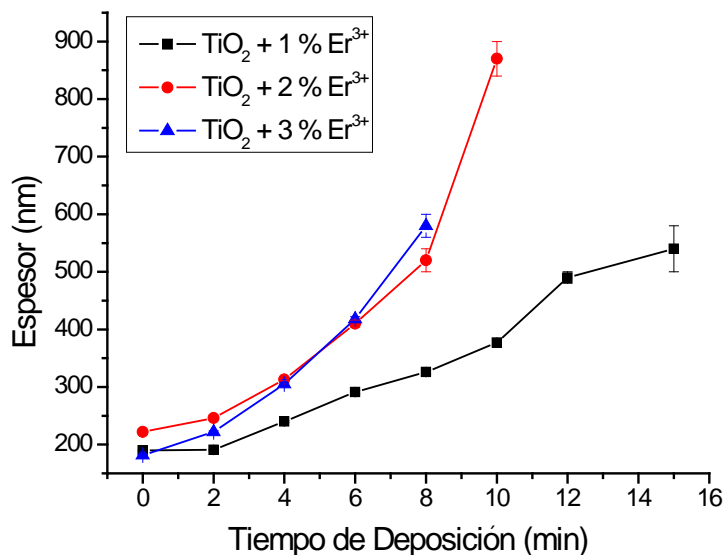


Figura 6.9b. Variación del espesor de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>/Er<sup>3+</sup>, obtenidos por deposición electroforética, en función del tiempo de deposición (i = 0.25 mA/cm<sup>2</sup>).

En la figura 6.10 se muestran los valores del índice de refracción a 570 nm en función de la densidad de corriente y del tiempo de deposición. Al igual que en el caso de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ , el índice de refracción es de  $1.95 \pm 0.05$  excepto en el caso de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2 + 2$  y  $3 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  a  $i = 1.00 \text{ mA/cm}^2$  y  $t = 2 \text{ min}$ , cuyo valor es de  $\sim 2.5 \pm 0.1$ , lo que manifiesta que ha ocurrido una densificación del recubrimiento al igual que en el caso anterior (recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  a  $i = 1.00 \text{ mA/cm}^2$  y  $t = 2 \text{ min}$ ).

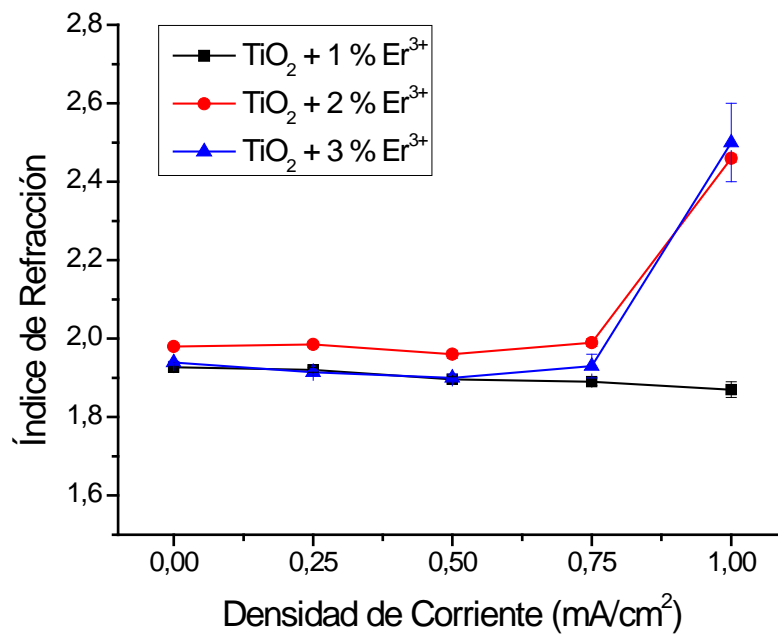


Figura 6.10a. Variación del índice de refracción de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$ , obtenidos por deposición electroforética, en función de la densidad de corriente ( $t = 2 \text{ min}$ ).

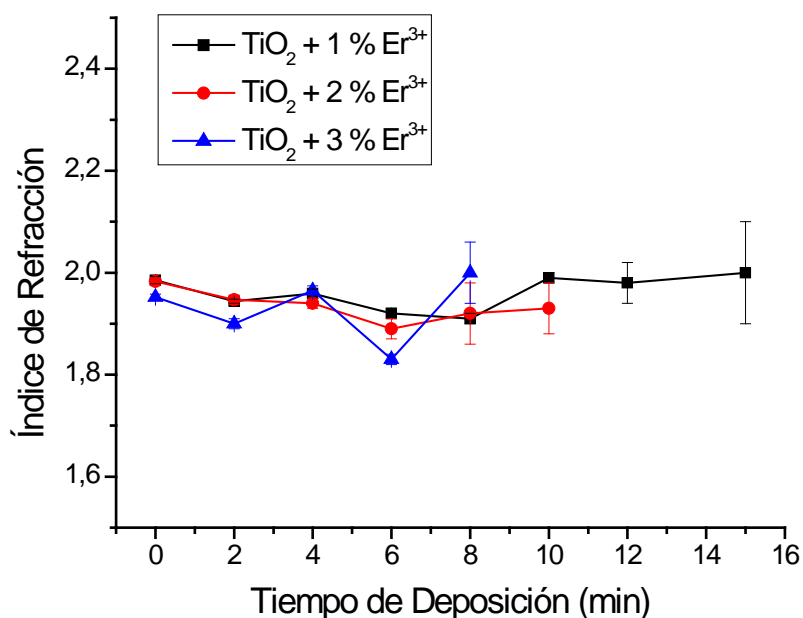


Figura 6.10b. Variación del índice de refracción de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$ , obtenidos por deposición electroforética, en función del tiempo de deposición ( $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ ).

En cuanto a las propiedades fotoluminiscentes, en los recubrimientos sin calcinar no se observó ninguna señal de emisión como era de esperar según el estudio de los xerogeles sin calcinar, por lo que es necesario la aplicación de un tratamiento térmico para activar la emisión de los iones  $\text{Er}^{3+}$ . Sin embargo, debido a la limitada estabilidad térmica del acero no fue posible el estudio de la fotoluminiscencia de estos recubrimientos.

En la figura 6.11 se muestran las imágenes de la topografía del sustrato de acero obtenidas por AFM. En el caso del acero se pueden observar dos tipos de rugosidad: una debida a grandes canales de  $\sim 25\text{-}30 \text{ nm}$  de profundidad y otra a unos más estrechos de  $\sim 5 \text{ nm}$ . A la vista de las imágenes

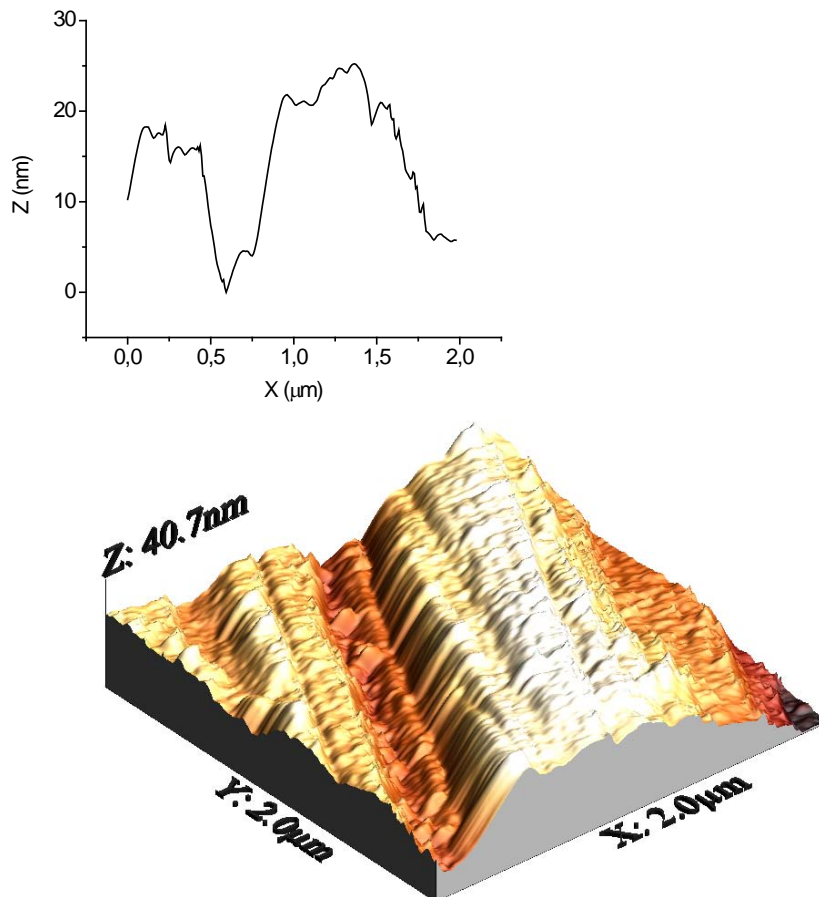


Figura 6.11. Imagen de AFM de de la topografía en 2D y 3D y perfil de rugosidad en el eje X del sustrato de acero 316L.

de los recubrimientos obtenidos por inmersión (figura 6.12) se observa que las nanopartículas cubren homogéneamente todo el sustrato, pero se aprecian grandes variaciones en la topografía debido a las líneas del sustrato. Esto provoca variaciones de espesor, pero teniendo en cuenta que la profundidad de los canales mayores es de 30 nm y que el tamaño de partícula es aproximadamente el mismo que en los soles sin diluir (entre 20 y 50 nm, lo que indica que en los soles diluidos con EtOH se generan aglomerados de

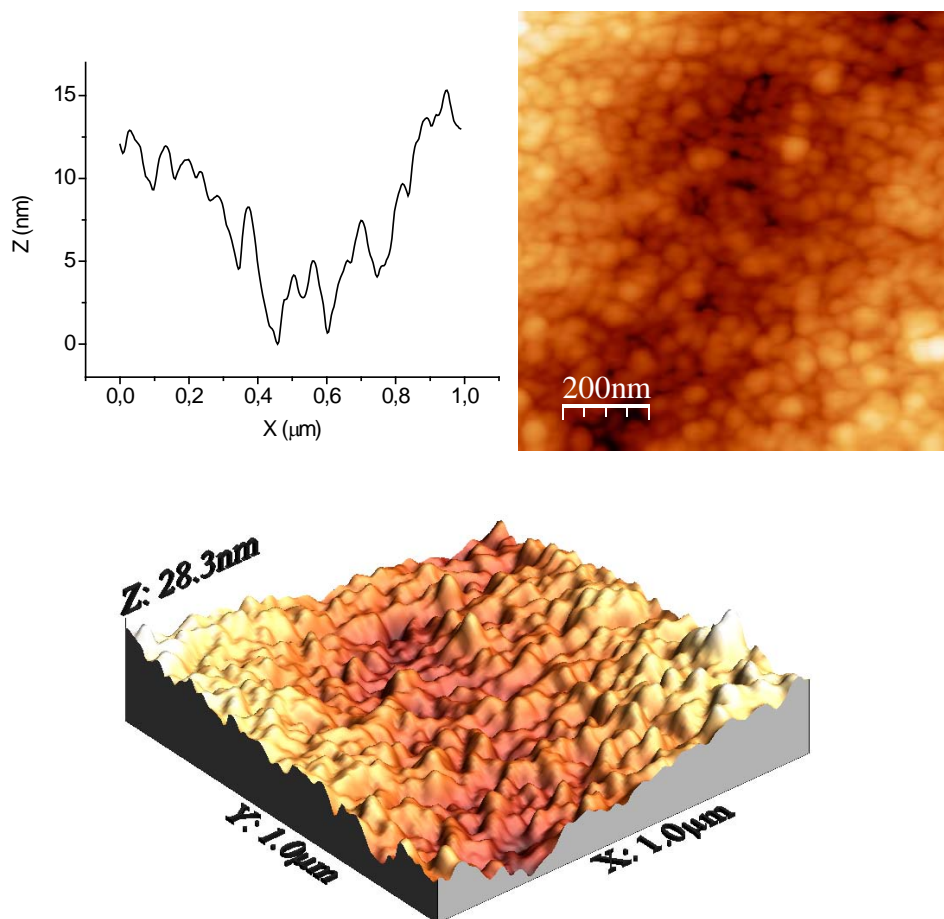


Figura 6.12. Imagen de AFM de la topografía en 2D y 3D y perfil de rugosidad en el eje X del recubrimiento de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  obtenido por inmersión ( $v = 0.5 \text{ mm/s}$ ).

estos agregados), la diferencia afectaría ligeramente sobre el espesor, por lo que no afectará en gran medida a la caracterización óptica. Sin embargo, cuando se observan los recubrimientos obtenidos por EPD (figura 6.13), no se detectan dichas variaciones, lo que indica que el recubrimiento es más homogéneo topográficamente y que el sustrato ha sido recubierto por completo.

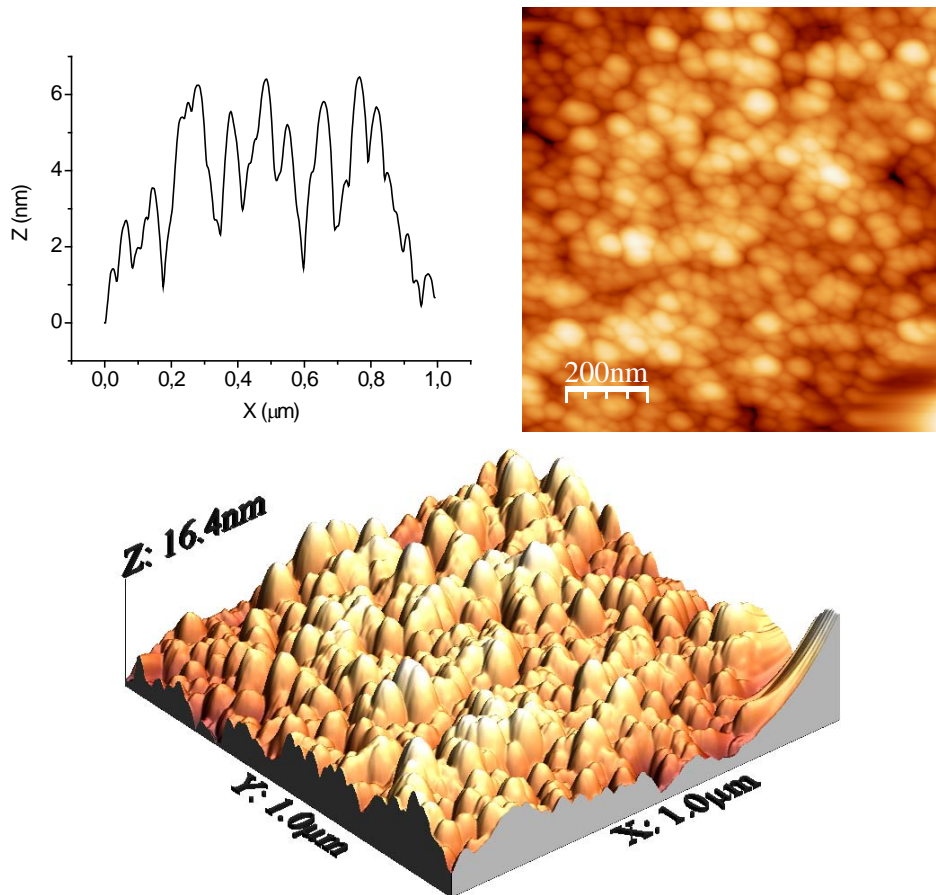


Figura 6.13. Imagen de AFM de la topografía en 2D y 3D y perfil de rugosidad en el eje X del recubrimiento de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Er}^{3+}$  obtenido por deposición electroforética a  $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$  y  $t = 8 \text{ min}$ .

➤ *Recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$*

En la figura 6.14 se muestran las curvas de espesor en función de  $i$  y de  $t$  para los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ . Al igual que sucedía en el caso de los dopados con  $\text{Er}^{3+}$ , la presencia de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en la superficie de las nanopartículas provoca un crecimiento más rápido del espesor del recubrimiento que en el caso de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ . A medida que aumenta la concentración de dopante, aumenta la velocidad de dicho crecimiento. En las curvas en función de  $i$  se observan grandes diferencias con la concentración. En el caso del dopado con 1 mol % la variación del espesor es muy baja

comparada con la del dopado con 2 mol %, donde se puede apreciar que el espesor aumenta con la intensidad hasta alcanzar un valor máximo de ~500 nm, y con la de 3 mol % donde el espesor crece de manera tan rápida que los ajustes de las medidas de elipsometría no se pudieron realizar porque se obtienen recubrimientos opacos. En las curvas de espesor en función del tiempo de deposición para los soles con 1 mol %  $\text{Eu}^{3+}$  es posible observar que la tendencia del crecimiento es exponencial aunque una vez más, en el caso de los recubrimientos con 2 mol % se alcanza un espesor máximo de ~700 nm, mientras que en los dopados con 3 mol % la variación del espesor es tan rápida en tan poco tiempo que tan solo se pueden realizar medidas de los recubrimientos obtenidos a tiempos cortos. La variación de los espesores de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  es diferente a la observada para los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$ , cuyo crecimiento era más lento. Este hecho está de acuerdo con la atracción de un mayor número de moléculas de agua por parte del  $\text{Er}^{3+}$ , provocando así un mayor apantallamiento de la carga del ion y, por tanto, una menor carga puntual. Sin embargo, cuando se comparan las curvas en función de  $i$  y de  $t$  para los soles dopados con 1 mol %, el crecimiento del espesor es más lento en el caso de los recubrimientos dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto puede ser debido a la aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol } \% \text{Eu}^{3+}$ , ya que el tamaño de partícula es 3 veces mayor en el sol diluido con EtOH, mientras que en el caso del  $\text{Er}^{3+}$  se mantiene con respecto al tamaño inicial en el sol. Esta aglomeración puede provocar que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  presentes en la superficie de las nanopartículas queden atrapados entre ellas y, por tanto, el efecto del dopante sobre la carga se vea minimizado o inhibido.

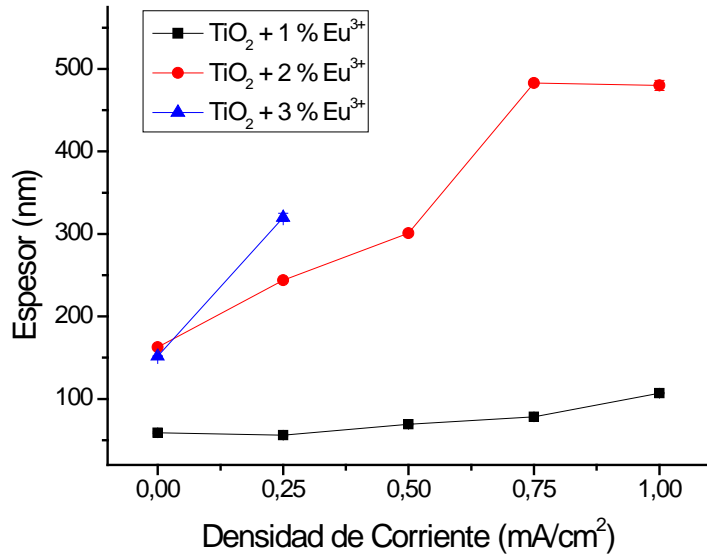


Figura 6.14a. Variación del espesor de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, obtenidos por deposición electroforética, en función de la densidad de corriente (t = 2 min).

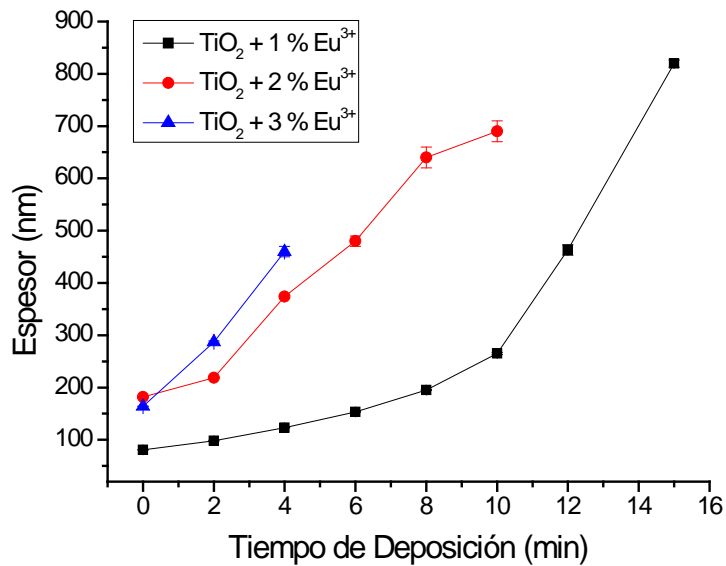


Figura 6.14b. Variación del espesor de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>, obtenidos por deposición electroforética, en función del tiempo de deposición (i = 0.25 mA/cm<sup>2</sup>).



En la figura 6.15 se muestran las curvas del índice de refracción en función de la longitud de onda (en este caso no se muestra a un único valor de longitud de onda debido a que se observan claros cambios en las muestras). Este tipo de curvas son características de materiales dieléctricos y semiconductores ya que absorben luz para dar lugar a transiciones electrónicas. A longitudes de onda menores que las de la banda de transición prohibida la titania absorbe la luz y, por tanto, la velocidad de la misma disminuye, aumentando el índice de refracción bruscamente (dispersión anómala). Sin embargo, cuando la longitud de onda es mayor que la banda de transición prohibida y no se produce ningún tipo de absorción, el índice de refracción disminuye a medida que aumenta la longitud de onda (dispersión normal).<sup>80</sup> En el caso de las curvas en función de la densidad de corriente no se observa variación alguna excepto en los recubrimientos dopados con 2 mol % donde a partir de  $0.75 \text{ mA/cm}^2$  se produce un ligero aumento de  $n$ . Esto indica que los recubrimientos obtenidos a  $i$  mayores o iguales de esta  $i$  son más densos que los obtenidos a menores  $i$ . En cuanto a la serie en función del tiempo, el proceso de densificación del recubrimiento depende en gran medida de la concentración de dopante, ocurriendo a partir de 12, 6 y 4 min para los recubrimientos dopados con 1, 2 y 3 mol %, respectivamente. A estos tiempos se produce un  $\Delta n \sim 0.4$  unidades y ocurre cuando se alcanzan espesores de  $\sim 500 \text{ nm}$  (figura 6.14).

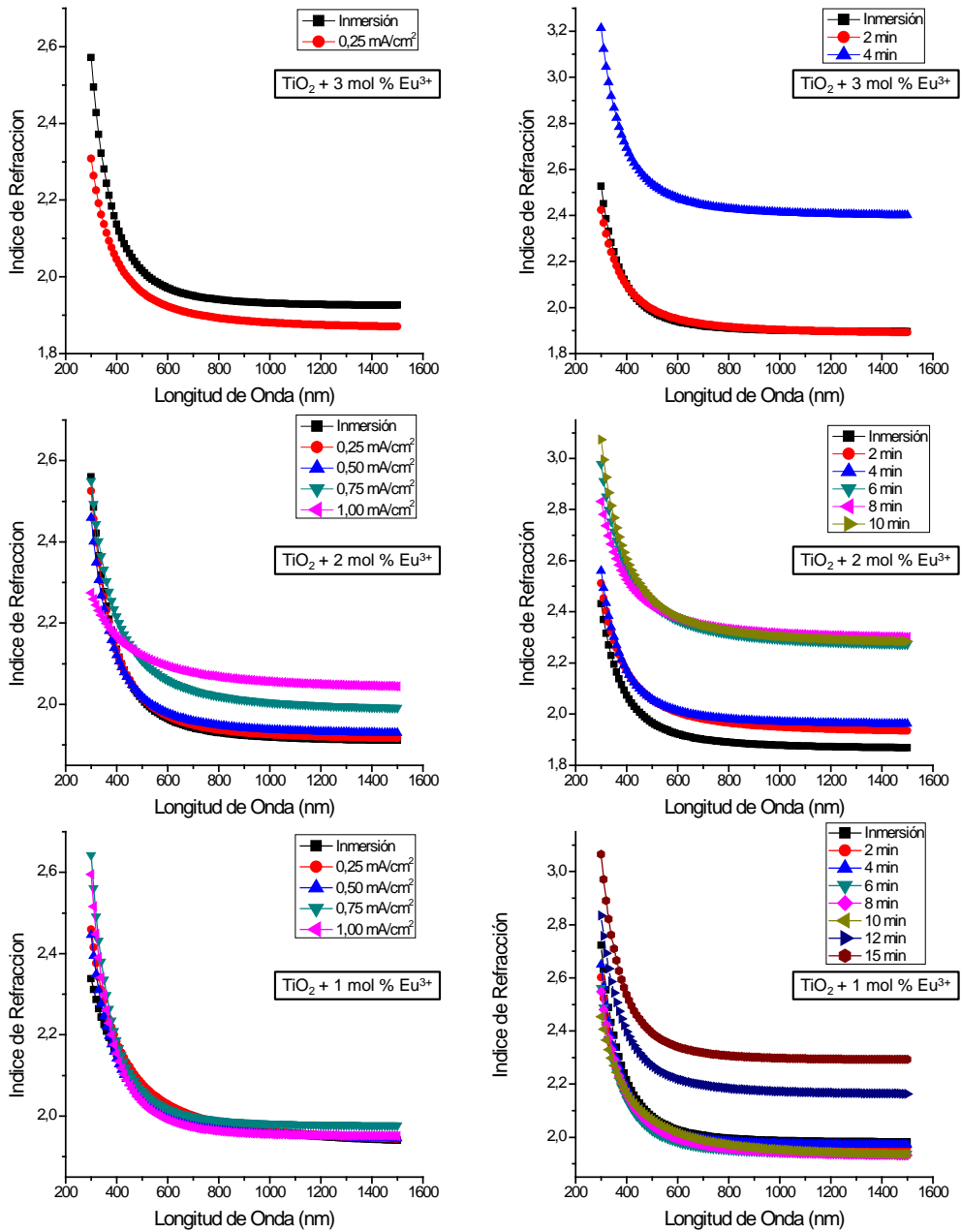


Figura 6.15. Curvas del índice de refracción en función de la longitud de onda para los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  preparados a distintas densidades de corriente ( $t = 2 \text{ min}$ ) y tiempos de deposición ( $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ ).

Gracias a que el  $\text{Eu}^{3+}$  sí que presenta emisión de fotoluminiscencia sin necesidad de tratamiento térmico, se pudo realizar el estudio de la misma en función de las condiciones de  $i$  y de  $t$  utilizadas. A diferencia de los xerogeles, en las medidas de los recubrimientos el efecto del substrato sobre la señal de luminiscencia puede ser significativo. En la figura 6.16 se muestra el espectro obtenido para el acero 316L empleado como substrato. Tan solo se observa un mayor fondo y a  $\sim 640$  nm una banda débil que se corresponde a una impureza del detector (en los xerogeles no se observaba debido a que la mayor cantidad de polvo provocaba una mayor emisión y, por tanto, enmascaraba dicha banda). En la figura 6.17 se muestran los espectros de emisión de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con 3 mol % en función de la densidad de corriente y del tiempo de deposición (los recubrimientos con 1 y 2 mol % se muestran en el Anexo VI). La intensidad de los fonones aumenta a medida que aumenta  $i$  o  $t$ . Teniendo en cuenta que la intensidad está directamente relacionada con la cantidad de material, está completamente de acuerdo con los espesores medidos por elipsometría. En cuanto a las bandas de emisión, inicialmente no se observan cuando se preparan los recubrimientos por inmersión o por deposición electroforética a bajos valores de  $i$  y de  $t$ . Sin embargo, a medida que aumenta  $i$  o  $t$ , la señal de emisión (la más intensa es la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  a  $\sim 613$  nm) aumenta, empezando a detectarse claramente a partir de espesores en torno a  $\sim 400$ - $500$  nm para todas las concentraciones de dopante. Esto se deduce a partir de la observación de los espectros en función de  $t$ , donde a partir de 12, 4 y 4 min de deposición para 1, 2 y 3 mol %, respectivamente, se detecta claramente la banda debida a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Una de las principales diferencias que se observan en estos espectros con respecto a los de los xerogeles sin tratamiento térmico (sin T/T) es la forma de las bandas. Fijándonos tan solo en los que mayor emisión muestran, a excepción de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  que es estrecha y no varía demasiado con respecto a la de los xerogeles, el resto de las bandas ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $J = 1, 2$  y  $4$ ) muestran notables diferencias que son el resultado de distintos entornos alrededor de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto es debido a que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentran adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas y, cuando se depositan sobre el substrato, lo hacen unas sobre otras, quedando los iones  $\text{Eu}^{3+}$  atrapados entre ellas. Esto implica que los iones que inicialmente se encontraban sobre la superficie de las nanopartículas estaban también en contacto con el medio teniendo todos

un entorno muy similar pero, posteriormente, un mismo ion  $\text{Eu}^{3+}$  puede encontrarse entre dos nanopartículas estando rodeado por dos entornos cristalinos diferentes. Por este motivo las bandas muestran distintos picos asociados a iones en distintas posiciones. Cuando se obtienen los xerogeles a partir del secado de los soles, las partículas se aglomeran pero el empaquetamiento no es tan elevado como en el caso de los recubrimientos y, en consecuencia, se obtienen bandas más simétricas. Uno de los parámetros que confirma este hecho es la relación (R) entre la intensidad de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y la de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , cuyo valor obtenido en todos los casos es  $\sim 5$ , mayor que el de los xerogeles sin T/T ( $\sim 2.5-3.5$ ) y menor que el de los calcinados ( $\sim 6-7$ ). Como ya se comentó en el capítulo anterior, a mayor valor, menor es la simetría del entorno de

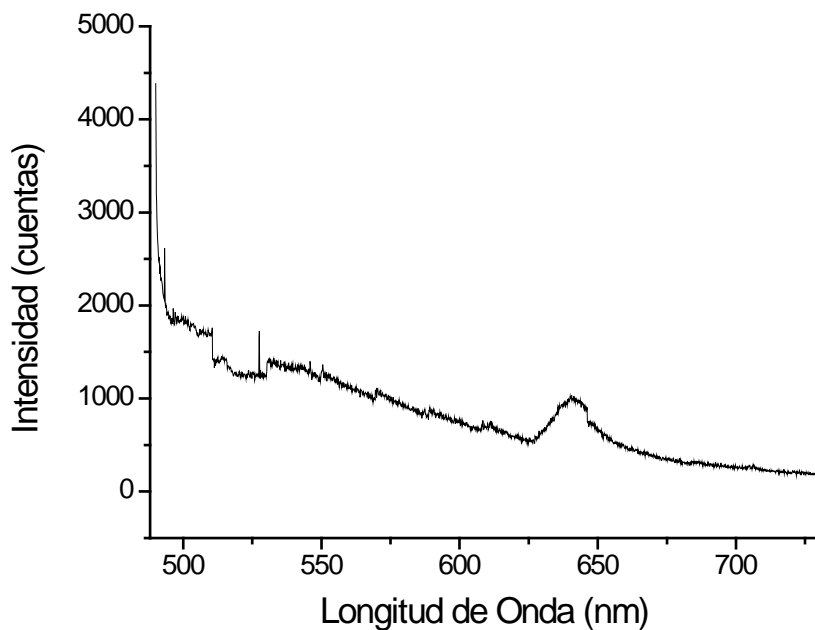


Figura 6.16. Espectro de fotoluminiscencia del sustrato de acero 316L.

los iones  $\text{Eu}^{3+}$  lo que está de acuerdo con una mayor densificación del recubrimiento que da lugar a una mayor interacción entre las partículas. Esta interacción provoca que los

iones  $\text{Eu}^{3+}$  que se encuentren entre partículas tengan un entorno más definido, más ordenado (de ahí los picos estrechos dentro de una misma banda), pero a su vez menos simétrico ya que depende de los átomos superficiales con los que se encuentre interaccionando, además de la posibilidad de que queden retenidas moléculas del medio (como por ejemplo agua y EtOH).

Al igual que se realizó para los xerogeles, se ha estudiado la eficiencia fotoluminiscente mediante la normalización (N) de la parte correspondiente a la emisión con respecto a la de los fonones. En este caso, debido a la interferencia del sustrato, no es posible el estudio mediante la relación de las áreas. Para evitar dicho inconveniente, se utilizaron las intensidades de los dos picos más intensos: el  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y el del fonón de anatasa que aparece a  $\sim 490$  nm, tomándose como línea base las marcadas en cada caso en la figura 6.17.

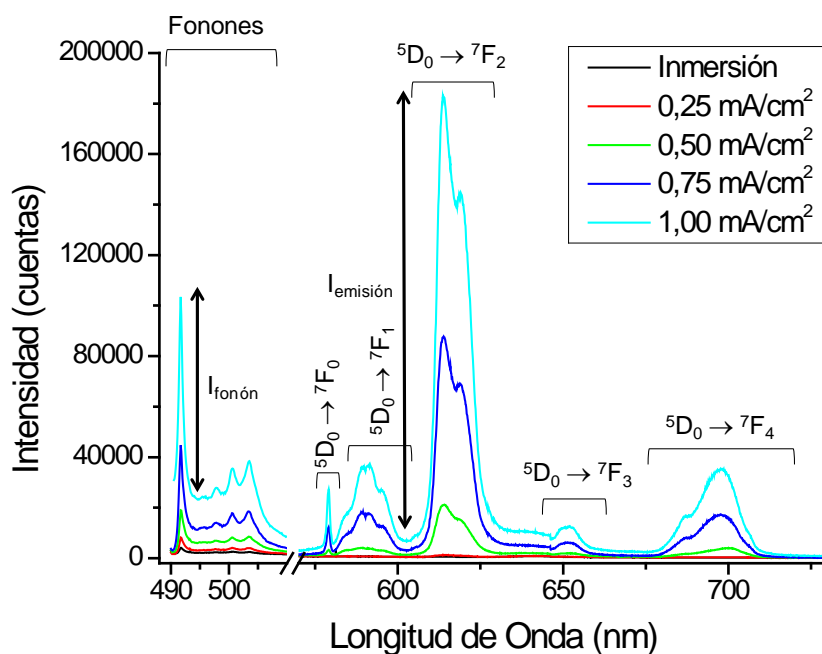


Figura 6.17a. Espectros de fotoluminiscencia de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{Eu}^{3+}$  obtenidos por EPD en función de la densidad de corriente ( $t = 2 \text{ min}$ ).

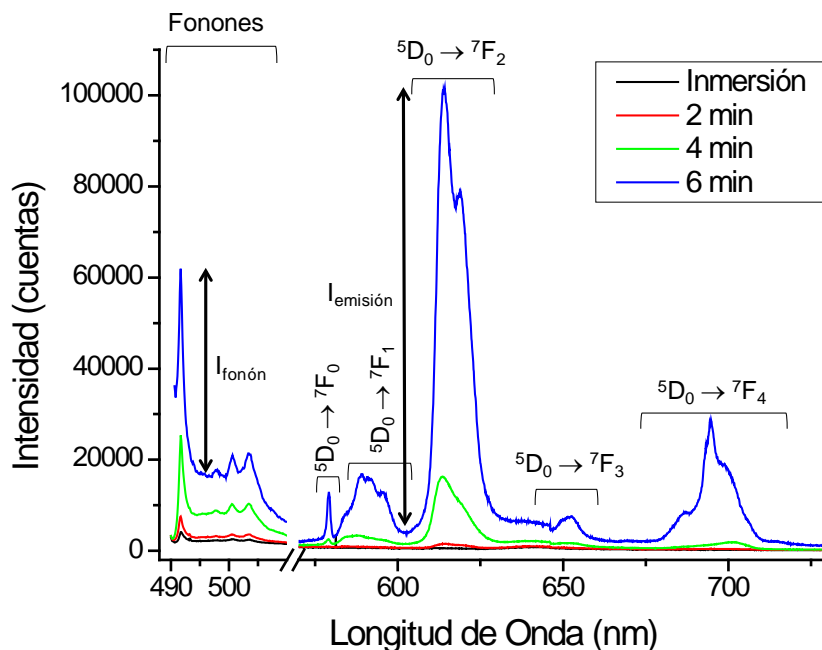


Figura 6.17b. Espectros de fotoluminiscencia de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{ Eu}^{3+}$  obtenidos por EPD en función del tiempo de deposición ( $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$ ).

Para compararlo con los xerogeles en verde se realizó la misma normalización en los correspondientes espectros, representando dichos valores como líneas discontinuas en la figura 6.18, donde se muestran los valores obtenidos para los recubrimientos en función de  $i$  y de  $t$ . Inicialmente, es de esperar que se obtengan relaciones parecidas a la de los xerogeles ya que a pesar de que hay menos cantidad, si se detecta emisión debería mantenerse el valor de  $N$ . Sin embargo, esto no ocurre y es necesario un espesor mínimo de  $\sim 400\text{-}500 \text{ nm}$  (junto con la densificación del recubrimiento) para que se observe la emisión de la banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , a pesar que las de los fonones de la fase anatasa sí que se observan a menores espesores. Alcanzadas estas condiciones se produce un aumento en el valor de  $N$  que, observando las series en función del tiempo, indican que la técnica de EPD permite la preparación de recubrimientos con, al menos, la misma eficiencia

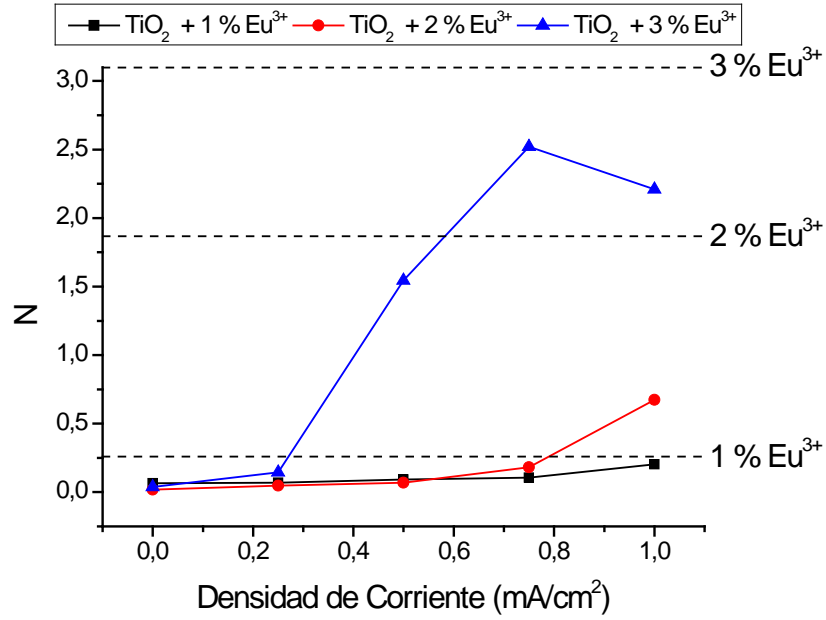


Figura 6.18a. Variación de la relación N de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> en función del tiempo de deposición (t = 2 min).

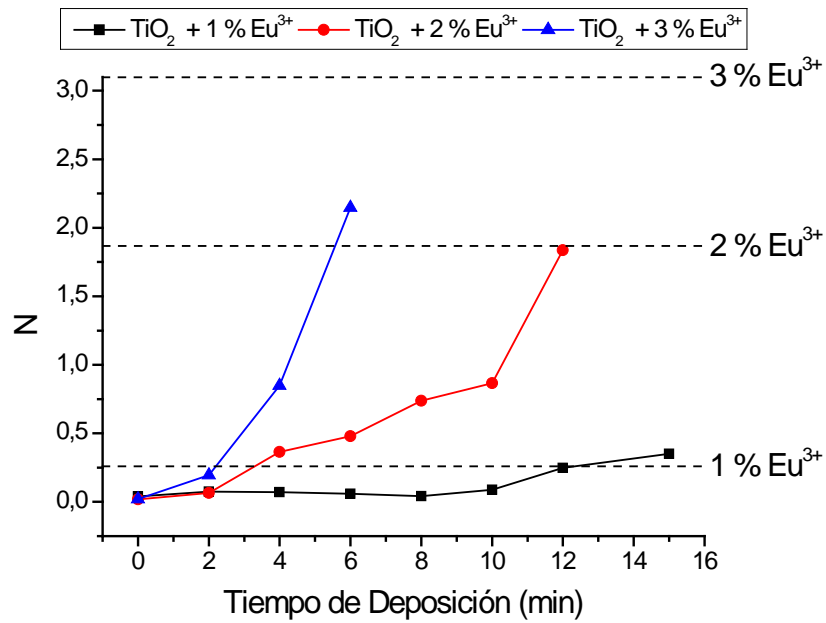


Figura 6.18b. Variación de la relación N de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> en función del tiempo de deposición (i = 0.25 mA/cm<sup>2</sup>).

fotoluminiscente que los xerogeles. En el caso de los recubrimientos dopados con 3 mol % no se han alcanzado dichos valores puesto que los obtenidos a tiempos mayores de 6 min no eran homogéneos y debido a su mayor espesor, se agrietaban durante la etapa de secado (a temperatura y humedad relativa ambiente).

Finalmente, en la figura 6.19 se muestran las imágenes obtenidas por AFM. Al igual que sucedía en los recubrimientos dopados con  $\text{Er}^{3+}$ , el recubrimiento es homogéneo topográficamente y el sustrato ha sido recubierto por completo. Además, el tamaño de

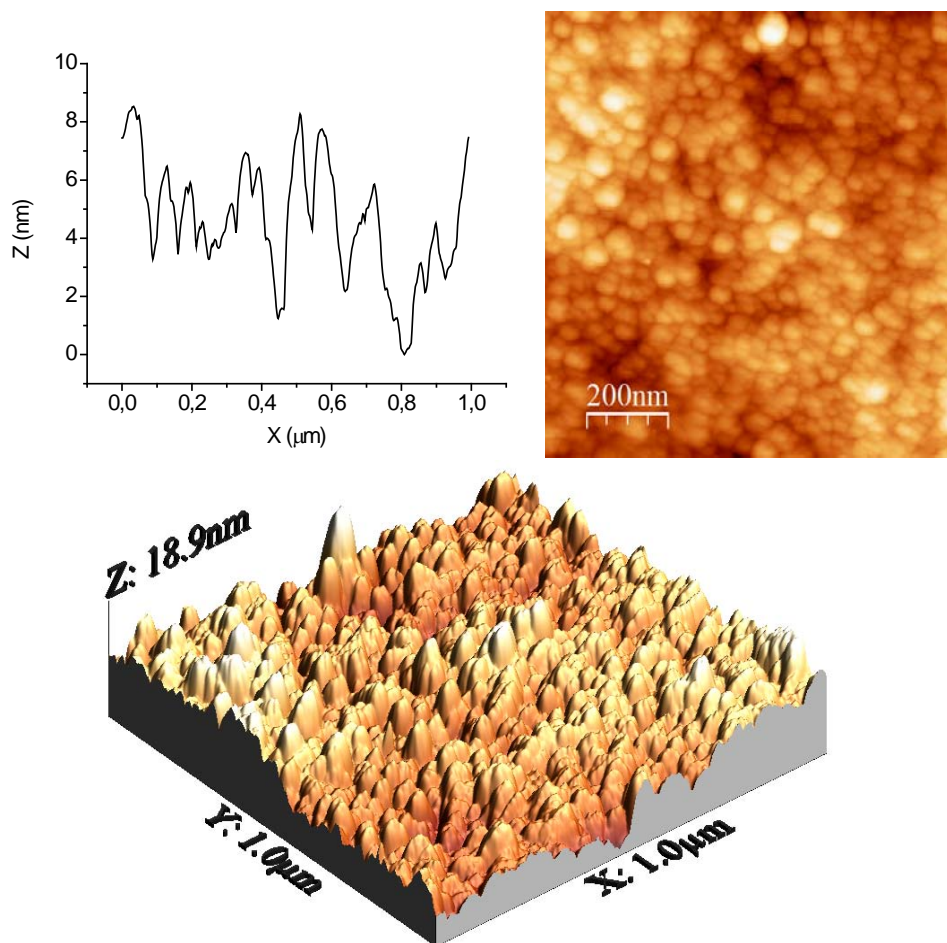


Figura 6.19a. Imagen de AFM de la topografía en 2D y 3D y perfil de rugosidad en el eje X del recubrimiento de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Eu}^{3+}$  obtenido por deposición electroforética a  $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$  y  $t = 8 \text{ min}$ .



partícula es aproximadamente el mismo que el medido por DLS en los soles iniciales (no en los diluidos en EtOH), indicando que los tamaños de partícula medidos en los soles diluidos son aglomerados compuestos por estos agregados de 20-30 nm. Además, las partículas del sol de 3 mol % cuyo tamaño era de ~300 nm, también están formadas por estos agregados, indicando que el tamaño de partícula medido se corresponde a aglomerados de los agregados.

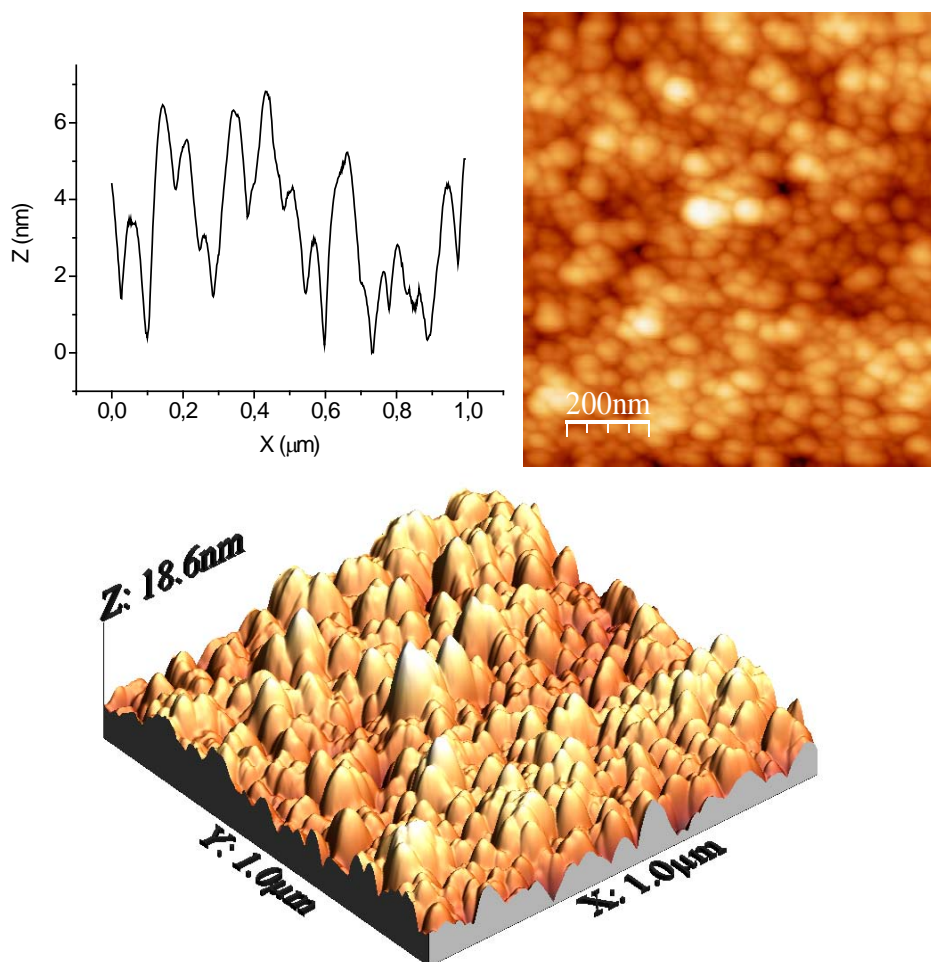


Figura 6.19b. Imagen de AFM de la topografía en 2D y 3D y perfil de rugosidad en el eje X del recubrimiento de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{ Eu}^{3+}$  obtenido por deposición electroforética a  $i = 0.25 \text{ mA/cm}^2$  y  $t = 4 \text{ min}$ .

En resumen, de este capítulo se puede concluir que la mejor técnica para la preparación de recubrimientos para aplicaciones ópticas es la EPD, ya que permite la obtención de recubrimientos densos, altamente homogéneos y con buenas propiedades ópticas. Sin embargo, es necesario el empleo de un sustrato más resistente a los tratamientos térmicos, ya que el acero no lo es (a 300 °C/ 1 h ya se observa un deterioro a través del cambio de brillo y coloración) y en el caso de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> dopados con Er<sup>3+</sup>, es un requisito para la observación de emisión de PL. Uno de los candidatos más interesantes para las aplicaciones ópticas aquí estudiadas es el Si (100), limitado por su carácter semiconductor, por lo que sería necesario recubrirlo con un material conductor inerte para su empleo como electrodo de trabajo en EPD.

# **Capítulo VII**

## **Conclusiones**



---

En este capítulo se recogen las conclusiones más importantes obtenidas en este trabajo.

### 1. Soles

- Se ha desarrollado un protocolo de síntesis mediante la ruta sol-gel coloidal que permite la obtención de soles de TiO<sub>2</sub>-anatasa sin dopar y TiO<sub>2</sub>-anatasa dopado con iones Ln<sup>3+</sup> (siendo Ln = Eu, Er).
- Gracias al seguimiento del proceso de peptización se han establecido dos tiempos característicos en la obtención de un sol estable: tiempo de transición (t<sub>1</sub>) y tiempo de peptización (t<sub>2</sub>). El primero indica el tiempo a partir del cual el sistema es capaz de completar el proceso de peptización sin necesidad de agitación mecánica. El segundo es el tiempo a partir del cual no se observan cambios en las propiedades del sol, indicando que es estable y que el proceso de peptización ha finalizado.
- A mayor relación agua:alcóxido, mayor tiempo de peptización. Sin embargo, el tamaño de partícula permanece constante.
- La presencia de iones lantánidos (Ln<sup>3+</sup>) retrasa el proceso de peptización, obteniéndose valores más elevados de t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub>. A medida que aumenta la concentración de dopante, mayores son los tiempos obtenidos. Por otra parte se ha observado que para una misma concentración de dopante, los iones Er<sup>3+</sup> retrasan más la peptización que los iones Eu<sup>3+</sup>.
- Los iones Ln<sup>3+</sup> se encuentran adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Esto se ha observado mediante medidas de potencial zeta en función del pH, ya que el punto isoeléctrico del TiO<sub>2</sub> (pH = 5.5) se desplaza hacia pHs más altos a medida que aumenta la concentración de dopante (pH ~6.1, 6.5 y 6.9 para 1, 2 y 3 mol % Ln<sup>3+</sup>, respectivamente).
- Los soles de TiO<sub>2</sub> sin dopar y TiO<sub>2</sub>/Ln<sup>3+</sup> (1 y 2 mol %) presentan una viscosidad similar entre 2 y 5 mPa·s. Tan solo los soles dopados con 3 mol % muestran una mayor viscosidad del orden de 20-40 mPa·s, lo que se ha asociado a una menor estabilidad. Todos ellos muestran un comportamiento newtoniano.

- Los soles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  (1 y 2 mol %) son estables durante al menos un año, no observándose fenómenos de aglomeración mediante medidas del tamaño de partícula ni variaciones significativas de las curvas de viscosidad. Sin embargo, en el caso de los soles dopados con 3 mol % sí que se observan cambios en ambos parámetros, confirmando así la menor estabilidad de estos soles.
- La energía de la banda de transición prohibida es de  $3.10 \pm 0.05$  eV para el sol de  $\text{TiO}_2$  sin dopar. A medida que aumenta la cantidad de dopante, la energía de la banda disminuye (3.02, 2.97 y  $2.89 \pm 0.05$  eV para 1, 2 y 3 mol %  $\text{Ln}^{3+}$ , respectivamente) indicando que se necesita una menor energía para la generación de un par electrón-hueco (e-h).
- Se han observado las principales bandas de emisión de fotoluminiscencia correspondiente a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . En el caso de los soles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  no se ha observado debido a la inhibición de la emisión provocada por el agua.
- La mayor actividad fotocatalítica del sol de  $\text{TiO}_2$  sin dopar fue observada a  $\lambda = 312$  nm. En el caso de los soles dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ , la concentración óptima de dopante es 2 mol %, mejorando la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  solamente cuando presenta una transición de transferencia de carga ( $\lambda = 254$  nm) o desde el estado fundamental hasta los estados excitados de los orbitales f ( $\lambda = 365$  nm). En el caso de los soles dopados con  $\text{Er}^{3+}$  solamente se ha observado un ligero aumento de la actividad fotocatalítica a la concentración de 1 mol % y cuando se utiliza  $\lambda = 365$  nm.

## 2. Xerogeles

- Se han obtenido xerogeles nanoparticulados a partir del secado de los soles coloidales sintetizados.
- Se obtienen nanopartículas de  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en fase anatasa (~5 nm) junto con trazas de fase brookita como producto de la síntesis. Al aumentar la temperatura,

aumenta el tamaño cristalino. Alcanzado el valor de 14 nm se produce la transición anatasa-rutilo (a-r).

- Los iones  $\text{Ln}^{3+}$  inhiben el crecimiento cristalino ya que difunden a partir de  $\sim 200$  °C dando lugar a una solución sólida en la que los iones  $\text{Ln}^{3+}$  ocupan posiciones intersticiales (hasta tres diferentes) en la red de  $\text{TiO}_2$ . Esta inhibición provoca una mayor estabilización de la fase anatasa (también de la fase brookita), dándose la transición a-r a mayores temperaturas. A mayor concentración de dopante, mayor estabilización. Además, los iones  $\text{Eu}^{3+}$  estabilizan más la fase anatasa que los iones  $\text{Er}^{3+}$  lo cual está relacionado con su mayor radio iónico.
- Entre 900 y 1000 °C se forma la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a partir de la solución sólida  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  con estructura tipo rutilo. Además, a mayor concentración de dopante, la fase se forma a menor temperatura.
- Los valores de la banda de transición prohibida obtenidos son  $3.19 \pm 0.05$  eV para la fase anatasa y  $2.95 \pm 0.05$  eV para la fase rutilo (xerogeles calcinados a 900 °C/1 h) tanto los xerogeles sin dopar como los dopados.
- En los xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ , a mayor concentración, mayor intensidad de emisión y tiempo de vida media. La mayor eficiencia fotoluminiscente se observa a 500 °C/1 h en el xerogel dopado con 1 mol % y a 300 °C en los xerogeles dopados con 2 y 3 mol %.
- En los xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$ , a menor concentración, mayor intensidad emitida y mayor tiempo de vida media. La mayor emisión se ha observado para los xerogeles calcinados a 700 °C/1 h.
- La formación de la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ocurre a 800 °C/1 h, provocando una disminución de la eficiencia fotoluminiscente.

### 3. Recubrimientos

- La deposición electroforética permite la obtención de recubrimientos con la mejor calidad óptica, siendo necesaria la dilución de los soles en etanol absoluto.

- La transición a-r se produce a temperaturas mayores que en el caso de los xerogeles, es decir, la estabilidad de la fase anatasa es mayor, manteniéndose hasta 900 °C.
- Al aumentar la densidad de corriente (i) o el tiempo de deposición (t) se obtienen espesores mayores. El incremento del espesor es mayor a medida que aumenta la concentración de dopante.
- A partir de unas determinadas condiciones de i y de t se produce una densificación del recubrimiento, observándose un aumento del índice de refracción en ~0.4 unidades.
- Los recubrimientos obtenidos poseen una alta homogeneidad topográfica. Además, se ha observado que el tamaño de partícula de los recubrimientos sin calcinar oscila entre 20 y 50 nm.
- En los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  se empieza a detectar la señal de emisión a partir de la densificación del recubrimiento. Los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en los recubrimientos están en posiciones cuyo entorno es distinto al de los xerogeles sin tratamiento térmico. Además, presentan una alta eficiencia luminiscente, alcanzando los mismos valores que en los xerogeles.
- Los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  no presentan emisión fotoluminiscente debido a la inhibición que provocan las moléculas de agua.



# **Chapter VII**

## **Conclusions**



---

In this chapter the most important conclusions of this work have been collected.

## 1. Sols

- A synthesis protocol has been developed using the colloidal sol-gel route for the obtention of undoped and doped, with  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Er}^{3+}$ , anatase- $\text{TiO}_2$  nanoparticulate materials.
- Two characteristic times have been established in the synthesis of stable sols: transition time ( $t_1$ ) and peptization time ( $t_2$ ). The first one indicates the time at which the system can evolve without mechanical stirring. The second one is the time from which the sol parameters do not change anymore indicating that the sol is stable and that the peptization process has finished.
- At higher water:alcooxide molar ratios, higher peptization times. However, the particle size remains constant.
- The presence of lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ) retards the peptization process obtaining higher values of  $t_1$  and  $t_2$ . The higher is the dopant concentration, the higher are the characteristic times. Otherwise, for a given concentration,  $\text{Er}^{3+}$  ions retards more the peptization process than  $\text{Eu}^{3+}$  ions.
- $\text{Ln}^{3+}$  ions are specifically adsorbed onto the surface of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, as it can be concluded from the shift up of the isoelectric point of  $\text{TiO}_2$  ( $\text{pH} = 5.5$ ) to higher values of  $\text{pH}$  with the dopant concentration ( $\text{pH} \sim 6.1, 6.5$  and  $6.9$  for 1, 2 and 3 mol %  $\text{Ln}^{3+}$ , respectively)
- $\text{TiO}_2$  sols and  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  (1 and 2 mol %) present a Newtonian behavior with a viscosity between 2 and 5 mPa·s. Only the sols doped with 3 mol % show a higher viscosity (20-40 mPa·s) which is associated to a reagglomeration of particles that lead to lower stability.  $\text{TiO}_2$  sols and  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  (1 and 2 mol %) are stable for at least one year. Agglomeration or significative variations of the viscosity have not been observed. However, in the case of the sols doped with 3 mol %, changes on both parameters (particle size and viscosity) have been detected which confirm the lower stability of those sols.
- The band gap is  $3.10 \pm 0.05$  eV for the undoped sol. When the dopant concentration increases, the band gap decreases ( $3.02, 2.97$  and  $2.89 \pm 0.05$  eV for

1, 2 and 3 mol %  $\text{Ln}^{3+}$ , respectively), indicating that the generation of an electron-hole (e-h) pair requires lower energies.

- The mean emission bands of  $\text{Eu}^{3+}$  ions have been observed by photoluminescence measurements. In the case of  $\text{Er}^{3+}$  this was not possible due to the quenching effect of water.
- The highest photocatalytic activity for the undoped sol was observed at  $\lambda = 312$  nm. In the case of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  sols, the best concentration was 2 mol %, increasing the activity only when  $\text{Eu}^{3+}$  present an electronic transition ( $\lambda = 254$  nm and  $\lambda = 365$  nm). In the case of  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  sols, an increase of the activity was only detected for the concentration of 1 mol % at  $\lambda = 365$  nm.

## 2. Xerogels

- Anatase- $\text{TiO}_2$  nanoparticles (~5 nm) with traces of brookite have been obtained from the synthesis. When the temperature increases, the crystal size increases and, at ~14 nm, the anatase-rutile (a-r) transition occurs.
- $\text{Ln}^{3+}$  ions inhibit the cristal growth due to the formation of an interstitial solid solution from ~200 °C, occupying until three different positions. This inhibition provokes a higher stabilization of anatase phase so that the a-r transition occurs at higher temperatures. At higher dopant concentration, higher stabilization of the anatase phase. Moreover,  $\text{Eu}^{3+}$  ions stabilize more effectively the anatase phase than  $\text{Er}^{3+}$  ions which is related with its higher ionic radius.
- Between 900 and 1000 °C the pyrochlore phase  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  is formed from the solid solution  $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$  with rutile structure. At higher dopant concentration, the phase is formed at lower temperatures.
- The pyrochlore  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  formation occurs at 800 °C/1 h and provokes a decrease of the photoluminescence efficiency.
- In the  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  xerogels, at higher  $\text{Eu}^{3+}$  concentration, higher photoluminescence intensity and higher lifetime. The highest photoluminescent

efficiency was observed at 500 °C/1 h for the xerogel doped with 1 mol %, and at 300 °C/1 h for the xerogels doped with 2 and 3 mol %.

- In the TiO<sub>2</sub>/Er<sup>3+</sup> xerogels, at lower Er<sup>3+</sup> concentration, higher photoluminescence emission intensity and higher lifetime is obtained. The highest photoluminescence emission was observed for the xerogels calcined at 700 °C/1 h.
- The band gap values for the anatase and rutile phases were 3.19 and 2.90±0.05 eV, respectively, in the undoped and doped xerogels.

### 3. Thin Films

- Electrophoretic deposition (EPD) allows us the preparation of thin films with the best optical quality, being necessary the dilution of the sols in ethanol absolute.
- The a-r transition occurs at higher temperatures than in the case of the xerogels, i. e., the anatase phase is more stable and is retained until 900 °C.
- The thin film thickness is higher when increasing either the current density (i) or the deposition time (t). The increase of the thickness is higher when the dopant concentration increases.
- At specific values of i and t, the densification of the film occurs and the refractive index increases in ~0.5 units (from 1.8 to 2.3).
- The thin films produced by EPD show higher topographic homogeneity than those produced by conventional dipping or spinning. Moreover, the particle size is in the range of 20-50 nm.
- In the TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> thin films, the photoluminescence emission is observed when the densification occurs. Eu<sup>3+</sup> ions are in positions with a different environment compared with the xerogels without thermal treatment. Moreover, it is possible to achieve a high value of photoluminescent efficiency, the same than those of the xerogels (bulk).
- The TiO<sub>2</sub>/Er<sup>3+</sup> thin films do not present photoluminescence emission due to the quenching effect of water.



# **Anexo I**

**Espectros UV-Vis normalizados (obtenidos por reflectancia difusa) de los xerogeles en función de la temperatura de calcinación**





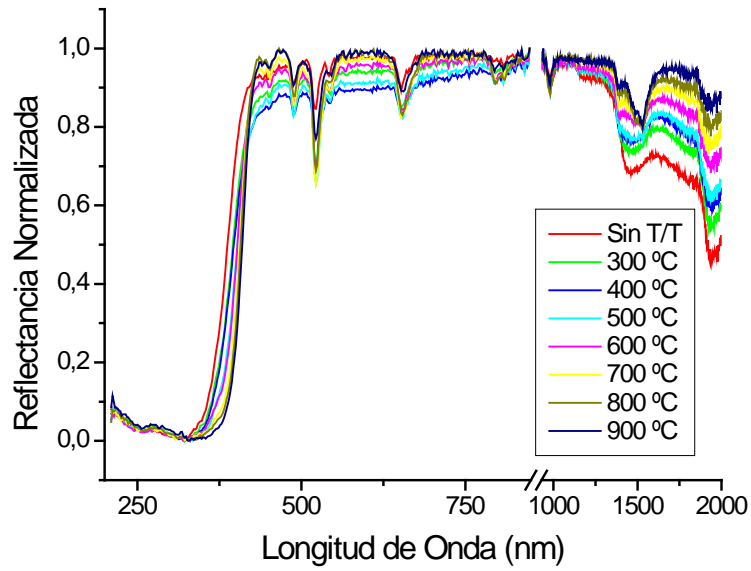


Figura A.1a. Xerogéis de  $\text{TiO}_2$  + 1 mol %  $\text{Er}^{3+}$ .

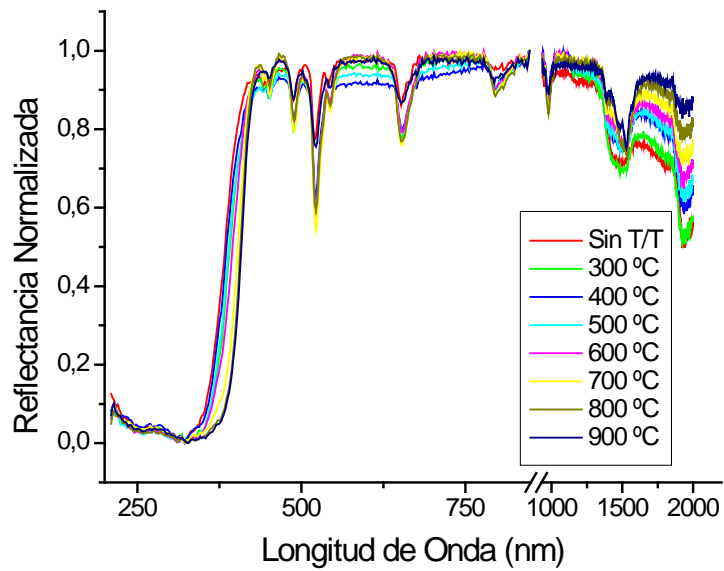


Figura A.1b. Xerogéis de  $\text{TiO}_2$  + 3 mol %  $\text{Er}^{3+}$ .

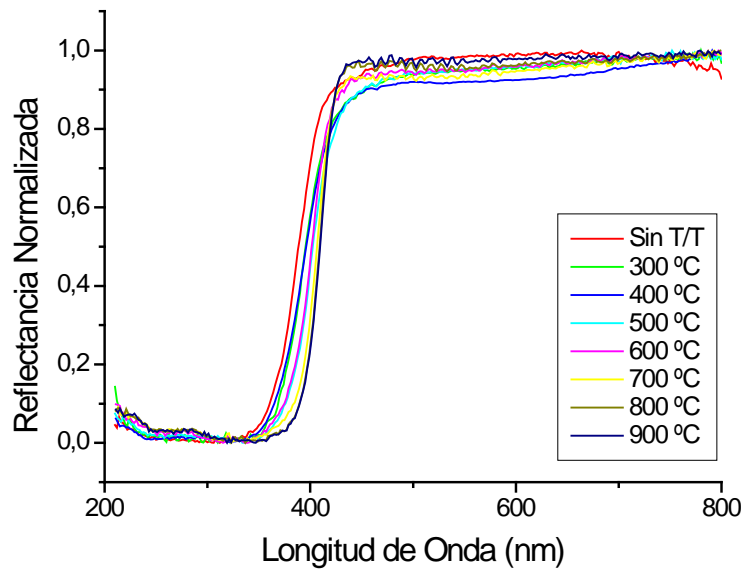


Figura A.1c. Xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol \% Eu}^{3+}$ .

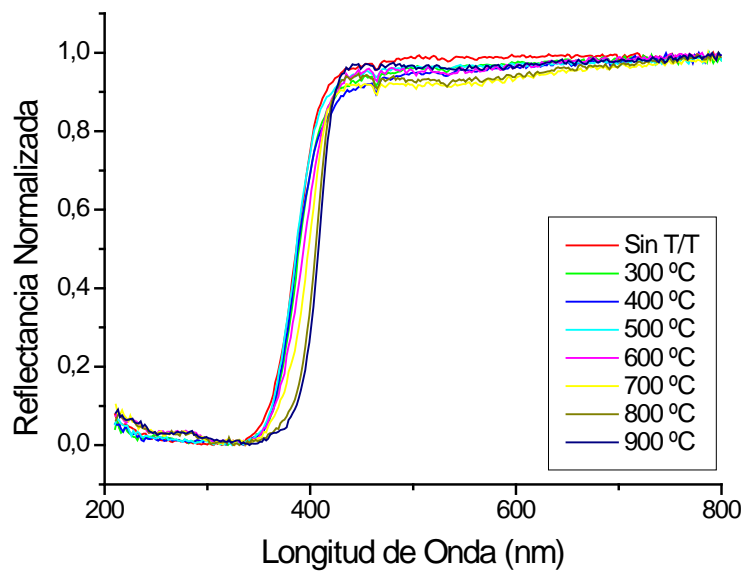


Figura A.1d. Xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol \% Eu}^{3+}$ .

# **Anexo II**

**Representación de  $T_{auc}^{146}$  para el cálculo de las transiciones indirectas en los xerogeles en función de la temperatura de calcinación.**



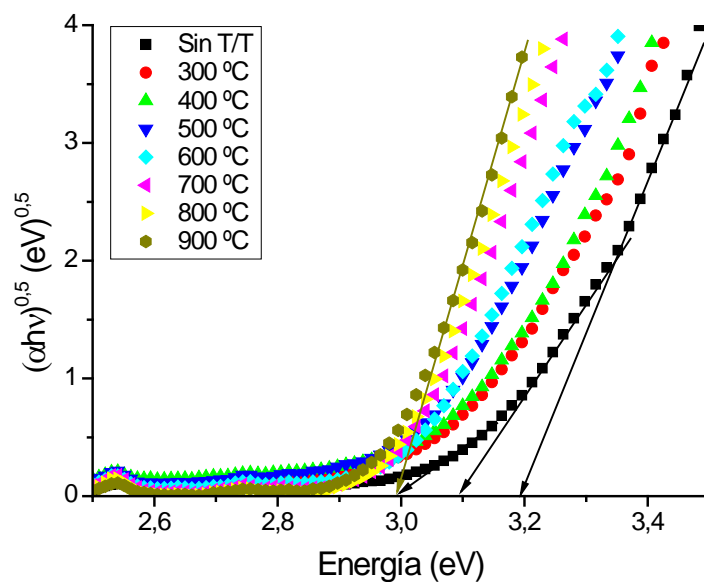


Figura A.2a. Xerogelos de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol \% Er}^{3+}$ .

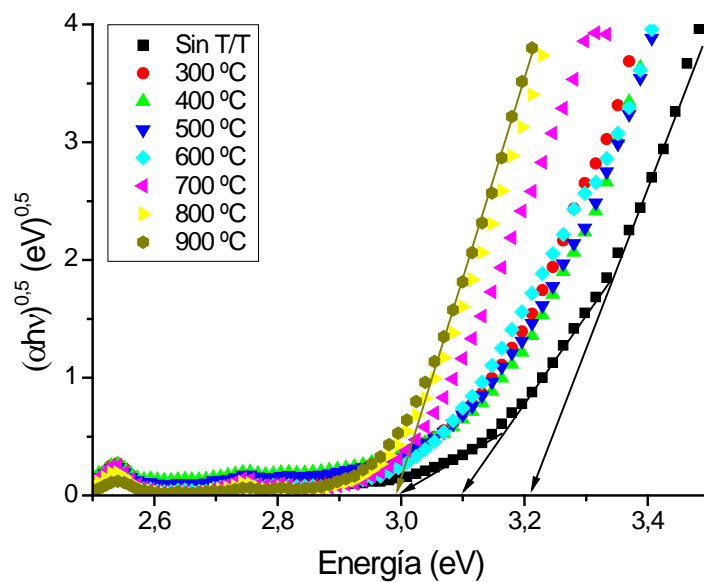


Figura A.2b. Xerogelos de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol \% Er}^{3+}$ .

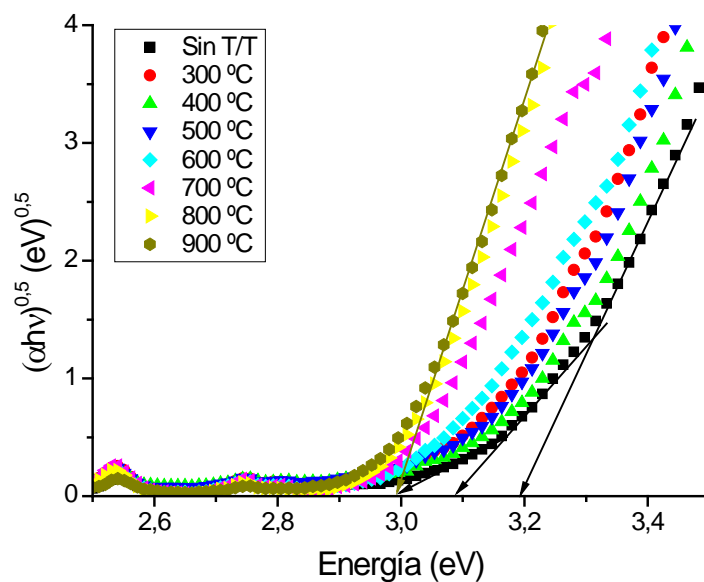


Figura A.2c. Xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol \% Er}^{3+}$ .

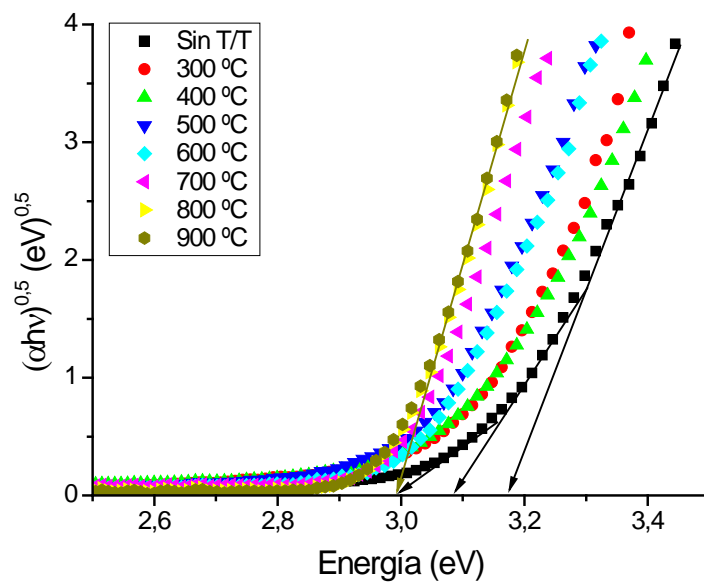


Figura A.2d. Xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol \% Eu}^{3+}$ .

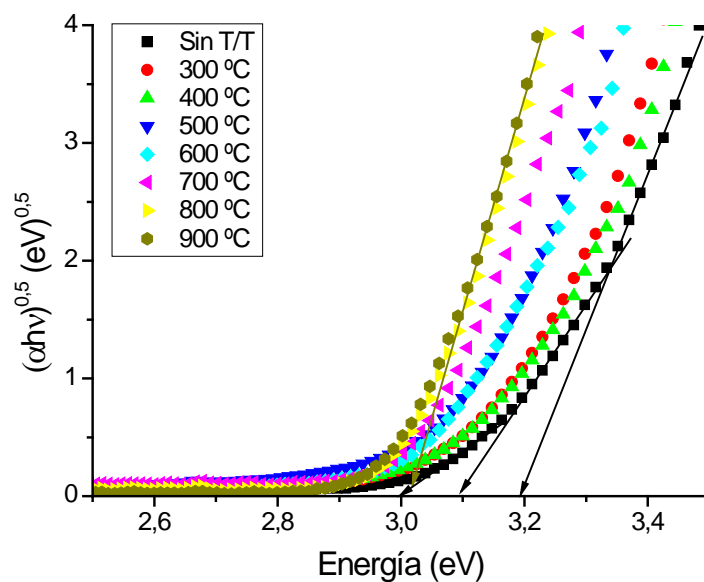


Figura A.2e. Xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 2 mol % Eu<sup>3+</sup>.

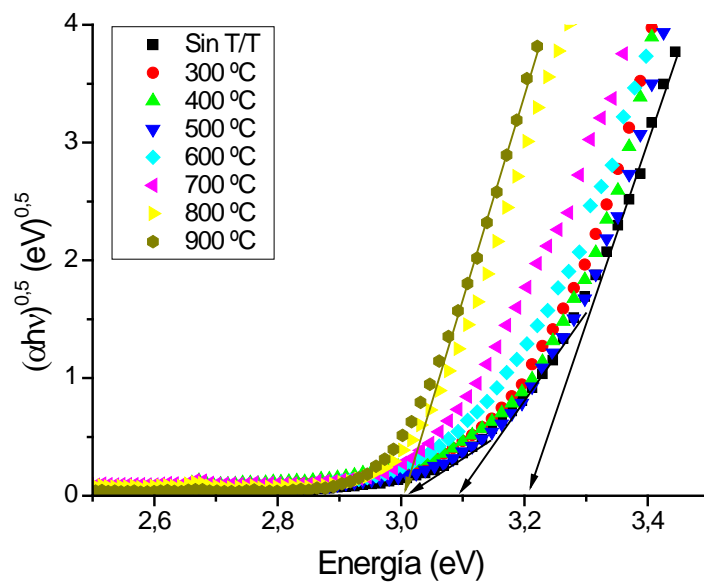


Figura A.2f. Xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 3 mol % Eu<sup>3+</sup>.





# **Anexo III**

**Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los xerogeles en función de la temperatura de calcinación.**



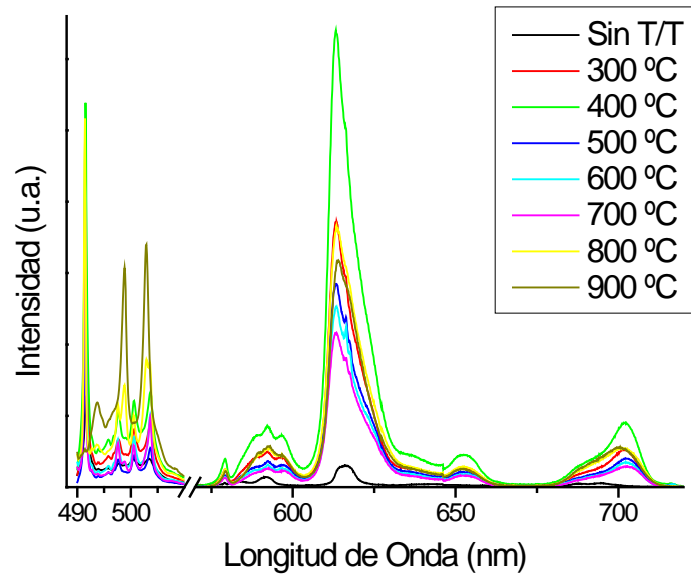


Figura A.3a. Xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 1 mol % Eu<sup>3+</sup>.

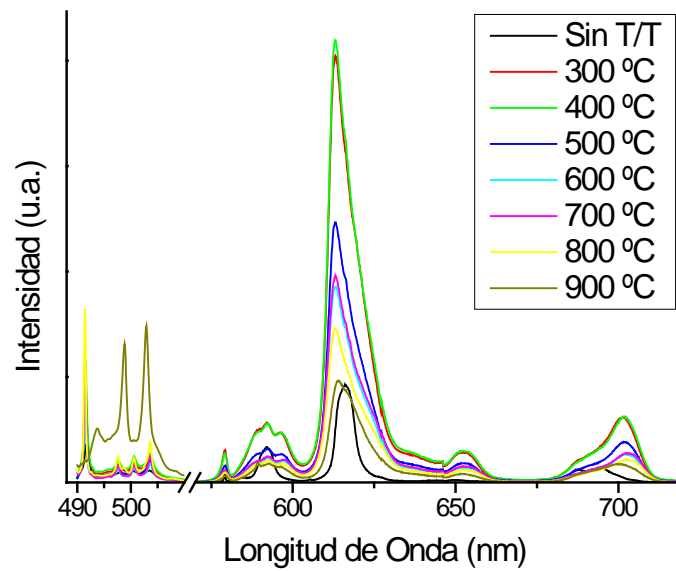


Figura A.3b. Xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 3 mol % Eu<sup>3+</sup>.



# **Anexo IV**

**Ampliación de la banda correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  de los xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.**



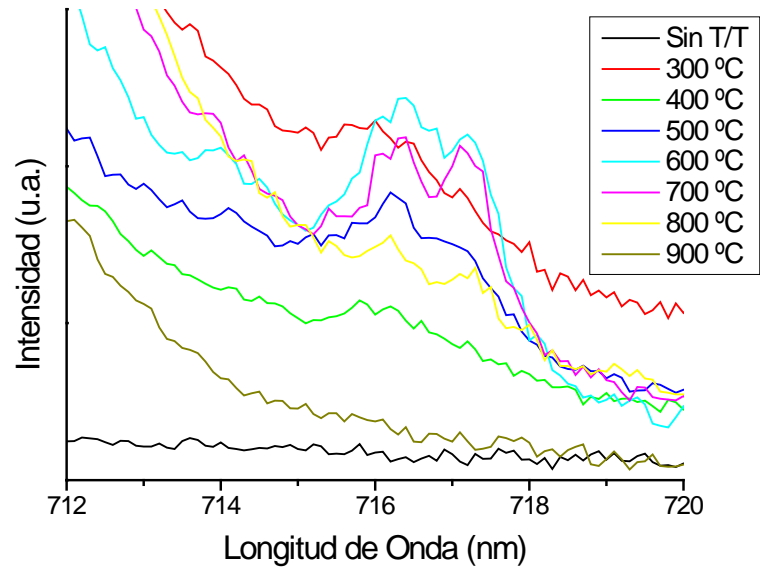


Figura A.4a. Xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 2 \text{ mol } \% \text{ Eu}^{3+}$ .

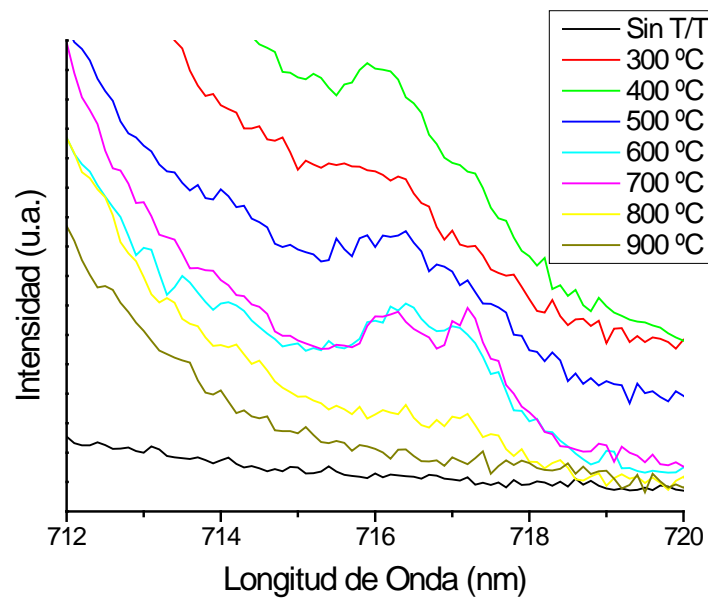


Figura A.4b Xerogeles de  $\text{TiO}_2 + 3 \text{ mol } \% \text{ Eu}^{3+}$ .





# **Anexo V**

**Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los xerogeles de  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  en función de la temperatura de calcinación.**



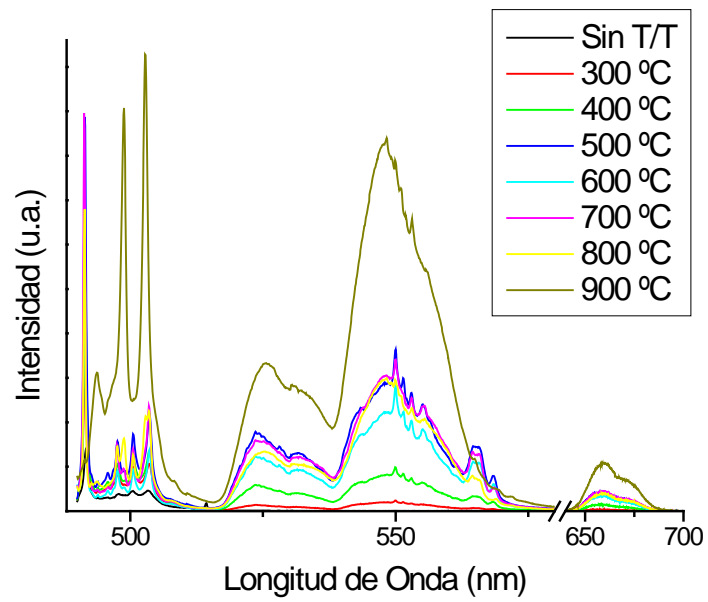


Figura A.5a. Xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 1 mol % Er<sup>3+</sup>.

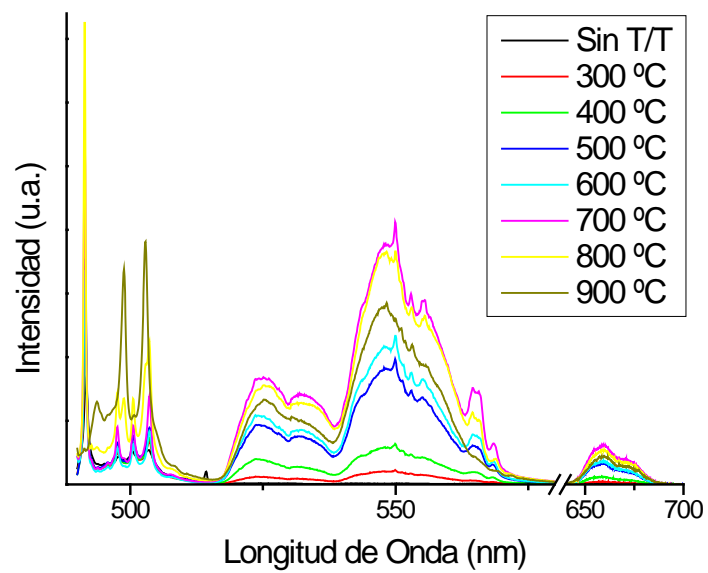


Figura A.5b. Xerogeles de TiO<sub>2</sub> + 3 mol % Er<sup>3+</sup>.



# **Anexo VI**

**Espectros de fotoluminiscencia de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  obtenidos por EPD.**



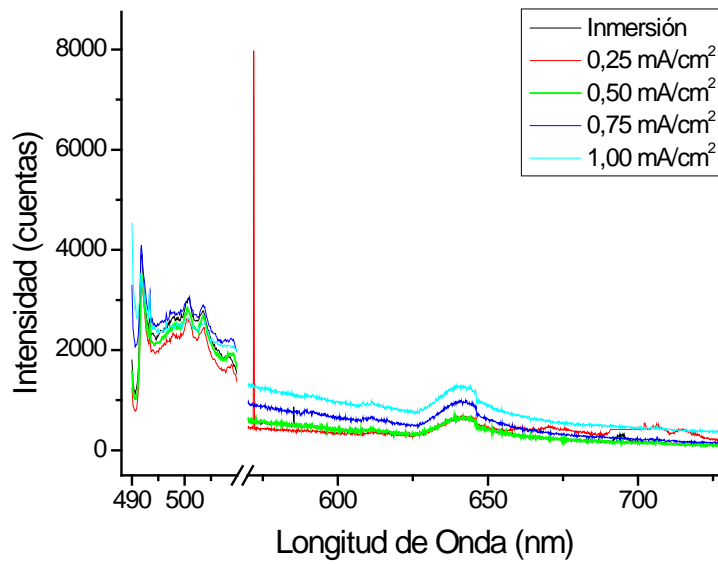


Figura A.6a. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> + 1 mol % Eu<sup>3+</sup> en función de la densidad de corriente (t = 2 min).

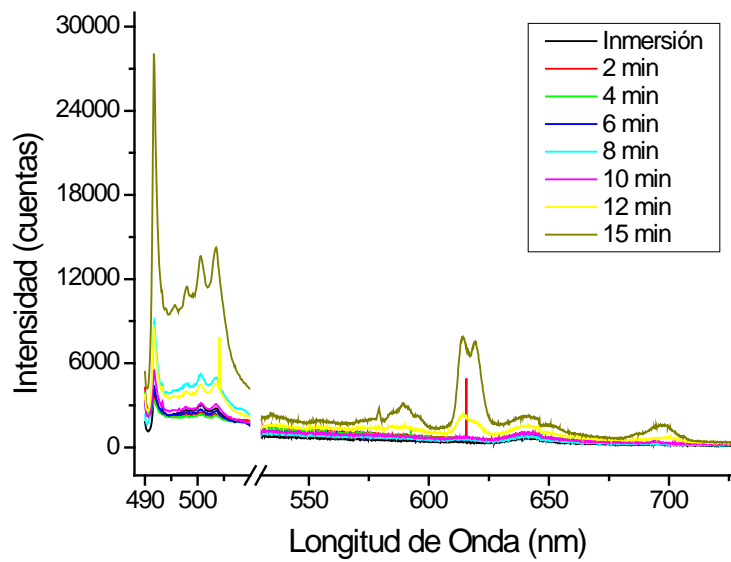


Figura A.6b. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> + 1 mol % Eu<sup>3+</sup> en función del tiempo de deposición (i = 0.25 mA/cm<sup>2</sup>).

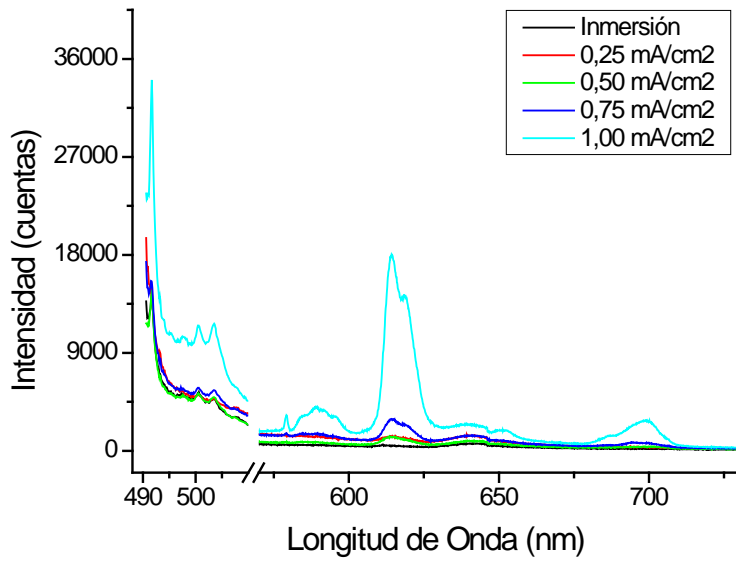


Figura A.6c. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> + 2 mol % Eu<sup>3+</sup> en función de la densidad de corriente (t = 2 min).

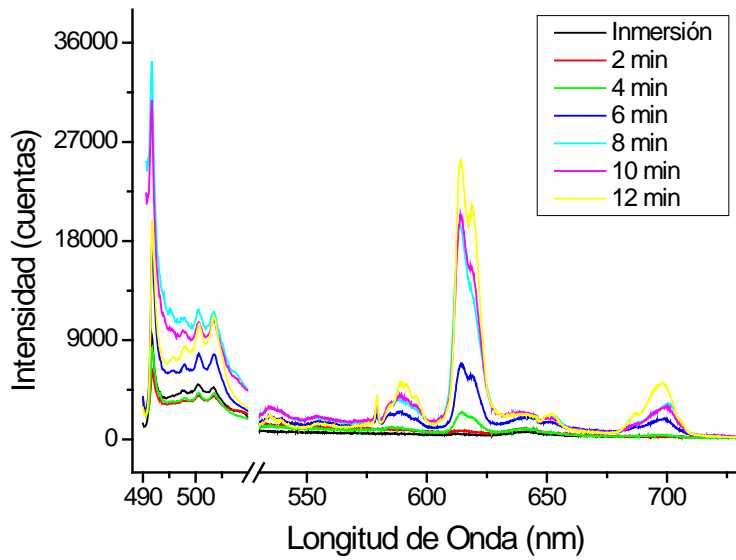


Figura A.6d. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> + 2 mol % Eu<sup>3+</sup> en función del tiempo de deposición (i = 0.25 mA/cm<sup>2</sup>).



# **Difusión de resultados**



Parte de los resultados obtenidos durante este trabajo han sido publicados en revistas científicas incluidas en ISI Web of Knowledge:

1. M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno and A. L. Ortiz, "Effect of Er<sup>3+</sup> doping on the thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticulate xerogels". *J. Nanopart. Res.* (2013). En prensa.
2. M. Borlaf, M. T. Colomer, F. Cabello, R. Serna and R. Moreno, "Electrophoretic Deposition of TiO<sub>2</sub>/Er<sup>3+</sup> Nanoparticulate Sols" *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 1556-1562.
3. M. Borlaf, H.-M. Wu, M. T. Colomer, R. Moreno and W. J. Tseng, "Synthesis and Characterization of Anatase-Structured Titania Hollow Spheres Doped with Erbium (III)" *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3005-3011.
4. M. Borlaf, J. M. Poveda, R. Moreno and M. T. Colomer, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/Rh<sup>3+</sup> nanoparticulate sols, xerogels and cryogels for photocatalytic applications", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 63 (2012) 408-415.
5. M. Borlaf, M. T. Colomer, H. Titzel, J. H. Dickerson and R. Moreno, "Thin Films of Europium(III) Doped-TiO<sub>2</sub> Prepared by Electrophoretic Deposition from Nanoparticulate Sols", *Key Eng. Mater.* 507 (2012) 73-77.

También se han enviado dos trabajos a las revistas *J. This Solid Films* ("Effect of the RE (RE = Eu, Er) doping on the structural and textural properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films obtained by the EISA method") y *Mater. Chem. Phys* ("Influence of Eu<sup>3+</sup> doping on the synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> sols and on the thermal stability of the resulting xerogels"). Actualmente se está trabajando en nuevas publicaciones centradas principalmente en la caracterización óptica de los xerogeles y en la preparación y caracterización de los recubrimientos.

Los resultados mostrados en este trabajo han sido difundidos en diferentes congresos nacionales e internacionales:

➤ Internacionales

1. Autores: M. Borlaf, M. T. Colomer, A. de Andrés, R. Moreno

Título: Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$  thin films by electrophoretic deposition using nanoparticulate sols

Tipo de participación: Student Contest: Oral + Poster

Congreso: Shaping V

Fecha y Lugar de Celebración: 29-31/01/2013, Mons, Bélgica

2. Autores: M. Borlaf, R. Moreno, M.T. Colomer

Título: Colloidal Sol-Gel of Rare-Earth-Doped  $\text{TiO}_2$ : Influence of Dopants on the Peptization Process and on the Xerogels Features

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: First International Conference on Processing, characterisation and application of nanostructured materials and nanotechnology (NanoBelgrade 2012)

Fecha y Lugar de Celebración: Belgrado, Serbia, 26-28/09/2012

3. Autores: J. Toudert, M. Borlaf, M.T. Colomer, R. Moreno, M. Jimenez-Castro, R. Serna

Título: Er- and Eu: $\text{TiO}_2$  Nanomaterials Development for Photonic Applications

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit

Fecha y Lugar de Celebración: 09-13/04/2012, San Francisco, EEUU

4. Autores: M. Borlaf, R. Moreno, M.T. Colomer

Título: Synthesis and Characterization of Nanoparticulate Sols of  $\text{TiO}_2$  Doped with Erbium (III) for Photoinduced Applications

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit

Fecha y Lugar de Celebración: 09-13/04/2012, San Francisco, EEUU

5. Autores: M. Borlaf, J. Toudert, M. T Colomer, R. Moreno, M. Jimenez-Castro, R Serna  
Título: Study of Thin Films Prepared from Er-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticulate Sols for Photonic Applications  
Tipo de participación: Póster  
Congreso: 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit  
Fecha y Lugar de Celebración: 09-13/04/2012, San Francisco, EEUU
6. Autores: M. Borlaf, M. T. Colomer, H. Titzel, J. H. Dickerson, R. Moreno  
Título: Thin Films of Europium(III) Doped-TiO<sub>2</sub> Prepared by Electrophoretic Deposition from Nanoparticulate Sols  
Tipo de participación: Comunicación Oral  
Congreso: 4th International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications  
Fecha y Lugar de Celebración: 02-07/10/2011, Puerto Vallarta, México
7. Autores: M. T. Colomer, M. Borlaf, R. Moreno  
Título: Synthesis and characterization of nanoparticulate sols and xerogels of TiO<sub>2</sub> doped with Eu(III)  
Tipo de participación: Conferencia Invitada  
Congreso: ACIN 2011 Symposium  
Fecha y Lugar de Celebración: 11-14/09/2011, Namur, Bélgica
8. Autores: M. Borlaf, M. T. Colomer, J. Toudert, R. Serna, R. Moreno  
Título: Properties of TiO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup> thin films prepared by spin coating from nanoparticulate sols  
Tipo de participación: Póster  
Congreso: ACIN 2011 Symposium  
Fecha y Lugar de Celebración: 11-14/09/2011

9. Autores: M. T. Colomer, M. Borlaf, R. Moreno

Título: Determination of Peptisation Time of Titania/Eu(III) Particulate Sols using Optical Techniques

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: 12th Conference of the European Ceramic Society

Fecha y Lugar de Celebración: 19-23/06/2011, Estocolmo, Suecia

10. Autores: J. Toudert, M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, M. Jiménez, R. Serna

Título: Development of RE doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate sols and films for photonic applications

Tipo de participación: Póster

Congreso: 2011 MRS Spring Meeting & Exhibit

Fecha y Lugar de Celebración: 09-13/05/2011, Estrasburgo, Francia

➤ Nacionales

1. Autores: M. Borlaf, W. J. Tseng, R. Moreno, M. T. Colomer

Título: Synthesis and Characterization of Anatase-Structured Titania Hollow Spheres Doped with Erbium (III)

Tipo de participación: Comunicación Oral (Concurso de Estudiantes)

Congreso: LII Congreso Annual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Fecha y Lugar de Celebración: 03-06/10/2012, Burgos, España

2. Autores: M. Borlaf, J.M. Poveda, R. Moreno, M.T. Colomer

Título: Síntesis, Caracterización y Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Soles Nanoparticulados de TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>/Rh<sup>3+</sup>

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: XII Congreso Nacional de Materiales, XII IBEROMAT

Fecha y Lugar de Celebración: 30/05-01/06/2012, Alicante, España

3. Autores: M. Borlaf, R. Moreno, M. T. Colomer

Título: Synthesis and Characterization of Nanoparticulate Sols of TiO<sub>2</sub> Doped with Eu (III)

Tipo de participación: Comunicación Oral: Concurso de estudiantes

Congreso: 50 Congreso SECV

Fecha y Lugar de Celebración: 27-29/10/2010, Madrid, España

4. Autores: M. Borlaf, R. Moreno, M. T. Colomer

Título: Síntesis y Caracterización de soles nanoparticulados de TiO<sub>2</sub> dopados con Eu (III)

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: XI Congreso Nacional de Materiales

Fecha y Lugar de Celebración: 23-25/06/2010, Zaragoza, España





# **REFERENCIAS**



- 1 J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, "Taking advantage of luminescent lanthanide ions," *Chemical Society Reviews* **34** (12), 1048-1077 (2005).
- 2 J. F. W. Herschel, "On a Case of Superficial Colour Presented by a Homogeneous Liquid Internally Colourless," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **135** (0), 143-145 (1845).
- 3 G. G. Stokes, "On the Change of Refrangibility of Light," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **142** (0), 463-562 (1852).
- 4 E. N. Harvey, *A History of Luminiscence. From the Earliest Times Until 1900*. (American Philosophical Society, Philadelphia, 1957).
- 5 I.B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. (Academic Press, New York, 1971), 2nd ed.
- 6 M. Kasha, "Characterization of electronic transitions in complex molecules," *Discussions of the Faraday Society* **9**, 14-19 (1950).
- 7 A. J. Kenyon, "Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics," *Prog. Quant. Electron.* **26** (4-5), 225-284 (2002).
- 8 O. Laporte and W. F. Meggers, "Some rules of spectra structure," *J. Opt. Soc. Am.* **11** (5), 459-460 (1925).
- 9 G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, "The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths," *Appl. Optics* **2** (7), 675-686 (1963).
- 10 W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$ ," *J. Chem. Phys.* **49** (10), 4424-4442 (1968).
- 11 W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II.  $\text{Gd}^{3+}$ ," *J. Chem. Phys.* **49** (10), 4443-4446 (1968).
- 12 W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV.  $\text{Eu}^{3+}$ ," *J. Chem. Phys.* **49** (10), 4450-4455 (1968).
- 13 M. Borlaf, H. M. Wu, M. T. Colomer, R. Moreno, and W. J. Tseng, "Synthesis and Characterization of Anatase-Structured Titania Hollow Spheres Doped with Erbium (III)," *J. Am. Ceram. Soc.*, n/a-n/a (2012).
- 14 M. Borlaf, H. M. Wu, M. T. Colomer, R. Moreno, and W. J. Tseng, "Synthesis and Characterization of Anatase-Structured Titania Hollow Spheres Doped with Erbium (III)," *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (9), 3005-3011 (2012).
- 15 X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chem. Rev.* **107** (7), 2891-2959 (2007).
- 16 A. Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, " $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.* **63** (12), 515-582 (2008).
- 17 A. G. Sharpe C. E. Housecroft, *Química Inorgánica*. (Prentice Hall, Madrid, 2006), 2 ed.
- 18 J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, H. Yu, and X. Zhao, "Ultrasonic preparation of mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts and evaluation of photocatalytic activity," *J Molec Catal A: Chem.* **227** (1-2), 75-80 (2005).

## Bibliografía

---

- 19 P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, and C. Gaysse, "Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Catal. Today* **63** (2–4), 363-369 (2000).
- 20 M. Muneer, S. Das, V. B. Manilal, and A. Haridas, "Photocatalytic degradation of waste-water pollutants: titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **63** (1), 107-114 (1992).
- 21 B. Moreno, M. Carballo, J. R. Jurado, and E. Chinarro, "Una revisión del uso del TiO<sub>2</sub> en terapias e ingeniería tisular," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **48** (6), 321-328 (2009).
- 22 G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, and C. A. Grimes, "A room-temperature TiO<sub>2</sub>-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination," *J. Mater. Res.* **19** (02), 628-634 (2004).
- 23 M. Grätzel, "Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22** (1), 7-13 (2001).
- 24 D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, "Reversible Storage of Molecular Hydrogen by Sorption into Multilayered TiO<sub>2</sub> Nanotubes," *J. Phys. Chem. B* **109** (41), 19422-19427 (2005).
- 25 M. D. Earle, "The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide," *Phys. Rev.* **61** (1-2), 56-62 (1942).
- 26 H. Cheng and A. Selloni, "Energetics and diffusion of intrinsic surface and subsurface defects on anatase TiO<sub>2</sub>(101)," *J. Chem. Phys.* **131** (5), 054703 (2009).
- 27 Q. Zhang and L. Gao, "Preparation of Oxide Nanocrystals with Tunable Morphologies by the Moderate Hydrothermal Method Insights from Rutile TiO<sub>2</sub>," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **19** (3), 967-971 (2002).
- 28 Y. X. Zhang, G. H. Li, Y. X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, and L. D. Zhang, "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanowires," *Chem. Phys. Lett.* **365** (3–4), 300-304 (2002).
- 29 B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, and N. Wang, "Formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Appl. Phys. Lett.* **82** (2), 281-283 (2003).
- 30 O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, "Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure," *Adv. Mater.* **15** (7-8), 624-627 (2003).
- 31 S. Liu and K. Huang, "Straightforward fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanowire arrays in AAM on aluminum substrate," *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **85** (1), 125-131 (2005).
- 32 L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, and B. Johansson, "The hardest known oxide," *Nature* **410** (6829), 653-654 (2001).
- 33 F. A. Grant, "Properties of rutile (titanium dioxide)," *Rev. Modern Phys.* **31** (3), 646-674 (1959).

- 34 T.E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, and J. Mayer, "Structure of nanocrystalline anatase solved and refined from electron powder data," *Acta Cryst. A* **58**, 308-315 (2002).
- 35 I. Djerdj and A.M. Tonejc, "Structural investigations of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> samples," *J. Alloys Compd.* **413**, 159-174 (2006).
- 36 X. Bokhimi, A. Morales, and F. Pedraza, "Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature," *Journal of Solid State Chemistry* **169**, 176-181 (2002).
- 37 A. Beltrán, L. Gracia, and J. Andrés, "Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs," *J. Phys. Chem. B* **110** (46), 23417-23423 (2006).
- 38 Hiroshi Kominami, Masaaki Kohno, and Yoshiya Kera, "Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media," *J. Mater. Chem.* **10** (5), 1151-1156 (2000).
- 39 B. Ohtani, J. Handa, S. Nishimoto, and T. Kagiya, "Highly active semiconductor photocatalyst: Extra-fine crystallite of brookite TiO<sub>2</sub> for redox reaction in aqueous propan-2-ol and / or silver sulfate solution," *Chem. Phys. Lett.* **120** (3), 292-294 (1985).
- 40 M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, and J. P. Jolivet, "Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method," *Thin Solid Films* **403-404** (0), 312-319 (2002).
- 41 M. Borlaf, J. M. Poveda, R. Moreno, and M. T. Colomer, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/Rh<sup>3+</sup> nanoparticulate sols, xerogels and cryogels for photocatalytic applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **63** (3), 408-415 (2012).
- 42 M. T. Colomer, J. Guzmán, and R. Moreno, "Determination of Peptization Time of Particulate Sols Using Optical Techniques: Titania As a Case Study," *Chem. Mater.* **20** (12), 4161-4165 (2008).
- 43 M. T. Colomer, J. Guzmán, and R. Moreno, "Peptization of Nanoparticulate Titania Sols Prepared Under Different Water-Alkoxide Molar Ratios," *J. Amer. Ceram. Soc.* **93** (1), 59-64 (2010).
- 44 S. R. Yoganarasimhan and C. N. R. Rao, "Mechanism of crystal structure transformations. Part 3.-Factors affecting the anatase-rutile transformation," *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1579-1589 (1962).
- 45 C. N. R. Rao, "Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile," *Can. J. Chem.* **39** (3), 498-500 (1961).
- 46 R. D. Shannon and J. A. Pask, "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (8), 391-398 (1965).
- 47 H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *J. Mater. Chem.* **8** (9), 2073-2076 (1998).
- 48 A. N. Okte, M. S. Resat, and Y. Inel, "Quantum yields and relative photonic efficiencies of substituted 1,3-dihydroxybenzenes," *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **134** (1), 59-70 (2000).

## Bibliografía

---

- 49 N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, and K. Yamamoto, "Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates," *Nature Nanotech.* **3** (2), 106-111 (2008).
- 50 N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles," *J. Phys. Chem.* **99** (45), 16646-16654 (1995).
- 51 M. T. Colomer, "Nanoporous anatase ceramic membranes as fast-proton-conducting materials," *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (7), 1231-1236 (2006).
- 52 Meng Ni, Michael K. H. Leung, Dennis Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11** (3), 401-425 (2007).
- 53 O. Carp, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.* **32** (1-2), 33-177 (2004).
- 54 C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications," *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (12), 3157-3171 (1997).
- 55 P. Liang, B. Hu, Z. Jiang, Y. Qin, and T. Peng, "Nanometer-sized titanium dioxide micro-column on-line preconcentration of La, Y, Yb, Eu, Dy and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (8), 863-866 (2001).
- 56 C. Mignotte, "Structural characterization for Er<sup>3+</sup>-doped oxide materials potentially useful as optical devices," *Appl. Surf. Sci.* **226** (4), 355-370 (2004).
- 57 W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, and X. Chen, "Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Multiple Sites," *J. Phys. Chem. C* **112** (28), 10370-10377 (2008).
- 58 X. Tan, Q. Fan, X. Wang, and B. Grambow, "Eu(III) Sorption to TiO<sub>2</sub> (Anatase and Rutile): Batch, XPS, and EXAFS Studies," *Environ. Sci. Technol.* **43** (9), 3115-3121 (2009).
- 59 J. G. Li, X. H. Wang, K. Watanabe, and T. Ishigaki, "Phase structure and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by Ar/O<sub>2</sub> radio frequency thermal plasma oxidation of liquid precursor mists," *J. Phys. Chem. B* **110** (3), 1121-1127 (2006).
- 60 B. Chi, E. S. Victorio, and T. Jin, "Synthesis of Eu-doped photoluminescent titania nanotubes via a two-step hydrothermal treatment," *Nanotech.* **17** (9), 2234-2241 (2006).
- 61 S. Jeon and P. V. Braun, "Hydrothermal Synthesis of Er-Doped Luminescent TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," *Chem. Mater.* **15** (6), 1256-1263 (2003).
- 62 Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, and Y. Wang, "Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub>," *J. Solid State Chem.* **177** (10), 3490-3498 (2004).
- 63 V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, "Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.* **114** (1), 217-226 (2009).

- 64 Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, and Y. Wang, "Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties," *J. Mater. Chem.* **13** (9), 2261-2265 (2003).
- 65 M. Saif and M. S. A. Abdel-Mottaleb, "Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications," *Inorg. Chim. Acta* **360** (9), 2863-2874 (2007).
- 66 C. Strohhofer, J. Fick, H. C. Vasconcelos, and R. M. Almeida, "Active optical properties of Er-containing crystallites in sol-gel derived glass films," *J. Non Cryst. Solids* **226** (1-2), 182-191 (1998).
- 67 A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad, "Fluorescence Upconversion Properties of Er<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystallites," *Chem. Mater.* **15** (19), 3650-3655 (2003).
- 68 A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, and J. Mugnier, "Up-conversion fluorescence spectroscopy in Er<sup>3+</sup>: TiO<sub>2</sub> planar waveguides prepared by a sol-gel process," *J. Non Cryst. Solids* **202** (1-2), 16-22 (1996).
- 69 Q. G. Zeng, Z. J. Ding, and Z. M. Zhang, "Synthesis, structure and optical properties of Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> nanocrystals at room temperature," *J. Lumin.* **118** (2), 301-307 (2006).
- 70 Q. G. Zeng, Z. M. Zhang, Z. J. Ding, Y. Wang, and Y. Q. Sheng, "Strong photoluminescence emission of Eu:TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Script. Mater.* **57** (10), 897-900 (2007).
- 71 M. Luo, K. Cheng, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu, and G. Han, "Enhanced Luminescence of Eu-Doped TiO<sub>2</sub> Nanodots," *Nanoscale research letters* **4** (8), 809-813 (2009).
- 72 C. H. Liang, M. F. Hou, S. G. Zhou, F. B. Li, C. S. Liu, T. X. Liu, Y. X. Gao, X. G. Wang, and J. L. Lu, "The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension," *J. Hazard. Mater.* **138** (3), 471-478 (2006).
- 73 Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. G. Nikolić, M. Marinović-Cincović, M. Mitrić, S. Polizzi, and M. D. Dramićanin, "Multisite luminescence of rare earth doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.* **135** (2-3), 1064-1069 (2012).
- 74 J. Tang, X. Chen, Y. Liu, W. Gong, Z. Peng, T. Cai, L. Jin, and Q. Deng, "Europium-doped mesoporous anatase with enhanced photocatalytic activity toward elimination of gaseous methanol," *J. Phys. Chem. Solids* **73** (2), 198-203 (2012).
- 75 D. Chen, Q. Zhu, Z. Lv, X. Deng, F. Zhou, and Y. Deng, "Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method," *Mat. Res. Bull.* **47** (11), 3129-3134 (2012).
- 76 G.D. Parfitt, *Principles of the Colloidal State*. (The Royal Institute of Chemistry, Londres, 1967).
- 77 Q. Xu, University of Wisconsin-Madison, 1991.
- 78 C.J. Brinker and G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, New York, 1990).
- 79 M. T. Colomer, Universidad Autónoma de Madrid, 1995.

## Bibliografía

---

- 80 J. M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 2003).
- 81 J.J. Ebelmen, "Prepn from abs alcohol and silicon tetrachloride," *Ann.* **57**, 319-355 (1846).
- 82 J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Prog. Solid State Chem.* **18** (4), 259-341 (1988).
- 83 E. Demarcay, *Compt. Rendt.* **80**, 51 (1875).
- 84 N. V. Golubko, M. I. Yanovskaya, and I. P. Romm, "Thermal effects of hydrolysis of titanium alkoxides and titanium-magnesium mixed alkoxide," *Russ. J. Phys. Chem. A* **72** (6), 909-912 (1998).
- 85 S. Y. Chang and T. A. Ring, "Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water," *J. Non Cryst. Solids* **147-148** (C), 56-61 (1992).
- 86 H. Schmidt, "Chemistry of material preparation by the sol-gel process," *J. Non Cryst. Solids* **100** (1-3), 51-64 (1988).
- 87 K.-J. Hwang, J.-W. Lee, W.-G. Shim, H. D. Jang, S.-I. Lee, and S.-J. Yoo, "Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation," *Adv. Powder Technol.* **23** (3), 414-418 (2012).
- 88 A. M. Peiró, J. Peral, C. Domingo, X. Domènech, and J. A. Ayllón, "Low-Temperature Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions," *Chem. Mater.* **13** (8), 2567-2573 (2001).
- 89 İ. Yaşa, N. Lkhagvajav, M. Koizhaiganova, E. Çelik, and Ö. Sarı, "Assessment of antimicrobial activity of nanosized Ag doped TiO<sub>2</sub> colloids," *World J. Microbiol. Biotechnol.* **28** (7), 2531-2539 (2012).
- 90 F. Pichot, J. R. Pitts, and B. A. Gregg, "Low-Temperature Sintering of TiO<sub>2</sub> Colloids: Application to Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *Langmuir* **16** (13), 5626-5630 (2000).
- 91 O. Harizanov and A. Harizanova, "Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO<sub>2</sub> coatings," *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **63** (2), 185-195 (2000).
- 92 A. Panniello, M. L. Curri, D. Diso, A. Licciulli, V. Locaputo, A. Agostiano, R. Comparelli, and G. Mascolo, "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> based films onto fibers for photocatalytic degradation of organic dye in aqueous solution," *Appl. Catal. B: Environ.* **121-122** (0), 190-197 (2012).
- 93 S. D. Burnside, V. Shklover, C. J. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, and M. Grätzel, "Self-Organization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Thin Films," *Chem. Mater.* **10** (9), 2419-2425 (1998).
- 94 S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, and K. Furić, "Chemical and micro structural properties of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel procedure," *Mater. Sci. Eng. B* **47** (1), 33-40 (1997).



- 95 V. Luca, S. Djajanti, and R. F. Howe, "Structural and Electronic Properties of Sol-Gel Titanium Oxides Studied by X-ray Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B* **102** (52), 10650-10657 (1998).
- 96 D. Vorkapic and T. Matsoukas, "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides," *J. Amer. Ceram. Soc.* **81** (11), 2815-2820 (1998).
- 97 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*. (Thomson, Madrid, 2005), 8 ed.
- 98 B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO<sub>2</sub>)," *Chem. Mater.* **7** (10), 1772-1778 (1995).
- 99 R. Moreno, *Reología de Suspensiones Cerámicas*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005).
- 100 A. Zaban, S. Ferrere, J. Sprague, and B. A. Gregg, "pH-dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. B* **101** (1), 55-57 (1997).
- 101 M. T. Colomer, "Proton conductivity of nanoporous anatase xerogels prepared by a particulate sol-gel method," *J. Solid State Electrochem.* **10** (1), 54-59 (2006).
- 102 D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, "Modeling of Spin Coating," *J. Imaging Tech.* **13** (4), 122-130 (1987).
- 103 L.E. Scriven, *Better Ceramics Through Chemistry III*. (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1988).
- 104 B. G. Higgins, "Film flow on a rotating disk," *Phys. Fluids* **29** (11), Nov. 1986, 3522-3529 (1986).
- 105 S. L. Hellstrom, "Basic Models of Spin Coating", (<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>, 2007).
- 106 R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, and W. L. Wilkinson, "Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface," *Chem. Eng. Sci.* **29** (2), 389-396 (1974).
- 107 L. D. Landau and B. G. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate," *Acta Physicochim.* **17**, 42-54 (1942).
- 108 I. Strawbridge and P. F. James, "Thin silica films prepared by dip coating," *J. Non Cryst. Solids* **82** (1-3), 366-372 (1986).
- 109 C. J. Brinker and C. S. Ashley, (Unpublished).
- 110 A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*. (Wiley, New York, 1982), 4 ed.
- 111 P. G. De Gennes, "Wetting: Statics and dynamics," *Rev. Mod. Phys.* **57** (3), 827-863 (1985).
- 112 A. J. Hurd and C. J. Brinker, *Better Ceramics Through Chemistry III*. (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1988).
- 113 D. E. Clark, W. J. Dalzell, and D. C. Folz, "Electrophoretic Alumina Sol-Gel Coatings on Metallic Substrates," *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **9**, 1111-1118 (1988).
- 114 L. Kreethawate, S. Larpkiattaworn, S. Jiemsirilers, L. Besra, and T. Uchikoshi, "Application of electrophoretic deposition for inner surface coating of porous ceramic tubes," *Surf. Coat. Technol.* **205** (7), 1922-1928 (2010).

## Bibliografía

---

- 115 R. Moreno and B Ferrari, "Advanced ceramics via EPD of aqueous slurries," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **79** (1), 44-48 (2000).
- 116 Y. H. Chen, T. Li, F. Y. C. Boey, and J. Ma, "Electrophoretic deposition and characterization of helical piezoelectric actuator," *Ceram. Int.* **34** (1), 1-6 (2008).
- 117 L. Foss, Massachusetts Institute of Technology, 1982.
- 118 S. Stotz, "Field dependence of the electrophoretic mobility of particles suspended in low-conductivity liquids," *J. Colloid Int. Sci.* **65** (1), 118-130 (1978).
- 119 A. Sussman and T. J. Ward, *RCA Review* **42**, 178-197 (1981).
- 120 H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Trans. Faraday Soc.* **35**, 279-287 (1940).
- 121 P Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (8), 1897-2002 (1996).
- 122 B. Ferrari, R. Moreno, and J. A. Cuesta, "A resistivity model of electrophoretic deposition," *Key Eng. Mater.* **314**, 175-180 (2006).
- 123 B. Ferrari and R. Moreno, "EPD kinetics: A review," *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** (5), 1069-1078 (2010).
- 124 D. U. Krishna Rao and E. C. Subbarao, "Electrophoretic Deposition of Magnesia," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **58** (4), 467-469 (1979).
- 125 L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD)," *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (10), 1837-1845 (2009).
- 126 M. Kawakita, T. Uchikoshi, J. Kawakita, and Y. Sakka, "Preparation of Crystalline-Oriented Titania Photoelectrodes on ITO Glasses from a 2-Propanol-2,4-Pentanedione Solvent by Electrophoretic Deposition in a Strong Magnetic Field," *J. Amer. Ceram. Soc.* **92** (5), 984-989 (2009).
- 127 *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. (Springer, New York, 2012), 1 ed.
- 128 P. García, B. Ferrari, R. Moreno, A. J. Sánchez-Herencia, and M. T. Colomer, "YSZ/Ni-YSZ semi-cells shaped by electrophoretic deposition," *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (13-15), 4241-4244 (2007).
- 129 H.-W. Chen, Y.-T. Liao, J.-G. Chen, K. C. W. Wu, and K.-C. Ho, "Fabrication and characterization of plastic-based flexible dye-sensitized solar cells consisting of crystalline mesoporous titania nanoparticles as photoanodes," *J. Mater. Chem.* **21** (43), 17511 (2011).
- 130 M. J. Santillán, N. E. Quaranta, and A. R. Boccaccini, "Titania and titania-silver nanocomposite coatings grown by electrophoretic deposition from aqueous suspensions," *Surf. Coat. Technol.* **205** (7), 2562-2571 (2010).
- 131 I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology," *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (7), 1353-1367 (2008).
- 132 A. G. G. Toh, R. Cai, and D. L. Butler, "The influence of surface topography on the photocatalytic activity of electrophoretically deposited titanium dioxide thin films," *Wear* **266** (5-6), 585-588 (2009).

- 133 R. Nedyalkova, A. Casanovas, J. Llorca, and D. Montané, "Electrophoretic deposition of Co-Me/ZnO (Me = Mn,Fe) ethanol steam reforming catalysts on stainless steel plates," *Int. J. Hydr. Energy* **34** (6), 2591-2599 (2009).
- 134 C. M. Leroy, T. Cardinal, V. Jubera, M. Treguer-Delapierre, J. Majimel, J. P. Manaud, R. Backov, C. Boissiere, D. Grosso, C. Sanchez, B. Viana, and F. Pelle, "Europium-doped mesoporous titania thin films: rare-earth locations and emission fluctuations under illumination," *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **9** (14), 2077-2084 (2008).
- 135 S. Komuro, T. Katsumata, H. Kokai, T. Morikawa, and X. Zhao, "Change in photoluminescence from Er-doped TiO<sub>2</sub> thin films induced by optically assisted reduction," *Appl. Phys. Lett.* **81** (25), 4733-4735 (2002).
- 136 A. R. Boccaccini, P. Karapappas, J. M. Marijuan, and C. Kaya, "TiO<sub>2</sub> coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition," *J. Mater. Sci.* **39** (3), 851-859 (2004).
- 137 C. Kaya, F. Kaya, B. Su, B. Thomas, and A. R. Boccaccini, "Structural and functional thick ceramic coatings by electrophoretic deposition," *Surf. Coat. Technol.* **191** (2-3), 303-310 (2005).
- 138 S. Yanagida, A. Nakajima, Y. Kameshima, N. Yoshida, T. Watanabe, and K. Okada, "Preparation of a crack-free rough titania coating on stainless steel mesh by electrophoretic deposition," *Mater. Res. Bull.* **40** (8), 1335-1344 (2005).
- 139 S. Lebrette, C. Pagnoux, and P. Abélard, "Fabrication of titania dense layers by electrophoretic deposition in aqueous media," *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (13), 2727-2734 (2006).
- 140 L. Grinis, S. Dor, A. Ofir, and A. Zaban, "Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **198** (1), 52-59 (2008).
- 141 S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, and A. Zaban, "The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticle agglomerates," *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **342** (1-3), 70-75 (2009).
- 142 H. Chang, H.-T. Su, W.-A. Chen, K. D. Huang, S.-H. Chien, S.-L. Chen, and C.-C. Chen, "Fabrication of multilayer TiO<sub>2</sub> thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition," *Solar Energy* **84** (1), 130-136 (2010).
- 143 D. Hanaor, M. Michelazzi, P. Veronesi, C. Leonelli, M. Romagnoli, and C. Sorrell, "Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents," *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (6), 1041-1047 (2011).
- 144 M. R. Mohammadi, F. Ordikhani, D. J. Fray, and F. Khomamizadeh, "Template-based growth of titanium dioxide nanorods by a particulate sol-electrophoretic deposition process," *Particuology* **9** (2), 161-169 (2011).
- 145 H. Mazor, D. Golodnitsky, L. Burstein, A. Gladkich, and E. Peled, "Electrophoretic deposition of lithium iron phosphate cathode for thin-film 3D-microbatteries," *J. Power Sourc.* **198**, 264-272 (2012).

## Bibliografía

---

- 146 J. Tauc, "Absorption Edge and Internal Electric Fields in Amorphous Semiconductors," *Mat. Res. Bull.* **5** (8), 721-730 (1970).
- 147 A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.* **56** (10), 978-982 (1939).
- 148 I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments* **78** (1), 013705-013708 (2007).
- 149 J. M. Cabrera, F. J. López, and F. Agulló-López, *Óptica electromagnética: Fundamentos*. (Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, 1993).
- 150 M. Bouby, J. Lutzenkirchen, K. Dardenne, T. Preocanin, M. A. Denecke, R. Klenze, and H. Geckeis, "Sorption of Eu(III) onto titanium dioxide: measurements and modeling," *Journal of colloid and interface science* **350** (2), 551-561 (2010).
- 151 R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Calcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1), 751-767 (1976).
- 152 Y. Q. Jia, "Crystal Radii and Effective Ionic of the Rare Earth Ions," *J. Solid State Chem.* **95** (1), 184-187 (1991).
- 153 S. Fazio, J. Guzmán, M. T. Colomer, A. Salomoni, and R. Moreno, "Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions," *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (11), 2171-2176 (2008).
- 154 M. Kosmulski, "pH-dependent surface charging and points of zero charge. III. Update," *J. Colloid Interface Sci.* **298** (2), 730-741 (2006).
- 155 American Chemical Society, *Reagent Chemicals*. (Oxford University Press, New York, 2000), 9 ed.
- 156 T. Mitsuhashi and O. J. Kleppa, "Transformation enthalpies of the TiO<sub>2</sub> polymorphs," *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (7-8), 356-357 (1979).
- 157 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and applications in inorganic chemistry*. (John Wiley, 1997).
- 158 E. Pretsch, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. (Masson, 2002).
- 159 M. T. Colomer, M. J. Velasco, and J. R. Jurado, "Synthesis and thermal evolution of TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> xerogels," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **39** (3), 211-222 (2006).
- 160 S. Hishita, I. Mutoh, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Inhibition Mechanism of the Anatase-Rutile Phase Transformation by Rare Earth Oxides," *Ceram. Int.* **9** (2), 61-67 (1983).
- 161 J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, and J. R. Morante, "Effects of Nb doping on the TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile phase transition," *Journal of Applied Physics* **92** (2), 853 (2002).
- 162 A. Michels, C.E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, and D.T. Wu, "Modelling the Influence of Grain-Size-Dependent Solute Drag on the Kinetics of Grain Growth in Nanocrystalline Materials," *Acta Mater.* **47** (7), 2143-2152 (1999).
- 163 D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.* **46** (4), 855-874 (2011).

- 164 M. Franch, J. Peral, X. Domenech, and J. A. Ayllón, "Aluminium(III) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO<sub>2</sub> deactivation during salicylic acid photodegradation," *Chem. Commun.* **14** (0), 1851 (2005).
- 165 S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, and R. Rodríguez, "Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method," *J. Mater. Res.* **14** (10), 3932-3937 (1999).
- 166 K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, and K. J. D. MacKenzie, "Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition," *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (7), 1591-1596 (2001).
- 167 Y. Yang, X. Li, J. Chen, and L. Wang, "Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO<sub>2</sub>," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **163** (3), 517-522 (2004).
- 168 J. Yang, Y. X. Huang, and J. M. F. Ferreira, "Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a sol-gel-derived powder," *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (23), 1933-1935 (1997).
- 169 C. H. Chen, E. M. Kelder, and J. Schoonman, "Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films," *Thin Solid Films* **342** (1-2), 35-41 (1999); J. Yang and J. M. F. Ferreira, "Inhibitory effect of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed additives on the anatase-rutile phase transformation," *Mater. Lett.* **36** (5-6), 320-324 (1998).
- 170 R.A. Spurr and H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.* **29** (5), 760-762 (1957).
- 171 R. D. Shannon and J. A. Pask, "Topotaxy in the Anatase-Rutile Transformation," *Am. Mineralogist* **49** (11-12), 1707-1717 (1964).
- 172 P. I. Gouma and M. J. Mills, "Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders," *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (3), 619-622 (2001).
- 173 G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, and J. M. Seakins, "The Raman spectrum of brookite, TiO<sub>2</sub> (Pbca, Z = 8)," *J. Raman Spectrosc.* **26** (1), 57-62 (1995).
- 174 X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.* **107** (7), 2891-2959 (2007).
- 175 S. Balaji, Y. Djaoued, and J. Robichaud, "Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase-TiO<sub>2</sub> thin films by micro Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.* **37** (12), 1416-1422 (2006).
- 176 W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, "Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (8), 912-916 (2000).
- 177 V. Swamy, B. C. Muddle, and Q. Dai, "Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO<sub>2</sub>," *Appl. Phys. Lett.* **89** (16), 163118-163113 (2006).
- 178 N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, "Electronic band structure of titanium dioxide," *Phys. Rev. B* **15** (6), 3229-3235 (1977).
- 179 A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick, A. R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. C. Smith, R. L. Stockbauer, S. Warren, T.

## Bibliografia

---

- K. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb, and F. Wiame, "Comparison of the Electronic Structure of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces Using Resonant Photoemission and X-ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev. B* **75** (3), 035105-035117 (2007).
- 180 U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide," *Surf. Sci. Rep.* **48** (5-8), 53-229 (2003).
- 181 P. Kruger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. L. Fevre, A. M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, and A. Morgante, "Defect States at the TiO<sub>2</sub>(110) Surface Probed by Resonant Photoelectron Diffraction," *Phys. Rev. Lett.* **100** (5), 055501-055505 (2008).
- 182 S. Yang, A. T. Hammack, M. M. Fogler, and L. V. Butov, "Coherence Length of Cold Exciton Gases in Coupled Quantum Wells," *Phys. Rev. Lett.* **97** (18), 187402-187405 (2006).
- 183 R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, R. M. Kadam, Jagannath, and A. Gupta, "Photoluminescence studies on Eu doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Alloys Comp.* **486** (1-2), 864-870 (2009).
- 184 P. A. M. Berdowski and G. Blasse, "Luminescence and energy transfer in a highly symmetrical system: Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *J. Solid State Chem.* **62** (3), 317-327 (1986).
- 185 Inc. Brewer Science, "Spin Coater Theory", (1997).
- 186 G. Vazquez, E. Alvarez, and J. M. Navaza, "Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 degree C," *J. Chem. Eng. Data* **40** (3), 611-614 (1995).
- 187 Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, IV/16, Surface Tension*. (Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1997).