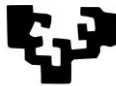


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



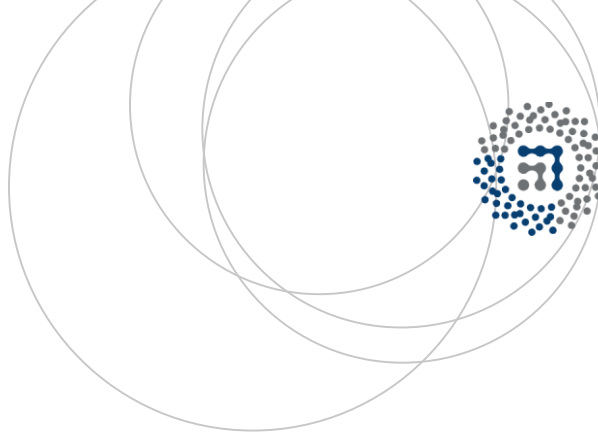
Gradu Amaierako Lana
Kimikako Gradua

Sintesi hidrotermal bidezko titanio dioxidozko nanohodien lorpena

Egilea:
Amaia Ereño Artabe
Zuzendaria:
Izaskun Gil de Muro

© 2015, Amaia Ereño Artabe

Leioa, 2015ko ekainaren 24a



GRADU AMAIERAKO LANA

KIMIKAKO GRADUA

Sintesi hidrotermal bidezko titanio dioxidozko nanohodien lorpena

Amaia Ereño Artabek AURKEZTUTAKO MEMORIA

MATRIKULAZIO-DATA: Leioa, 2015eko ekainaren 24a

ZUZENDARIA: Izaskun Gil de Muro Zabala

SAILA: Kimika Ez-organikoa

Laburpena

Gaur egun nanozientzia zientzia eta teknologia arlo guztietara zabaldu da, gizarte garapenean eragin handia izan du. Ikerkuntza arlo guztietara zabaldu da ezinezkoak ziruditen erronkak argitu eta ezezagunak ditugun ezagutzak garatzeko asmoz.

Lan honetan TiO_2 nanohagatxoaren sintesia burutu da metodo hidrotermala erabiliz. Sintesi baldintzek lortutako produktuaren egitura eta forman duten eragina kontuan harturik, sintesia gertatzeko ezinbestekoak diren pHa, temperatura eta denbora aztertu dira. Ondoren, tratamendu kimiko eta termiko ezberdinen bidez konposizio eta egitura ezberdinak lor daitezkeela frogatu da. Bereziki, surfaktante eta pHaren arabera egitura ezberdinak lortzen direla ikusirik.

Sintetizatutako laginen karakterizazioa burutzeko X izpien difrakzioa, transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa, infragorri espektroskopia, eta termogravimetria teknikak erabili dira. Hauen bidez $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, anatasa eta rutilo faseak identifikatu dira, eta nanohagatxoaren lodiera eta morfologia ezberdinak ikusi dira.

Abstract

Nowadays nanoscience is extending to all fields of science and technology, having much influence on the development of society. It has spreaded to all fields of research to solve different challenges and develop ideas that we don't know until now.

In this project nanorods of TiO_2 have been synthesized by hydrothermal method. Taking into account that different conditions of synthesis produce different structure and shape of samples, the necessary pH, temperature and reaction time have been analyzed. Also we have shown chemical and thermal treatments affect to the composition and structure of samples. Specially, the synthesis by surfactant on different pH which can produce very different structures.

The synthesized samples have been analyzed by X ray diffraction , transmission electronic microscopy, infrared spectroscopy and thermogravimetry. By this techniques we have identified $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, anatase and rutile phases, and we also have measured the size and shape of the samples.

Resumen

Hoy en día la nanociencia se está abriendo a todos los campos de la ciencia y la tecnología, teniendo mucha influencia en el desarrollo de la sociedad. Se ha expandido a todos los campos de la investigación para solucionar los desafíos y desarrollar conocimientos hasta ahora desconocidos.

En este trabajo se ha realizado la síntesis de nanotubos de TiO_2 mediante síntesis hidrotérmica. Teniendo en cuenta la influencia de las condiciones de síntesis en la estructura y forma del producto obtenido, se han analizado el pH, la temperatura y el tiempo para que se desarrolle la síntesis. También se ha demostrado que mediante tratamientos químicos y térmicos se puede conseguir muestras de composición y estructura diferente. En especial, en la síntesis mediante surfactante en diferentes pHs se ha conseguido estructuras muy diferentes.

Las muestras sintetizadas se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopio electrónico de transmisión, espectroscopia infrarroja y termogravimetría. Mediante estas técnicas se han identificado las fases $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, $(\text{TiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_x$, anatasa y rutilo, y se ha podido medir la anchura y forma de los nanotubos.

AURKIBIDEA

1. Sarrera eta helburuak	1
1.1. Nanozientzia.....	1
1.2. Titanio dioxidoa.....	1
1.3. TiO ₂ nanomaterialak sintetizatzeko metodoak.....	4
1.4. Aplikazioak.....	7
1.5. Lanaren helburuak.....	8
2. Metodo esperimentalak	9
2.1. Erreaktiboak.....	9
2.2. TiO ₂ nanohodien sintesia.....	10
2.3. Karakterizazioa.....	12
2.3.1. X izpien difrakzioa.....	12
2.3.2. Transmisio bidezko mikroskopio elektronikoa.....	14
2.3.3. Infragorri espektroskopia.....	14
2.3.4. Analisi termograbitmetrikoa.....	15
3. Emaitzak eta eztabaida	16
3.1. Karakterizazioa.....	16
3.1.1. X izpien difrakzioa.....	16
3.1.2. Transmisio bidezko mikroskopio elektronikoa.....	20
3.1.3. Infragorri espektroskopia.....	24
3.1.4. Termograbitmetria.....	26
3.2. pH-aren eragina sintesi hidrotermalean.....	28
3.3. Denboraren eragina sintesi hidrotermalean.....	30
3.4. Tenperaturaren eragina sintesi hidrotermalean.....	31
3.5. Tratamendu azidoa.....	32
3.6. Ondorengo tratamendu termikoa.....	33
3.7. Surfaktante bidezko ondorengo sintesia.....	35
4. Ondorioak eta etorkizunerako helburuak	37
5. Bibliografia	40

1. SARRERA ETA HELBURUA

1.1. NANOZIENTZIA

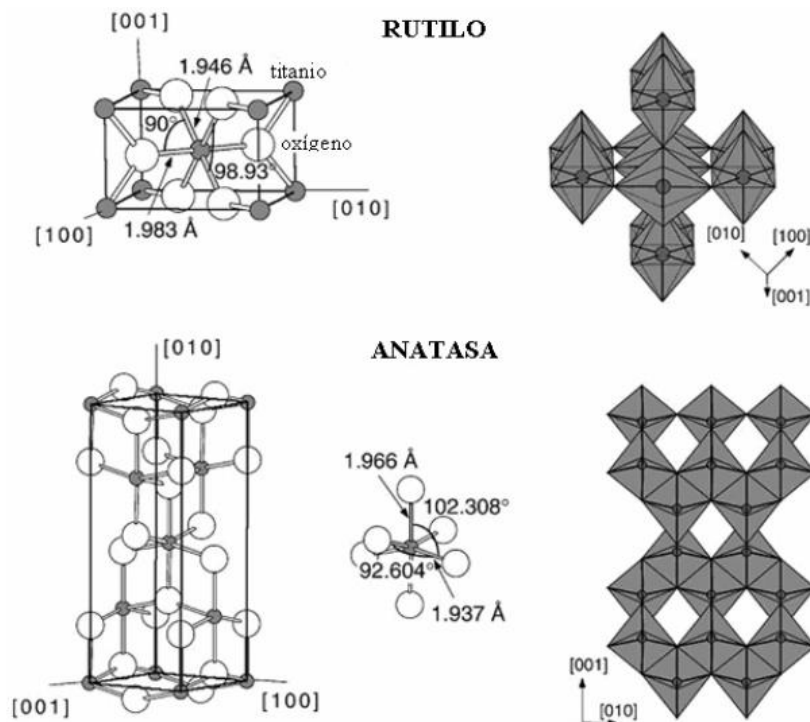
Richard P. Feynman-ek 1959. urtean *“There’s Plenty of Room at the Bottom”* (leku nahikoa dago sakonean) hizketaldi famatua eman zuenean, atomo eta molekuletara helduz teknologia aldatzeko nahia zabaldu zen. 1974an nanoteknologia hitza sortu zen eta lehen pausuak eman ziren urte batzuk beranduago tunel efektuzko mikroskopia (*Scanning Tunneling Microscope, STM*) eta indar atomikoko mikroskopia (*Atomic Force Microscopy, AFM*) teknikak martxan jarri zirenean. Hauekin molekulak eta atomoak manipulatzeko ametsa bete zen, eta handik aurrera nanozientzia eta nanoteknologiaren garapena izugarria izan da. Nanoeskalan materiaren propietateak aztertzea lortu da eta mundu hau osatzen duten atal ezbedinen (atomoak, molekulak...) jokabidea deskribatu da. Honela nanomaterialak fabrikatzea, karakterizatzea eta maneiatzea lortu da, aplikazioak arlo ezberdinetara heldu direlarik: elektronika, bioteknologia, medikuntza, ingeniari-tza, materialen zientzia...^[1]

Honela hauen garapenak XXI. mendeko gizartea aldatzen ari dira, mikroeletro-nikak eta bioteknologiak XX. mendea aldatu zuten bezala. Mundu hau ezagutzeko jakinmina gero eta handiagoa da eta honekin gizartearen garapena haratago eramatea. Hori dela eta, lan honetan ere nanomaterialak sintetizatu, karakterizatu eta aztertu dira, mundu honen zati bat ikertuz.

1.2. TITANIO DIOXIDOA

Titanioa lurrazaleko bederatzigarren elementu ugariena da eta naturan titanio (IV) oxido bezala aurkitzen da, FeTiO_3 ilmenita izeneko minerala ugariena izanik. Titanio dioxidoa, TiO_2 , hauts garden-zurixka da, eta izan ditzakeen kristal egituraren arabera hiru fase aurki daitezke, anatasa, rutilo eta brookita^[2]. Ugari-
enak eta erabilienak anatasa eta rutilo faseak dira, biak TiO_2 tetragonalak dira eta bietan koordinazioa 6:3 da, baina 1.1. irudian ikus daitekeen moduan espazioan duten kokapenagatik ezberdinak dira ^[2]. 1.1 Irudian beha daiteke anatasa eta rutiloaren egituraren ezberdintasuna, oktaedroen pilaketa ezberdina dela, anatanan, oktaedroak erpinak

eta ertzak konpartitzen dituzte eta bi norabidetan kokatzen dira. Rutiloaren kasuan erpinak soilik konpartitzen dituzte eta hiru norabidetan kokatzen dira.

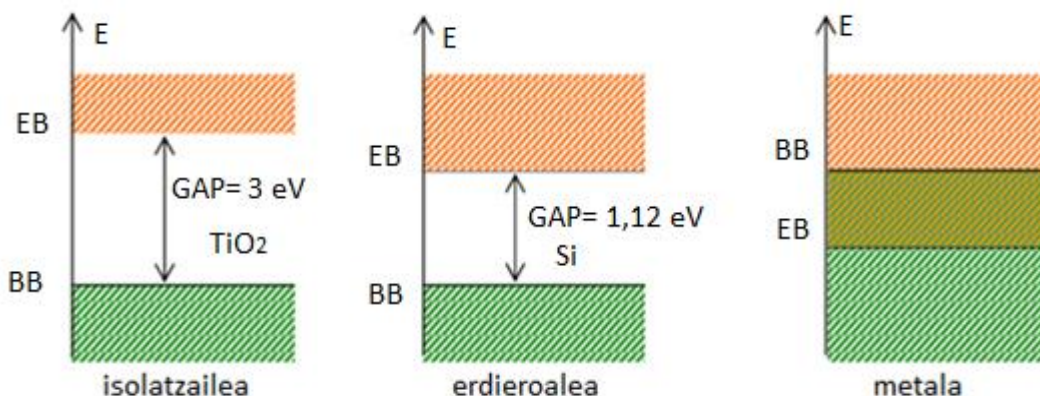


1.1 Irudia. Anatasa eta rutiloaren egitura kristalina.

Titanio dioxidoa oso konposatu erabilia da gaur egun hainbat arlotan, industrian erabiltzen den pigmentu erabiliena da, bai margoetan, hortzetako pastetan, eguzkirako babesgarrietan, pomadetan^[3]... Baina 1972an Fujishima eta Hondak argi ultramore azpian titanio dioxidoak izaera fotokatalitikoak zuela ikusi zuten, gerotik honen aplikazioak gehiago zabaldu ziren, arlo fotovoltaiko eta fotokatalitikoetara^[3]. Hortik aurrera TiO_2 -aren ikerkuntzak izugarri gora egin du, egun nanopartikula ezberdinak eta euren propietate bereziak aztertzen ari dira, hainbat artikulatu argitaratu direlarik. Jakina da zenbat eta tamaina txikiagoa izan azalera espezifiko eta azalera-bolumen ratioa handitzen dela, baina orain nanoegituren morfologia eta tamainaren arabera eroaletasuna ere aldatu daitekeela behatu da. Era honetan, TiO_2 nanotutuak oso erabilgarriak izan daitezkeela demostratu da, bere azalera espezifiko asko handitzen baita nanoeskala eran, eta gainera beste material metaliko, organiko eta inorganiko txertatzen bazaizkio bere propietate elektriko,

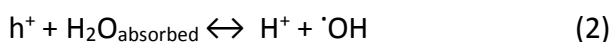
elektromagnetiko eta kimikoak alda daitezkelako. Gainera bere propietate fotokatalitikoak direla eta, TiO₂-ak ingurumen eta kutsadura arazoak konpontzen lagundu dezakeela uste da.

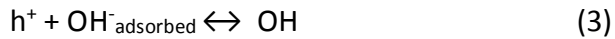
Titanio dioxidoa material erdieroalea da, hau da, eroaletasuna temperaturarekin batera hazten da baina hauen eroankortasuna metalena baino txikiagoa da. Sareko atomoen energia distribuzioa energia bandetan pilatzen da, energia bandak (balentzia banda, BB, eta eroapen banda, EB) banda debekatuak (GAP) banatzen ditu. Oro har, erdieroaleen kasuan GAP balioa 1 eV ingurukoa izaten da, titanio dioxidoarena 3eV ingurukoa izanik^[4]. Honi esker balentzia bandako elektroiek eroapen bandara pasatzeko gaitasuna izango dute energia pixka bat jasotzen badute.



1.2. Irudia. Isolatzaile, erdieroale eta metalen energia banden diagramak.

Baina eroale izateaz gain, TiO₂-ren ezaugarri garrantzitsuetako bat bere izaera fotokatalitiko da. TiO₂-k ultramore zonaldean (290-380 nm) xurgatzen du erradiazioa. Efektu fotokatalitiko gertatzen da erradiaziopean dagoen TiO₂ materialaren balentzia bandatik elektroik bandara elektroik bat garraiatzean, honen ondorioz, elektroik hutsunea eratzen da eta adsorbatuta dauden molekulak, normalean O₂ edo H₂O, erreduzitu eta erradikala sortzen da. Ingurune atmosferiko eta urtsuan gertatzen diren erradikalek foto-eraketen adibide batzuk hurrengoak dira:





Efektu fotolitiko hau azken hamarkadetan zenbait aplikazioetan^[5] erabiltzen hasi da.

1.3. TiO₂ NANOMATERIALAK SINTETIZATZEKO METODOAK

Nanozientziaren garapenarekin batera, nanomaterialak sintetizatzeke metodo ezberdinak garatzen eta aurkitzen ari dira. Sintesi metodo eta baldintzak kontrolatuz partikulen tamaina eta forma kontrola daiteke, honela materialaren propietate zehatzak lor daitezke aplikazio bakoitzerako.

Ondoren, TiO₂ nanomaterialak sintetizatzeke metodo garrantzitsuenak azalduko dira, eta lan honetan erabili den metodo hidrotermalean sakonduko da.

1.3.1. Sol- gel metodoa.

Sol-gel metodoa prozesu oso erabilia da material zeramiko asko egiteko. Prozesu hauetan katioi metalikoen suspentsio koloidalak (sol) eratzen da errektibo aitzindarien hidrolisi eta polimerizaziotik, aitzindariak metal ezorganikoen gatzak edo konposatu organometalikoak direlarik. Polimerizazioa burutzen denean eta disolbatzailea galtzen denean solido-gel fasea eratzen da eta hauxe, material zeramikoa bihurtuko da gel heze hau lehortze arina eta ondorengo tratamendu termikoa burutu ostean.

TiO₂ nanomaterialak metodo honen bidez eratzeko titanio (IV) alkoxido aitzindaria hidrolizatuz aurrera eramaten da. Titanio (IV) alkoxidoa katalizatzaile azido batez hidrolizatuz hasten da prozesua eta ondoren kondentsatu egiten da. Ti-O-Ti kateen garapena ur kantitate txiki batez faboratzen da^[3].

1.3.2. Mizela eta alderantzizko mizelen metodoa.

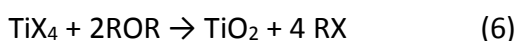
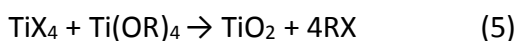
Mizela eta alderantzizko mizelen metodoak ohikoak izaten dira TiO₂ nanomaterialak sintetizatzeke. Surfaktante molekulak likido batean dispertsaturik daudenean eratzen diren egitura bereziak dira mizelak. Hauetan, surfaktantearen zati hidrofobikoak alde batera jartzen dira eta hidrofiliakoak bestera, disolbatzailearen

polaritatearen arabera. Inguru urtsuan zati hidrofilikoa urarekin kontaktuan jarriko da eta hidrofobikoa uratik ahalik eta gehien aldentuz.

TiO₂ nanomaterialen kasuan, surfaktantea eta titaniozko aitzindaria disoluzio urtsuan disolbatzen dira. Partikulen tamaina eta tamainaren distribuzioa kontrolatzeko H₂O/surfaktante eta H₂O/titanio aitzindaria, amonio kontzentrazio, gehitze abiadura, eta erreakzio tenperatura kontuan hartu behar dira. Hainbat esperimentu garatu dira metodo honen bidez, eta partikulen tamaina eta morfologia ezberdinak lortu dira^[3].

1.3.3.Sol metodoa.

Metodo hau sol-gel prozesu ez-hidrolitiko da eta normalean titanio (IV) kloruroa oxigeno-emailea den molekula batekin erreakzionarazten da. Honela Ti-O-Ti zubiak eratzen dira.



Adibidez Niederberger eta Stucky-k erabilitako metodoan^[6] TiCl₄ pixkana gehitzen da bentzil alkohol anhidroaren gainean nahastea irabiatzen den bitartean. Hauxe 40-150 °C-tan mantentzen da eta gero lortutako prezipitatu 450 °C-tan 5 orduz tratatzen da. Era honetara, kristalitate handiko anatasa nanopartikulak lortzen dira, tamaina eta forma uniformeak dutelarik. Luzera gainera erraz kontrola daiteke tenperatura aldatuz^[3].

1.3.4. Oxidazio zuzeneko metodoa.

TiO₂ nanomaterialak titanio metalikoa oxidatuz lor daitezke, oxidatzaile kimikoak erabiliz edo anodizaziopean. Adibidez titanio metalezko xafla bat hidrogeno peroxidoaren bidez 273 K-etan oxidatuz TiO₂ nanohodiak lortu dira^[7]. TiO₂ nanohodien fase kristalinoa gatz ezorganiko ezberdinak gehituz kontrola daiteke: F⁻ anioiak gehituz adibidez anatasa purua lortzen da eta Cl⁻ anioiak gehitzeak rutiloaren eraketa faboratzen du^[8].

1.3.5. Lurruntze kimiko edo fisiko bidezko pilatzea, (*Chemical Vapor Deposition, CVD; Physical Vapor Deposition, PVD*)

Lurruna pilatzen den metodoetan materiala lurrun egoerara pasarazten da eta fase solidoan kondentsatzen da, ondoren prozesu kimikoren bat gertatzen bada metodoa kimikoa izango da. Esate baterako TiO_2 nanopartikulak TTIP (titaniotetraiso propoxido)-ren pirolisitik lor daitezke edo 50-100 nm-ko nanohodiak sintetizatzeko Metal Organiko Lurrun Pilatze Kimikoa (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, MOCVD) erabiltzen da WC-Co sustratua eta TTIP aitzindari bezala erabiliz^[9].

1.3.6. Metodo Solbotermala eta hidrotermala.

Metodo hauetan aitzindaria disolbatzaile batean disolbatzen edo nahasten da eta temperatura eta presio altuetan jartzen da eraldaketa kimikoa eman dadin. Lan honetan burututako esperimentuak disoluzio urtsuan egin dira, hau da, metodo hidrotermala erabili da.

Teknika hidrotermala asko hedatu da azken urteetan, zientzia arlo ezberdinen interesa piztuz. Hidrotermal terminoaren jatorria geologikoa da, Roderick Murchinson geologo britaniarrak erabili zuen lehen aldiz uraren eragina deskribatzeko presio eta temperatura altuetan, lurrazalean arroka eta mineral askoren formazioaren gainean. Nahiz eta orain arte geologiara lotuta egon, gaur gun paper oso garrantzitsua betetzen du Egoera Solidoko Prestaketarako Kimikan.

Sintesi hidrotermala ingurune akuosoan modu heterogeneoan erreakzioak gertatzean datza, 100 °C eta 1 bar-etik gora. Helburua sistema osatzen duten konposatuen nahaste hobea lortzea da eta honekin batera baldintza normaletan disolbatzen ez diren konposatuen artean erreakzioak gertatzea. Hauxe gerta daiteke, baldintza hauetan urak propietate fisiko ezberdinak azaltzen baititu:

- Uraren produktu ionikoa handitzen da: zenbat eta temperatura eta presioa altuagoa izan, uraren disoziazio maila handiagoa ere bada, hori dela eta azido eta base bezala joka dezake aldi berean.
- Dentsitatea handitzen da: baldintza hauetan uraren dentsitatea handitzen doa, eta gatz urtu batek bezala jokatzera hel daiteke (1000 °C eta 150-200 Kbar-etan 1,7-1,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ -ko dentsitatea du eta guztiz ionizatuta dago).
- Biskositatea jaisten da.

- Uraren konstante dielektrikoa jaisten da: temperatura eta presioa handitzean konstante dielektrikoa jaisten da, eta honekin baldintza normaletan disoziatuta dauden konposatuak batzeko joera dute. Konposatu organiko eta gasekin nahaskorra bihur daiteke.

TiO₂ nanomaterialak eratzeko sintesi hidrotermala asko erabili da, baldintza ezberdinak burutu dira nanopartikula hauen forma ezberdinak lortzeko. Aitzindari bezala titaniozko konposatu ezberdinak erabili dira, TTIP, TiCl₄ edo TiO₂ adibidez, eta erabilitako errektiboaren arabera sintetizatzekeo beharrezko temperatura, denbora eta disoluzioaren ezaugarriak ezberdinak izango dira. Lan honetan TiO₂ hautsa erabili da aitzindari bezala, eta honen hidrolisia gerta dadin pH basikoko disoluzioak erabili dira. Zenbait gehigarri ere erabil daitezke, surfaktanteak adibidez nanotutuen morfologia aldatzeko erabil daitezke. Sintesi hidrotermalen bidez lortutako konposatuak askotan tratatu egiten dira beste egitura edo konposatu batzuk lortzeko asmoz^[3].

1.4. APLIKAZIOAK.

Arestian aipatu denez, titanio dioxidoa oso konposatu erabilia izan da hainbat arlotan, batez ere pigmentu gisa, baina bere izaera fotokatalitiko delako medio azken urte hauetan aplikazioak gehiago zabaldu dira, arlo fotovoltaiko eta fotokatalitikoetara^[3].

Gaur egun titanio dioxidozko nanomaterialak aztertzen eta aplikatzen diren erabilera bat eguzki zelulak dira. Koloratzaileen bidez sentsibilizaturiko eguzki zelulak (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSCs)^{[10][11]} energia lortzeko alternatiba bilakatzen ari dira eguzki zelula erdieroale tradizionalekin konparatuz, beraien efizientzia energetikoa handiagoa baita, kostua txikiagoa izanik. Zelula hauen garapenerako disziplina ezberdinetan ikerkuntzak egiten ari dira, bai fisika eta bai kimika arloan. Zelula hauen efizientziaren faktore garrantzitsu bat TiO₂-ren elektroio garraiatzaile gaitasuna da kondukzio bandan eta baita kargen garraioa elektrolitoen interfasean. Fotoanodoren morfologiak ere paper garrantzitsua jokatzen du elektroio garraio propietateetan. Anodoa TiO₂ nanopartikulez eratuta egoten da, konposatu hau erabiltzen da bere

propietate fisiko-kimiko faboratuengatik, kostu baxuagatik, toxizitate baxuagatik, eta fotoegonkortasunagatik^{[12][13]}. Anatasa eta rutiloaren kristal egitura egonkorrek termikoki eta elektrikoki materiala egonkortzen laguntzen du. Gainera, TiO₂-zko nanopartikulek betegarri bezala erabiltzean azalera handiagoa izaten laguntzen du eta honek sistema elektrokimikoaren etekinean eragin zuzena du^[14]. Beraz, TiO₂-a energi zeluletan erabiltzea azken urtean soilik garatu den arren, hainbat hobekuntza ekarri dituela ikusi da.

Ikertzen eta garatzen ari den beste aplikazio bat kutsatzaile iraunkorren tratamendua da^[2], eguzki fotokatalisi heterogeneoan oinarrituta. Katalisi honetan ultramore zonaldeko erradiazioa erabiltzen da erdieroalea den TiO₂ katalizatzailea kitzikatzeko. Fase heterogenoko fotokatalisi hau 70. hamarkadatik erabiltzen zen arren 80. Hamarkadaren erdialdean hasi zen ingurugiro aplikazio bezala erabiltzen uren, airearen eta lurren tratamendurako. Urte askotan autore askok hainbat ikerketa egin dituzte teknologia hau garatzeko, esate baterako katalizatzailearen funtzionamendua foto-erreaktoreetan optimizatzeko asmoz edo argi natural eta artifizialez lan egiteko diseinuak eginez.

Ildo honetatik, titanio dioxidoaren ezaugarri fotokatalitikoan beste aplikazio askoren artean ondorengoak aipatzekoak dira:

- Energia: uraren elektrolisia hidrogenoa lortzeko^[15].
- Ingurugiroa: airearen purifikazioa^[16], uren tratamendua^{[2][17]}, adibidez kutsatzaile organikoak CO₂ eta H₂O-ra oxidatuz^[4].
- Ingurugiroa eraikuntzan: estalduren garbiketa^[18], zikinkerriaren aurkako beira^[19].
- Biomedikuntza: estalduren esterilizazioa^[20].

1.5. LANAREN HELBURUAK.

Sintesi hidrotermalaren bidez TiO₂ nanohodiak baldintza ezberdinetan sintetizatzea izan da lan honen helburua, baita lortu diren konposatuen karakterizazio estruktural eta morfologikoa egitea ere. Horrela, lortutako produktuen konposizio eta morfologiaren gainean sintesi baldintza ezberdinak izan dezaketen eragina

ezagutzeko asmoz lan hau gauzatu da. Horrez gain beste helburu batzuk ere finkatu dira, hala nola, sintesi metodo berriak eta karakterizazio teknikak ezagutzea, ikerkuntzan erabiltzen den ohiko metodologia ezagutzea, emaitzak analizatzea eta hauen zergatia bilatzea.

2. METODO ESPERIMENTALA

2.1 ERREAKTIBOAK

Lan honetan erabilitako erreaktiboak merkatal etxeak prestatu dituen moduan erabili dira. 2.1.Taulan erabili diren erreaktiboen merkatal etxea (ME), kalitatea analitikoa (KA) eta pisu molekularra (PM) adierazten da. 2.2.Taulan erreaktibo hauen *Chemical Abstract Service*-ko erregistro zenbakia (CAS), arriskuen deskribapena (R) eta substantzia arriskutsuen erabilpenerako segurtasun aholkuak (S) adierazten dira.

2.1. Taula. Erabili diren erreaktiboak.

Konposatua	Formula	ME	KA	PM (g/mol)
Azido klorihidrikoa (%37)	HCl	Panreac	p.a.	36,46
Sodio hidroxioa	NaOH	Sigma-Aldrich	p.s.	40
Titanio (IV) oxidoa	TiO ₂	Aldrich	p.s.	79,9
Hexadeciltrimetilamonio bromuroa (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Sigma	p.s.	364,45
Azetona	C ₃ H ₆ O	Sigma-Aldrich	p.a.	58,08
Azido nitrikoa	HNO ₃	Sigma-Aldrich	p.a.	63,01

1.2. Taula. Erabilitako erreaktiboen identifikazioa eta segurtasun datuak.

Konposatua	CAS	R	S
Azido klorihidrikoa (%37)	7647-01-0	34-36/37/38	26-45-36/37/39
Sodio hidroxioa	1310-73-2	35	26-37/39-45
Titanio (IV) oxidoa	1371-70-10	-	-
Hexadeciltrimetilamonio bromuroa CTAB)	57-09-0	22-37/38-41- 48/22-50	26-39-60-61
Azetona	67-64-1	11-36-66-67	9-16-26
Azido nitrikoa	7697-37-2	35	26-36/37/39-45

2.2. TiO₂ NANOTUTUEN SINTESIA.

0,4g TiO₂ (%99,8, anatase, Aldrich) 20 mL 1-10M NaOH disoluzio basikoan gehitu da, irabiagailu magnetikoan irabiatu ordu erdiz eta 25 mL-ko tefloizko autoklabean sartu da %75 bolumena okupatu arte betez. Autoklabea labean 170-200 °C-tan 6-48 orduz berotu ondoren, inguruko tenperaturan hozten utzi da. Hoztutakoan lortutako solidoa iragazi egin da 5 zenbakiko iragaz plakak erabiliz. Ur desionizatua eta HCl diluituaz garbitzen da^{[21][22]} NaOH arrastoak kentzeko. Iragazitakoa airean lehortzen utzi ordu bete eta ondoren labean sartzen da 80-100 °C inguruan 2 orduz ondo lehor dadin, nanopartikulek ur asko xurgatzen baitute. Lehor dagoenean mortairuaz birrindu eta gorde egin da. Prozedura berdina sintesi baldintza ezberdinetan burutu da baldintzen arabera lortzen diren nanotutuen egitura eta itxura ezberdinak aztertzeko asmoz. Horrela, 200 °C-tan, 1A, 2A eta 3A laginak lortu dira pH=10ean eta 4A, 5A eta 6A pH=15ean; 170 °C-tan eta pH=15ean 7A eta 8A laginak sintetizatu dira. Baldintza guzti hauek, denbora, pH, tenperatura eta kontzentrazioa 2.3. taulan adierazten dira.

Ondoren tratamendu kimiko eta termiko ezberdinak burutu dira. Alde batetik azidotan tratatu dira, horretarako HNO₃ 0,2 M disoluzioan dispertsatu da solidoa 6 orduz^[23], ondoren ultrasoinu bainuan sartu 1-2 orduz eta azkenik iragazi egin da, 1A-6A laginenetatik 1AZ-6AZ laginak lortu dira. Azkenik, tratamendu termikoa burutu da,

laginak portzelanazko arragoetan sartu dira eta 400-500 °C-tan utzi dira 4-5 orduz. Honen bidez 4AZT-6AZT laginak lortu dira.

2.2.Taula. Autoklabean burututako sintesi ezberdinen baldintzak.

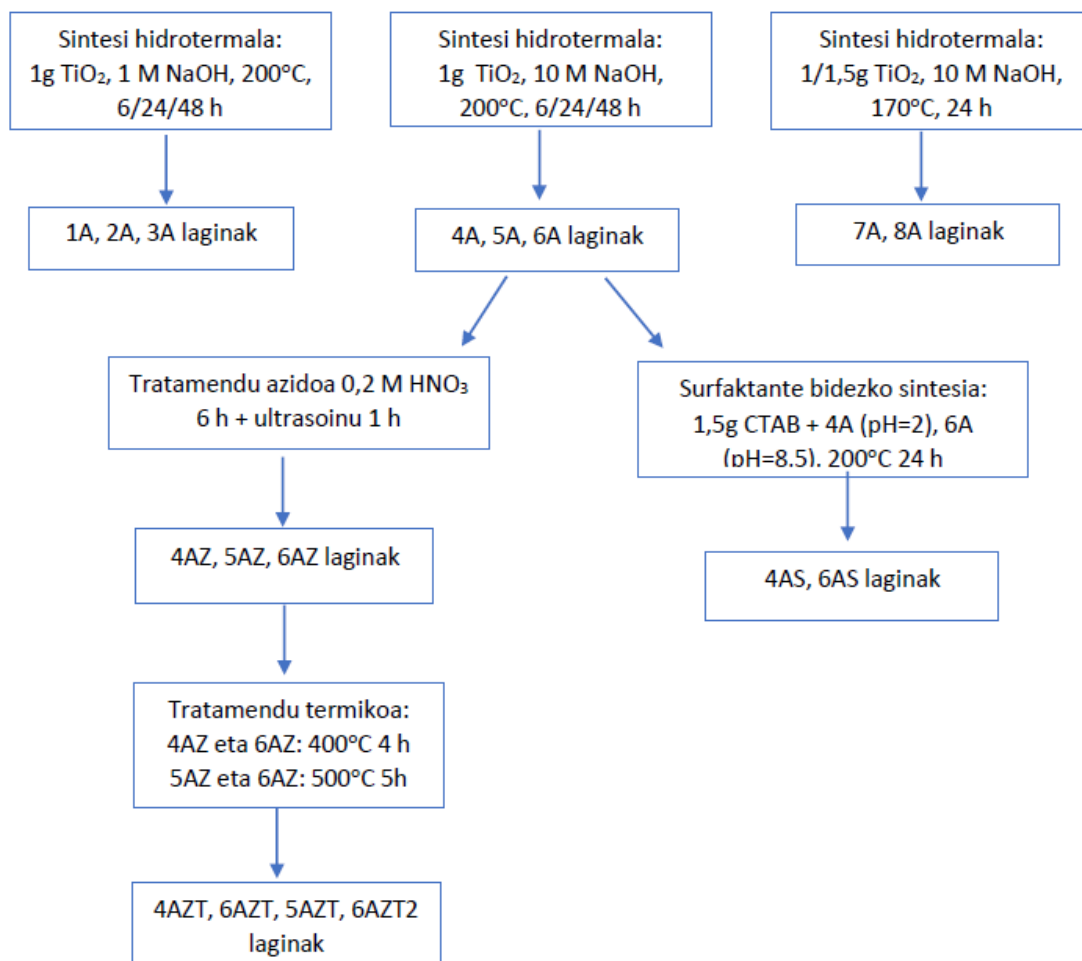
Lagina	m TiO ₂ (g)	Temperatura (°C)	Denbora (ordu)	pH
1A	0,4	200	6	10
2A	0,4	200	24	10
3A	0,4	200	48	10
4A	0,4	200	24	15
5A	0,4	200	6	15
6A	0,4	200	48	15
7A	0,4	170	24	15
8A	0,6	170	24	15

Beste alde batetik azidotu gabeko 4A eta 6A laginak surfaktante batekin nahastu dira eta berriz prozesu hidrotermala burutu da bi pH desberdinetan. 0,5 g CTAB^[24] 0,3 g inguru laginarekin nahasten da 50 mL ur desionizatuan. pHa neurtu da eta 4A laginaren kasuan HCl 0,1M disoluzioarekin azidotu da. Autoklabean sartu da, eta labean 200 °C-tan 24 orduz berotu da, 4AS eta 6AS laginak lortu dira.

Gauzatutako tratamendu kimiko eta termiko ezbedinak 2.4. Taulan laburbilduta ageri dira.

2.3. Taula. Sintesitatutako laginen gainean burututako tratamenduak.

Lagina	Tratamendua
4Az	Tratamendu azidoa HNO ₃ 0,2M disoluzioan
5Az	
6Az	
7Az	
8Az	
5AZT	
6AZT	Tratamendu termikoa 500 °C-tan 5 ordu
6AS	CTAB + 6A 0,3102 g pH=8,5
4AS	CTAB + 4A 0,3555 g pH=2



2.1. Irudia. Prozedura esperimentalaren eskema.

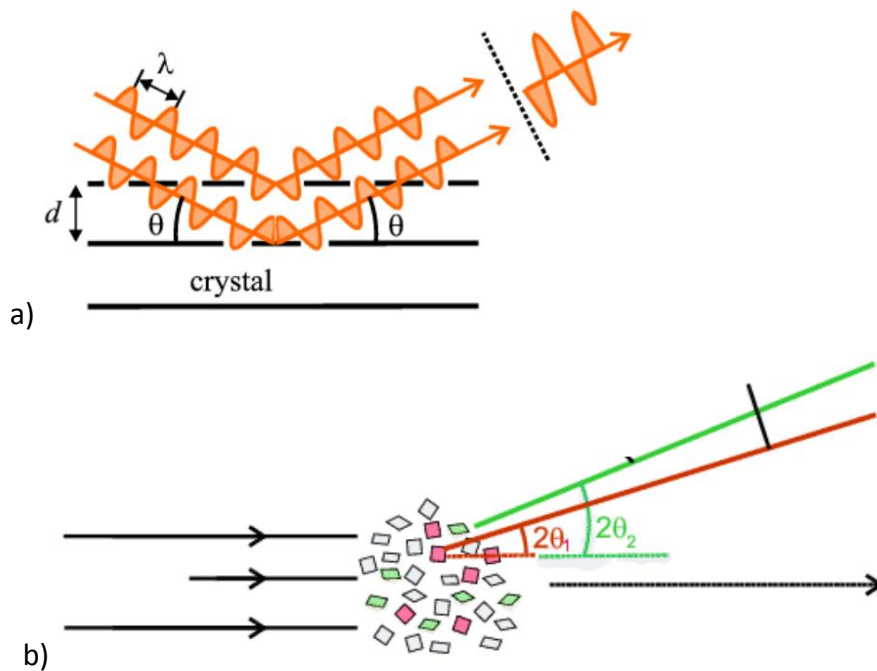
2.3. KARAKTERIZAZIOA

Sintesian lortutako laginen identifikazioa burutzeko zenbat karakterizazio teknika erabili dira, hala nola, X izpien difrakzioa, transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa, infragorri espektroskopia eta analisi termograbitrikoak. Ondoren bakoitza zertan datzan eta neurketak nola burutu diren azalduko da.

2.3.1. X izpien difrakzioa

Difrakzioa uhinen fenomeno karakteristikoa da. Difrakzioa uhinen dispertsioan oinarritzen da, uhina, kasu honetan X izpia, ordenamendu bat duen objektu batekin interakzionatzen duenean. X izpiek duten uhin luzera material kristalinoen atomoen arteko distantzien antzekoa denez, X izpien difrakzioa erabil daiteke material baten egitura kristalinoa aztertzeko. Material kristalinoak zelda unitatearen egituraren hiru dimentsiotako errepikapenez eratuta egoteari esker identifikazioa burutu daiteke.

Laginak analizatzeko hauts egoerako difrakzioa erabili da, laginaren pelikula fin bat beirazko porta baten gainean ezarriz. Laginari X izpi monokromatikoak inziditzen zaizkio, izpiek fenomeno ezberdinak jasoko dituzte, difrakzioa, islapena... Egituraren arabera izpiak angelu ezberdinetan difraktatuko dira eta hauek detektagailu batek jasoko ditu. Eratzen den difraktograman difrakzio angelua vs. intentsitatea irudikatzen da, eta hauxe konposatu eta fase kristalino bakoitzaren hatz-marka bezalakoa izango da.



2.2. Irudia. Difrakzio fenomenoak. (a) kristal bakar batean eta (b) lagin polikristalinoan.

Difrakzio- fenomenoak Bragg-en legea betetzen du:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

Non inziditzen den izpiaren uhin luzera λ , kristalen planoen arteko distantzia d eta difrakzio angelua θ erlazionatzen diren.

Lan honetan lagin polikristalinoen gainean egindako difraktogramak Philips X'PERT difraktometro baten bidez neurtu dira. Difraktometro honek Bragg-Brentano geometria erabiltzen du, eta kobrezko antikatodo eta monokromadore sekundario batez osatuta dago. Neurketak burutzeko baldintzak 40 kV eta 40 mA-koak izan dira, difraktogramak 5 eta 70°-tako 2θ tartean jaso dira. Neurketak era jarraian burutu

dira, $0,026^\circ$ -tako pausua 2θ -n eta pausuko 40 s-ko neurketa denbora izanik. Neurketa burutzeko laginaren pelikula fin bat prestatzen da X izpiekiko gardena den porta batean.

2.3.2. Transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa, TEM.

Mikroskopia elektronikoek elektroien sorta bat erabiltzen dute irudia eratzeko. Elektroien uhin luzera fotoien baino askoz txikiagoa denez ($0,004 \text{ nm}$ 100 kV -tan $800\text{-}200\text{nm}$ fotoien ondoan) irudia handitzeko gaitasuna askoz handiagoa da mikroskopia arruntekin konparatuz. Mikroskopia hauek irudia milioi bat aldiz handitzeko gaitasuna dute.

Transmisio elektronikoko mikroskopioan lagin ultrafin bat aztertzeko elektroien sorta bat erabiltzen da eta irudia lagina zeharkatzen duten elektroien bidez eraten da.

Elektroien sorta kanoi batetik irteten da, bertan W edo LaB_6 filamentu batek emititzen dituelarik elektroiak. Elektroiak boltai altu batez azeleratzen dira eta lente magnetikoaren bidez fokalizatzen dira laginarekin interakzioak izan eta hau zeharka dezaten. Materiala zeharkatu duten elektroiak lente objektiboan biltzen dira eta plaka fotografiko edo elektroien inpaktuarekiko sentisiblerik den pantaila baten gainean irudia eraten dute. Azkenik irudia pantaila fluoreszentean handitzen da^[25].

TEM irudiak Philips CM200 mikroskopia elektronikoa lortu dira, 200 mV -ko tentsioan. Laginak prestatzeko lagin-hautsa azetonan ondo dispersatu ondoren, laginaren tanta bat kobrezko saretxo baten gainean isuri da. Philips CM200 mikroskopia EDAX X izpien dispersio analisia egiteko ekipamenduarekin hornituta datorrenez analisi elementalak ere egiteko aukera badago.

2.3.3. Infragorri espektroskopia, IR.

Infragorri espektroskopia molekulen funtzio taldeak identifikatzeko erabiltzen da, espektroskopia mota honek atomoen kitzikapen bibrazionala neurtzen baitu. Argi infragorria absorbatzean molekulen bibrazioa eragiten da eta absorzio banda ezberdinak agertuko dira, hauek argiaren uhin luzerarekiko edo uhin-zenbakiarekiko irudikatuko direlarik. Absortzio banda hauek loturaren arabera, hau da funtzio

taldearen arabera, IG erradiazioko uhin luzera desberdinetan xurgatuko dute, gure molekularen identifikazioa posible eginez^[26].

Laginen infragorri espektroak UPV/EHU-ko Zientzia eta Teknologia Fakultateko Kimika Ezorganikoa Saileko FTIR Mattson 1000 espektrofotometro baten bidez burutu dira. Espektroak 4000-400 cm^{-1} tartean neurtu dira. Horretarako laginen KBr pilulak prestatu dira, laginaren 0,001 g KBr 0,3 g-rekin nahastuz eta prentsan 7 tona inguru aplikatuz. Neurketa burutu aurretik pilulak IR lanpara azpian eduki dira hezetasuna ahalik eta gehien kentzeko.

2.3.4. Analisi termograbimetricoa, TG.

Analisi termograbimetricoa laginaren masa neurtzean datza, modu jarraian, tenperatura aldaketarekiko edo denborarekiko. Atmosfera ezagun eta kontrolatu batean burutzen da ahalik eta erreakzio gutxien gertatzeko. Masa edo masa portzentaia tenperaturarekiko edo denborarekiko irudikatzen denean termograma edo deskonposizio termikoko kurba lortzen da. Termogramen deskonposizio mekanismoei buruzko informazioa ematen digute edo baita konposatu lurrunkorren presentziari edo uraren kantitateari buruzkoa ere. Hori dela eta erabilgarriak izaten dira egitura kristalinoaren hidratazio-mailak neurtzeko, gure lanean burutu den bezala.

Konposatuaren ikerketa termograbimetricoak (TG) UPV/EHU-ko Zientzia eta Teknologia Fakultateko Kimika Ezorganikoa Saileko TA SDT 29960 termobalantzan egin dira. Erabilitako baldintzak aire sintetikoa eta 5°C/min-ko abiadura izan dira.

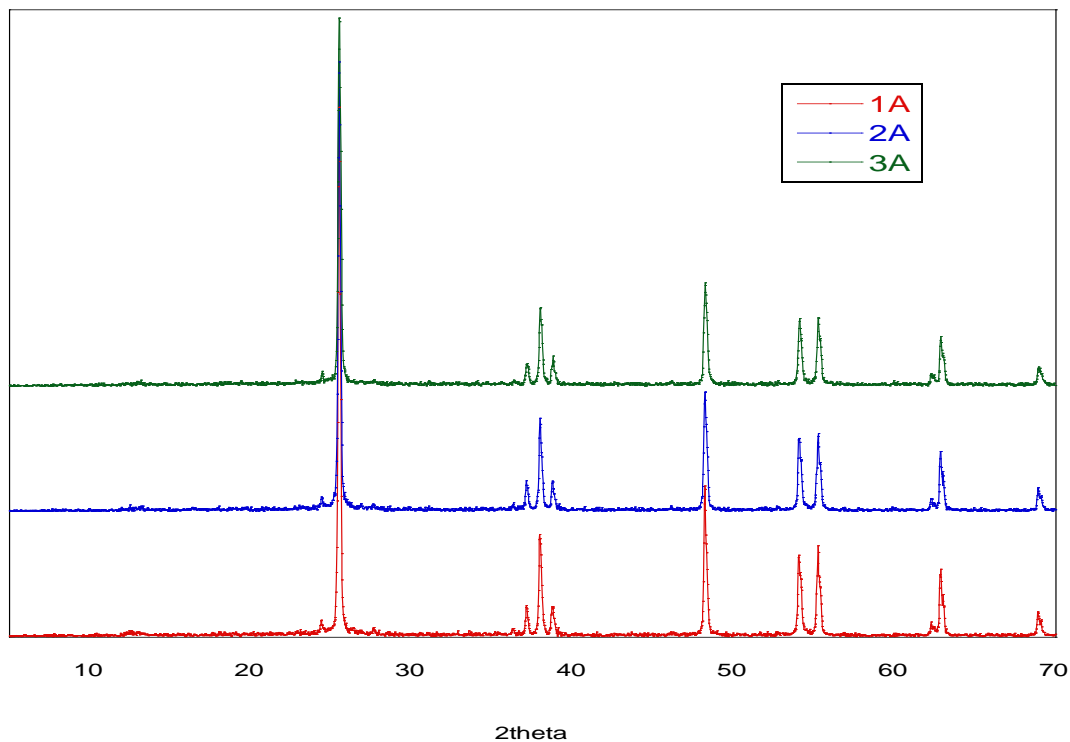
3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA.

3.1 KARAKTERIZAZIOA

3.1.1. X izpiek difrakzioa.

Lagin guztien X izpien difrakzioa neurtu da, modu errazean laginen egitura kristalinoak determinatzea ahalbidetzen baitigu. Difraktogrametan behatu ahal izan da laginak jasotako prozesu eta tratamenduen arabera egitura kristalino ezberdinak hartzen zituela.

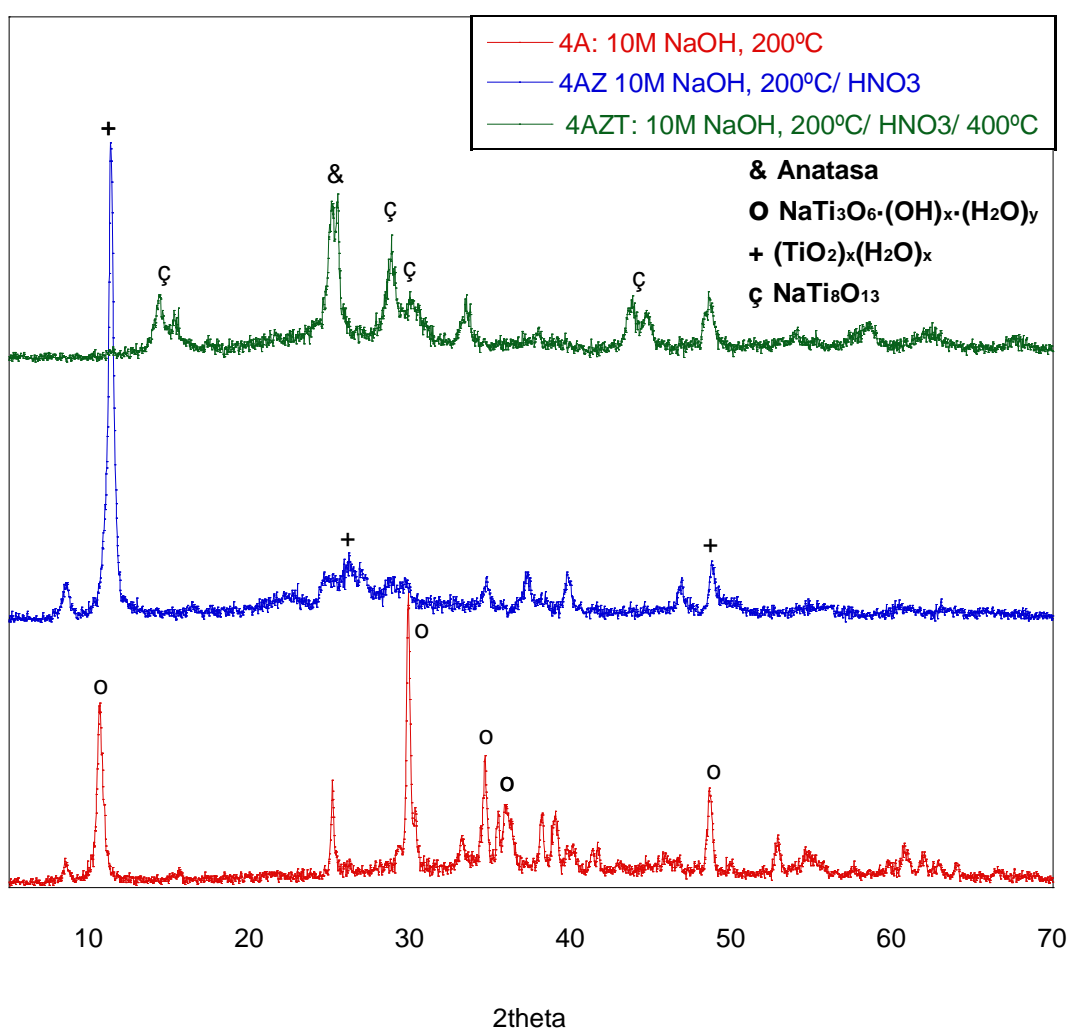
3.1. Irudian pH=10ean eta 200 °C-tan sintetizatutako laginen difraktogramak agertzen dira. JCPDS-ICDD (2001) datu baseetan aurkitutako 782486 PDF fitxaren^[27] arabera, anatasa egitura lortu da, hau da, erabilitako errektiboa anatasa izanik ez da aldaketarik gertatu.



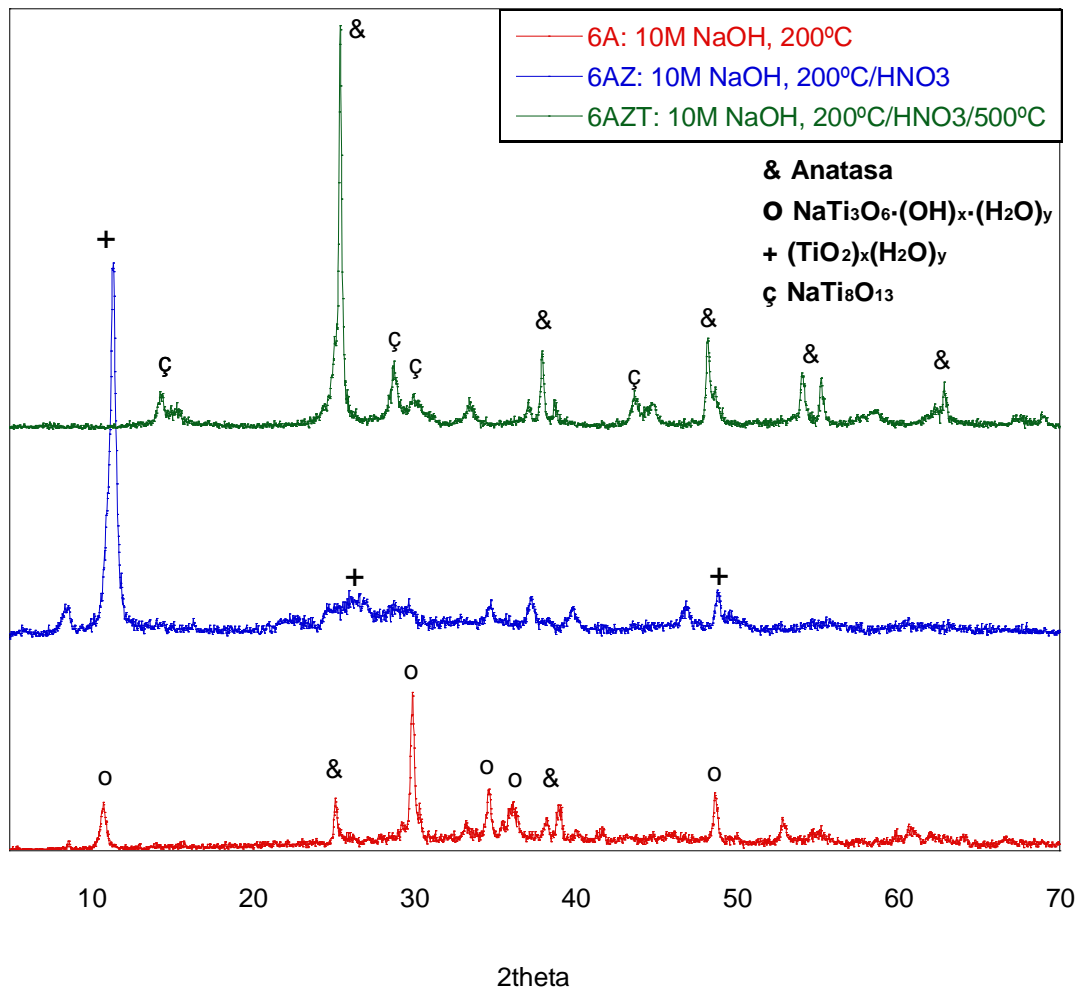
3.1. Irudia. pH=10ean sintetizatutako laginen difraktogramak, anatasa.

3.2. eta 3.3. Irudietan 4A eta 6A laginak eta hauetatik tratamendu ezberdinen ondorioz lortu diren laginen difraktogramak adierazten dira. Bibliografian adierazten denaren arabera lehenengo tratamendu hidrotermalean lortutako laginen

difraktogramak, 4A-6A, $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ ^[28] produktuarekin bat datoz. Tratamendu azidoa burutu ondoren ordea sodio katioiak protoiengatik ordezkaturko ziren eta horren ondorioz, estekiometrikoki ezberdinak diren $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[23], $\text{HTi}_2\text{O}_4(\text{OH})$ ^{[29][30]} eta $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ^[21] konposatuena nahastea identifikatu da. Azkenik tratamendu termikoaren ostean lortutako laginak ezberdinak direla beha daiteke, lortutako 4AZT-ren kasuan (400°C 2h) anatasa agertzen hasi dela esan daiteke (3.2. Irudia). 6AZT laginaren kasuan anatasa berreskuratu dela da, baina $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ ere badago 480523 PDF fitxaren^[31] arabera.



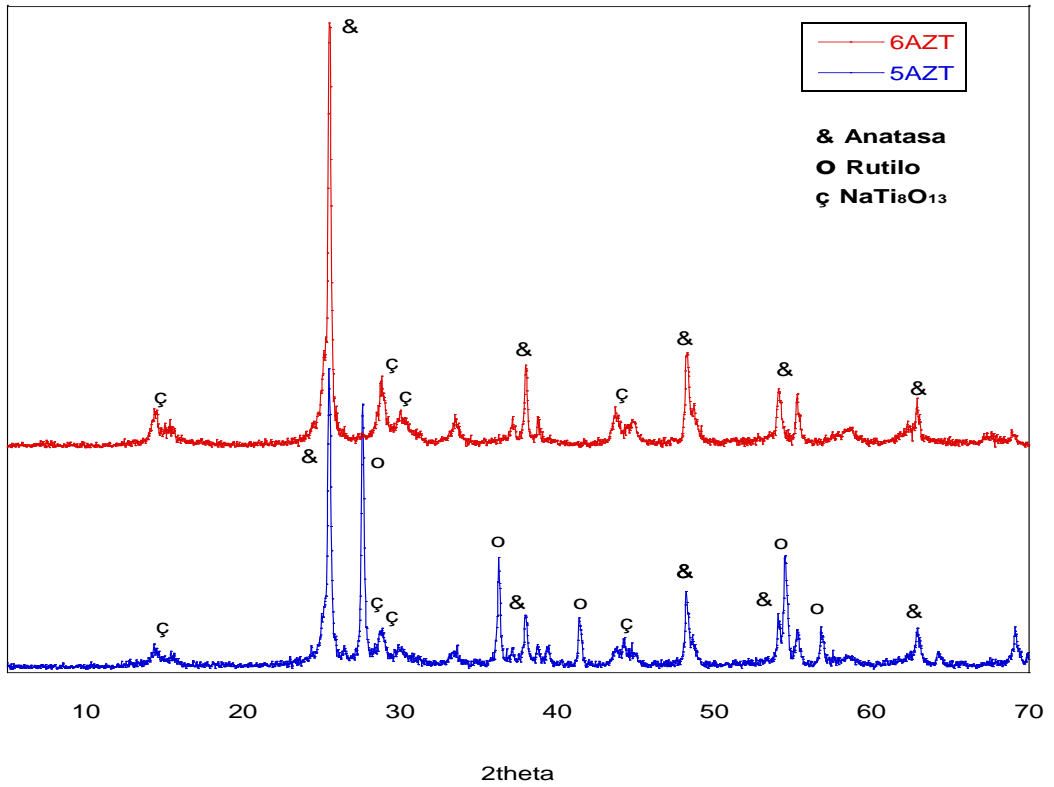
3.2. Irudia. 4 laginaren difraktograma ezberdinak.



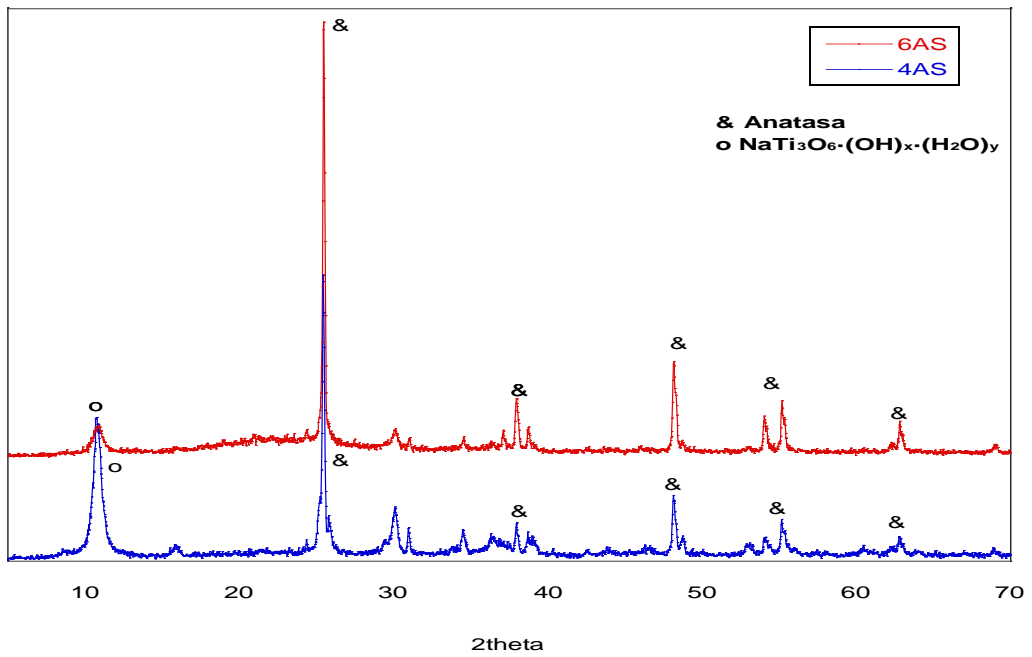
3.3. Irdia. 6 laginaren difraktograma ezberdinak.

Aipatu beharra dago tratamendu termiko bera jasan duten laginetan ez dela bukaerako fase berdina lortu, 3.4. irudian ikus daitekeen bezala 6AZT eta 5AZT laginen difraktogramak ez dira berdinak. 782486^[27], 870920^[32] eta 480523^[31] PDF fitxen arabera, 6AZT anatasa fasez eratuta dago gehienbat eta 5AZT anatasa eta rutiloaren nahastea izango da, baina bietan $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ arrastoak ere ageri dira.

Surfaktante bidez egindako sintesiaren ondoren lortu diren laginen difraktogramak 3.5. Irudian biltzen dira, bertan ikus daiteke lortutako fase nagusia anatasa dela^[27] baina jatorrizko laginen $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ arrastoak ere agertzen direla. Bestetik, 4AS eta 6AS pH ezberdinetan sintetizatu direnez difraktogrametan ikus bezala kristalinitate maila ezberdina lortzen da.



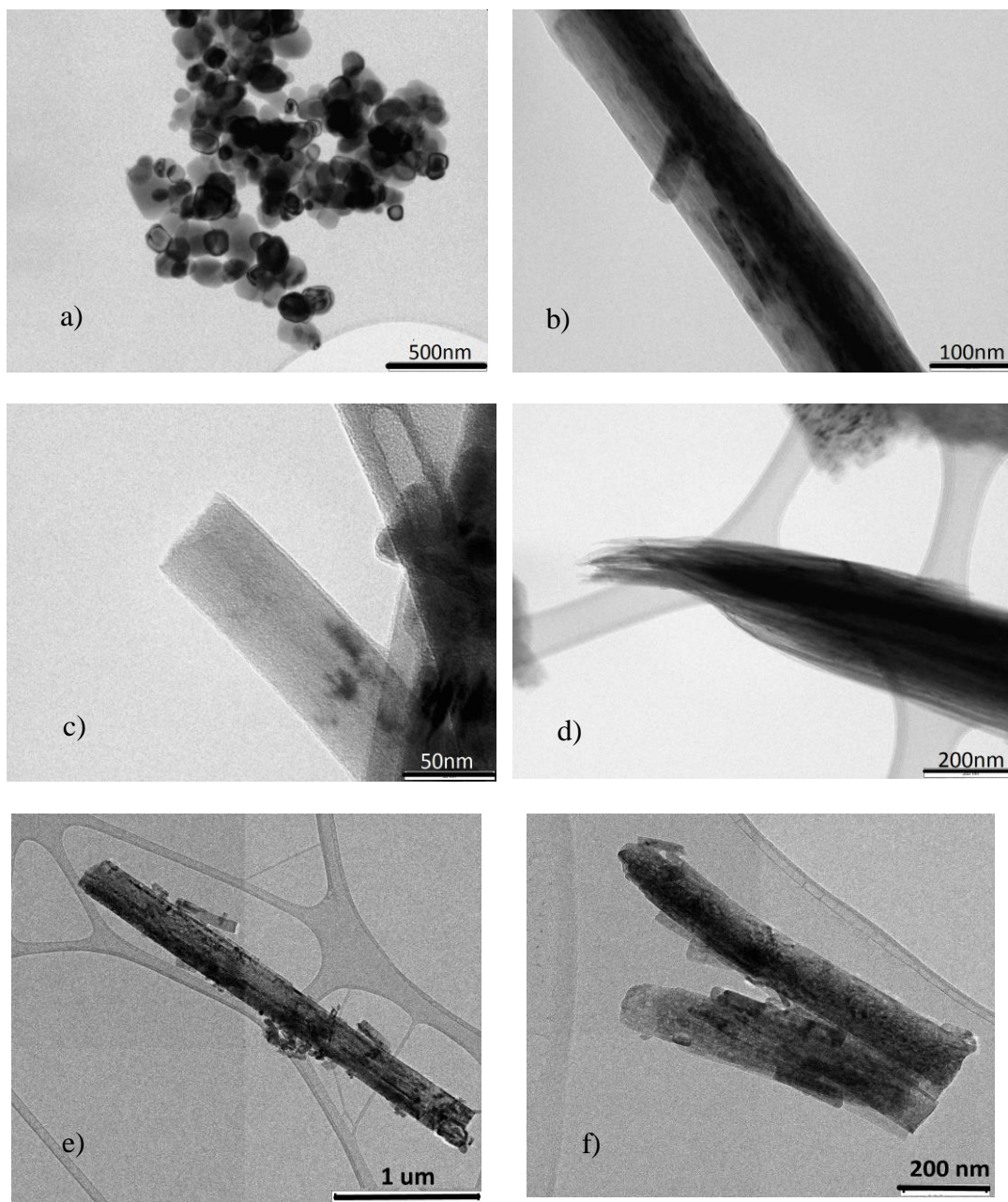
3.4. Irdia. 6AZT eta 5AZT laginen difraktogramak.



3.5. Irdia. Surfaktante bidez sintetizatutako laginen difraktogramak, 4AS: pH=2, 6AS: pH=8,5.

3.1.2. Transmisio bidezko mikroskopia elektronikoa, TEM.

Tranmisio-mikroskopia elektronikoaren bidez nanohodien argazkiak atera dira, egitura, forma eta lodierak aztertzeko helburuarekin.

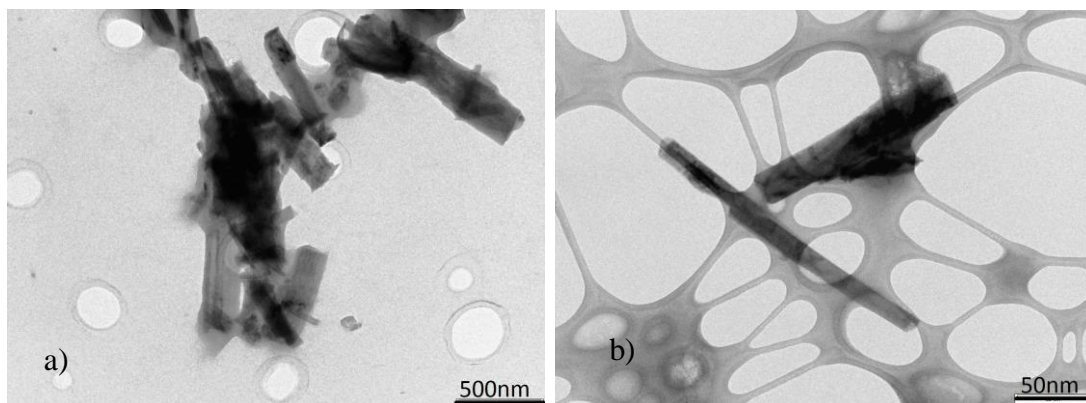


3.6. Irudia. Lagin ezberdinen TEM irudiak. a) 2A, pH=10; b) 4A, pH=15; c) 4AZ, HNO₃ 0,1M; d) 4AS CTAB; e) 5AZT f) 6AZT.

3.6, 3.7 eta 3.8 irudietan sintesi eta tratamendu ezberdinen bidez lortutako laginen irudiak bildu dira. 3.6.(a) Irudian 2A laginaren TEM argazki ikus daiteke pH=10ean sintetizatutakoa, aldaketarik jasan ez duten nanopartikulak ikusten dira, 100-200nm

inguruko diametroa dute. Sintesi hidrotermala pH-a 15era igotzen denenean jada nanotutuak eratu direla ikusten da 3.6.(b) irudian, eta hauen lodiera sintesi denboraren arabera den arren 20-80 nm tarteko lodiera dute. Tratamendu azidoa jasan ondoren orokorrean hodian lodiera handitu egin dela esan daiteke, 3.6.(c) irudia eta 3.1. taulako datuek adierazten duten bezala. 3.6.(d) irudian 4AS laginaren argazkia ikusten da, CTAB surfaktantearen presentzian sintetizatua, aurrekoak baino lodiagoa eta nanotutu finagoen aglomerazioaren ondorioz eratuta. Azkenik 3.6. (e) eta (f) irudietan tratamendu termikoa jasan duten laginen irudiak azaltzen dira, konposizio ezberdina izan arren itxura antzekoa dutela ikus daiteke.

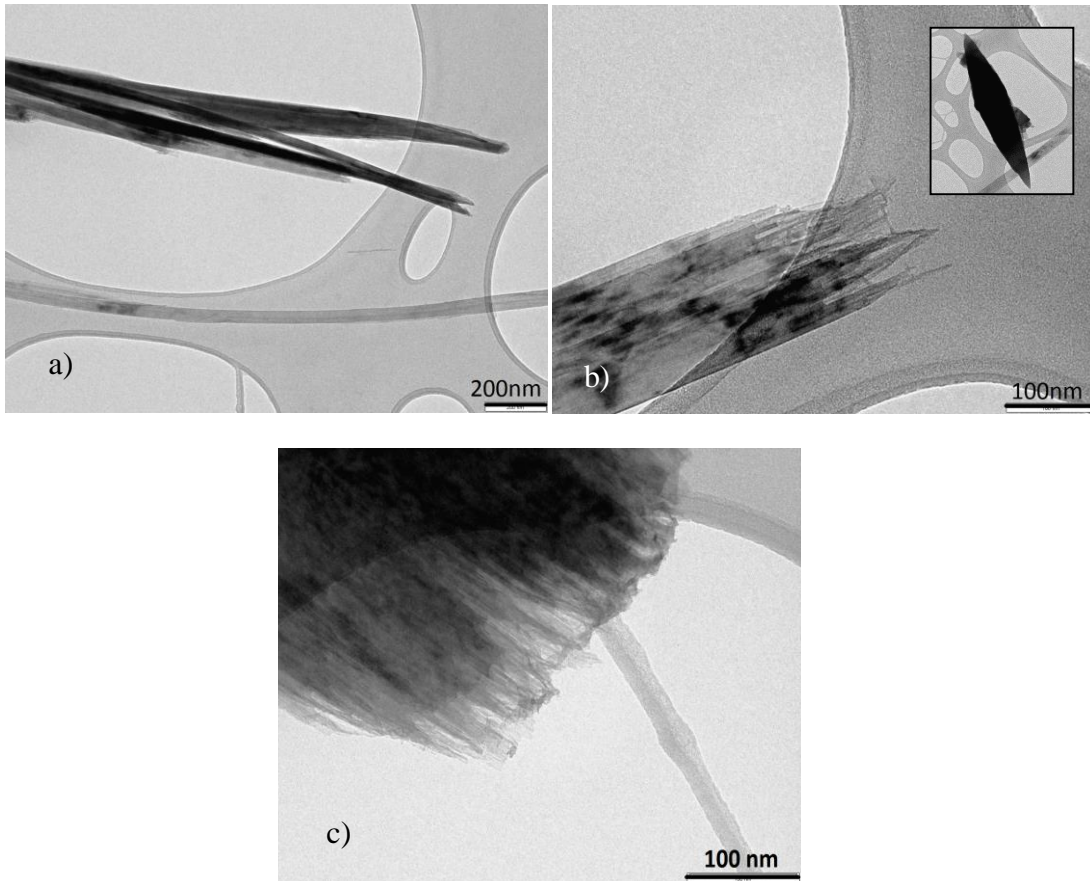
Sintesian denbora berdina baina temperatura ezberdina ezarri denean lortutako hodietan ezberdintasunak ere aurkeztu dira, 3.7. Irudian ikusten denez, temperatura baxuagoan egiturak guztiz eratu gabe daudela pentsa daiteke, temperatura handiagoan ordea egiturak hobeto ikus daitezke.



3.7. Irudia. Temperatura ezberdinetan sintetizatutako laginen TEM argazkiak. a) 7A: 170 °C eta b) 4A: 200 °C.

Beste alde batetik, posible izan da laginen EDX analisia burutzea. Ikusi da lehengo etapan lortutako laginak sodio kantitate handia zutela, titanioa baino 3 aldiz gehiago, tratamendu azidoaren beharra seinatuz. Tratamendu hau jasan ondoren lortutako laginek ordea jada sodiorik ez duela behatu da EDX analisian.

Azkenik, 3.8. irudian pH desberdinetan eta surfaktantearen presentzian sintetizatutako laginen TEM argazkiak erakusten dira. Bi kasuetan nanohodien aglomerazioz eratutako egiturak ikusten dira, baina pH ez-azidoaren kasuan, egitura horiek hobeto eratuta daude, itxura obalatua hartuz.

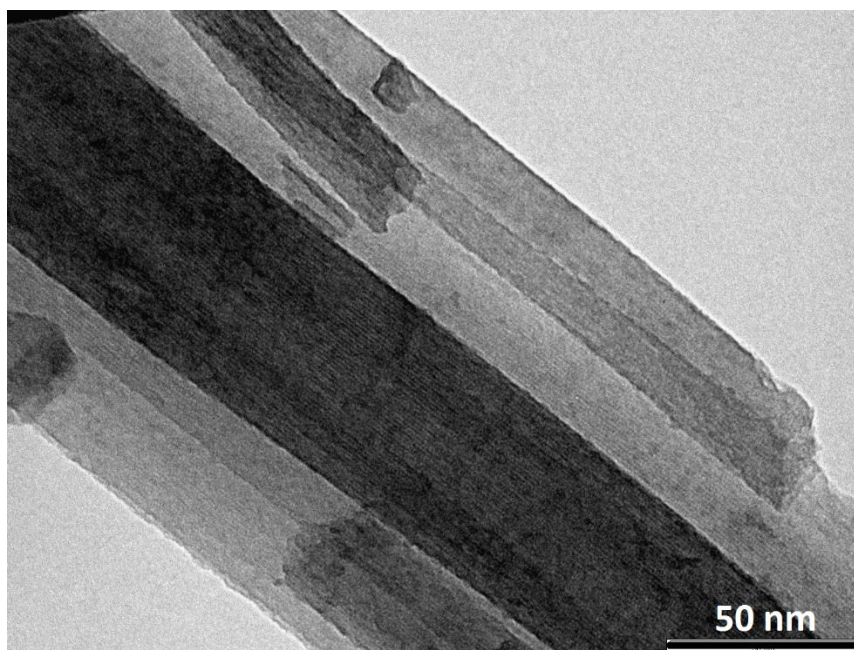
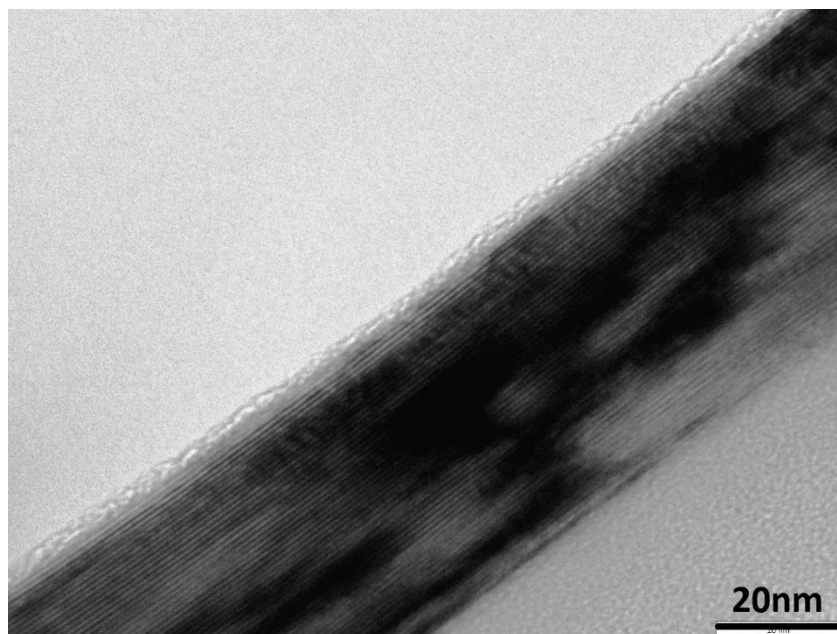


3.8.. Irudia. TEM argazkiak, surfaktante bidezko sintesiak pH ezberdinetan. a) 4AS: pH=2 b) 6AS: pH= 8,5 c) nanohodien pilaketa.

Nanotutuen lodierari dagokionez Image J^[33] programa informatiko bidez, neurtu da. 3.1. taulan beha daitekeenez nanotutuen lodiera ez da oso homogeneoa izan, baina tartekak kontuan hartuz nolabaiteko tendentzia agertu dela ikusi da. Esan beharra dago esperotakoak baino hodi lodiagoak lortu direla, meheagoak nahi ziren.

3.1. Taula. Laginen nanotutuen lodiera tartekak.

Lagina	Lodiera tartea (nm)	Mediana (nm)
4A (24h)	40-70	63
5A (6h)	20-55	47
6A (48h)	45-80	58
4AZ	20-115	68
4AS	20-98	59
6AS	70-170	145
5AZT	90-300	196
6AZT	90-170	145



3.9. 6A eta 5AZ laginen nanohodien planoak..

Zenbait kasutan, TEM bidez lortutako irudietan nanotutuen kristala eratzen duten plano kristalinoak ikustea eta kristal hauen egitura bidimentsionala identifikatzea posible izan da. Honetarako, plano hauen arteko distantziak kalkulatzeko, Digital Micrograph^[34] programa erabili da. Esate baterako, 6A laginean, $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, xaflen arteko distantzia 11 Å ingurukoa dela neurtu da ^[35], eta 5AZ laginaren kasuan, $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, 10 Å -koa. Bi kasuetan, 2D egiturak deskribatu

dira non Na^+ , OH^- , H^+ , H_2O espezieak egitura kristalinoan tartekatzen diren ^{[28][35]}. 3.9 Irudian azaldutako 6A eta 5AZ laginen nanohodien planoak ikus daitezke.

3.1.3. Infragorria, IG.

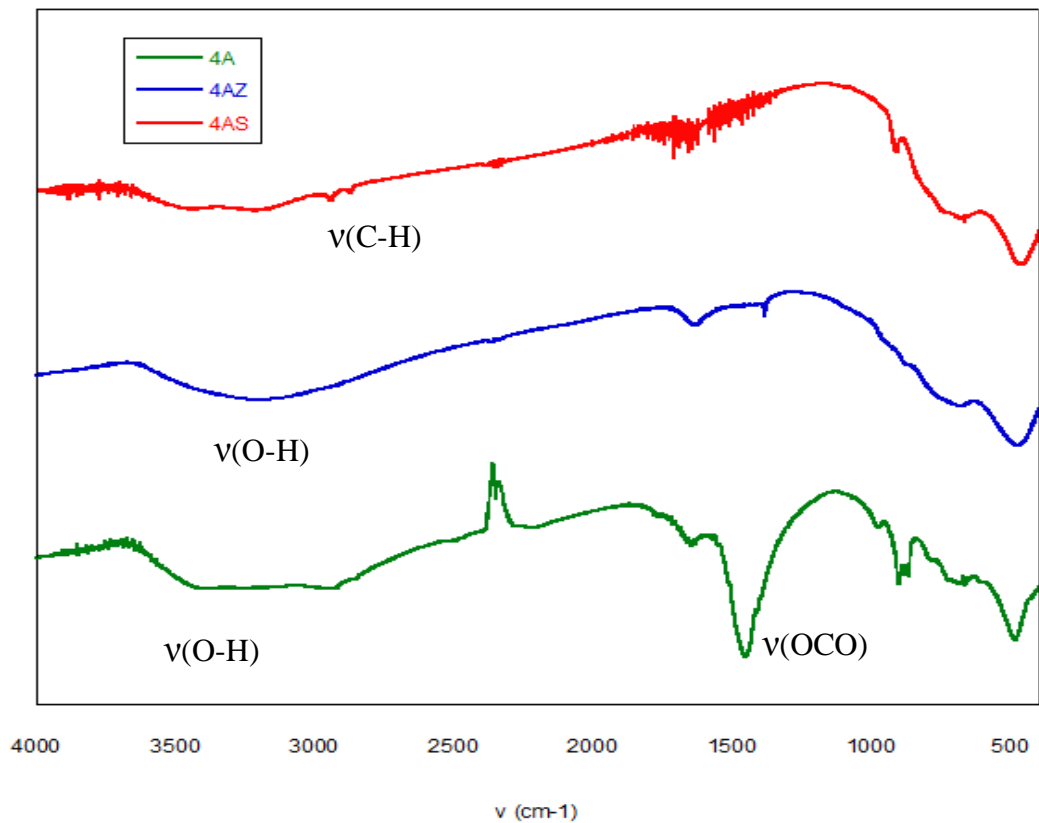
Infragorri espektroskopia erabili da titanio oxidozko konposatu desberdinez gain, X izpitan agertu diren ezpurutasunak ikusteko.

3.10. Irudian etapa desberdinetan sintetizatutako laginen IG espektroak azaltzen dira eta 3.2. Taulan banda esanguratsuenak adierazten dira. IG irudietan ikus daitekeen bezala pastila egiteko erabilitako KBr-k xurgatutako hezetasuna handia izan da, higroskopikoa baita, hori dela eta espektro guztietan $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ inguruan banda handi bat agertzen da, gainontzekoa ondo ikusten uzten ez diguna.

3.2.Taula. Laginen IR espektroko banda esanguratsuak.

	ν (O-H)	ν (C-H)	ν (OCO)
4A	3200	-	1449
4AZ	3203	-	-
4AS	3207	2860	-

Lehengo etapan lortutako laginean (4A), $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ konposizioa duena, $\nu(\text{OCO})$ bibrazio-banda intentsua behatzen da, ingurune basikoan atmosferatik xurgatutako karbono dioxidoak eratu duen karbonatoari dagokiena. Logikoki, azidotutako laginean (4AZ), $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, banda hori desagertu egiten da. Surfaktante bidezko sintesian, TiO_2 lortu arren, $\nu(\text{CH})$ banda agertzen da, CTAB surfaktantearen arrastoaren kate karbonatuaren presentzia seinalatuz. Arestian aipatu denez, $\nu(\text{OH})$ banda hiru espektroetan behatzen da baina KBr-ak izan dezakeen hezetasunak ezkutatuta.



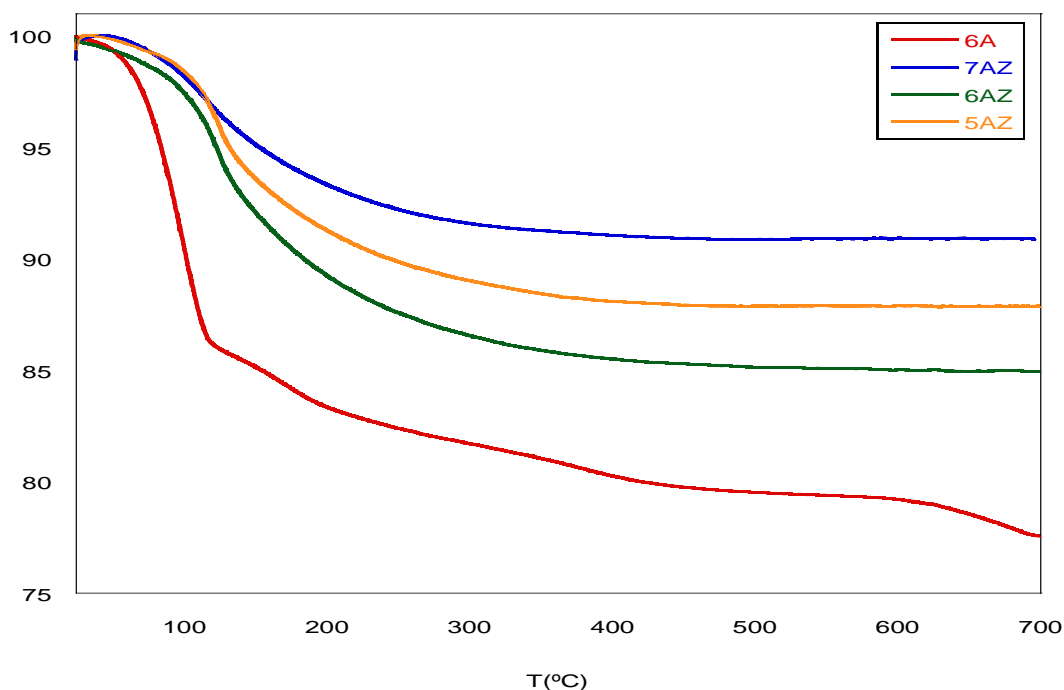
3.10. Irudia. 4 laginen IG espektroak.

Tratamendu termikoa burutu ondorengo laginetan, KBr hezetasunaren $\nu(\text{OH})$ bandaz gain, ez da banda esanguratsurik aurkitu, soilik metal-oxigeno loturaren bandak izan daitezkeenak uhin luzera baxuetan, 500 cm^{-1} inguruan.

3.1.4. Termograbimetria.

Termograbimetriaren bidez laginen ezberdinen ur kantitatea eta beste konposaturen baten agerkuntza identifikatu da, honez gain, hidratazio maila jakinda formula zehaztea ahalbidetu du.

3.11. irudian eta 3.3. taulan lagin ezberdinen termogramak eta hauei dagozkien datuak bildu dira. Oro har, lortutako termogramek perfil antzekoak erakusten dituzte, 6A laginaren termograma izan ezik. Hasieran, $100\text{-}200^\circ\text{C}$ tartean galera ikusten da, deshidratazioari dagokion galera. Ondoren etapa egonkor bat ikusten da 700°C -taraino. 6A laginaren kasuan, hiru etapa ikusten dira eta 700°C -tan bukatzen da masa galtzen ari delarik.



3.11. Irudia. Lagin ezberdinen termogramak.

Termogramen profila antzekoa izan arren, galdutako masa-portzentaiak nahiko desberdinak dira. 6A laginean gainontzekoetan baino masa galera nahiko handiagoa gertatzen da, $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ egituraz gain sodio hidroxido eta sodio karbonato arrastoak daudelako eta beraz, hauek ere deskonposatu eta galdu behar dira bukaerako hondakina lortu arte. Aipatzekoa ere bada azidotutako laginen galdutako masa portzentaia ez dela berdina, hau laginen hezetasuna eta egituran duten ur kantitate ezberdina, $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, izan daitekeelako gerta zitekeen.

Azidotutako laginen masa galeraren bidez $\text{TiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ erlazioa kalkulatu da (3.4. Taula), bakoitzean ur kantitate ezberdina dagoela ikusi da.

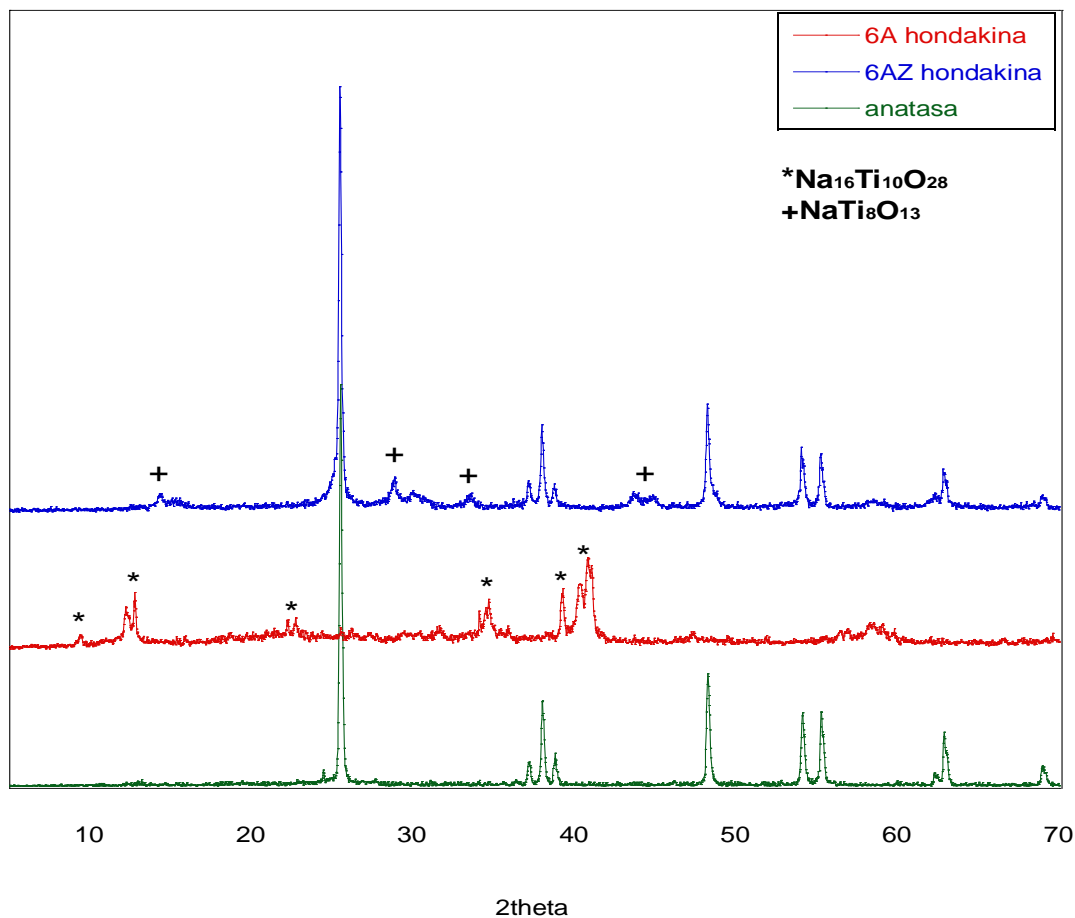
3.3. Taula. Analisi termograbitrikoan laginek jasaten dituzten masa galerak.

Lagina	Masa galera (%)	Temperatura tartea (°C)
6A	14	25-115
	21	115-507
	23+	595-700+
5AZ	13	25-472
6AZ	15	495
7AZ	9	467

3.4. Taula. Azidotutako laginen termogramen datuak.

Lagina	Masa galera (%)	TiO ₂ : H ₂ O erlazioa
5AZ	13	1:0,77
6AZ	15	1:0,44
7AZ	9	1:0,66

Termograbitmetria burutu ondoren, gelditu den hondakinaren X izpien difraktogrametan konposatu ezberdinak lortu direla ikusi da, 3 .12. irudian beha daitekeen bezala. 6A laginaren hondakinean anatasarik ez dagoela ikusi da, 760786^[36] PDF fitxa bidez konprobatu da Na₁₆Ti₁₀O₂₈ konposatua dela. 6AZ laginean ordea, anatasaz gain beste konposatu bat ere badagoela, 480523^[30] PDF fitxarekin konparatuz ondorioztatu da NaTi₈O₁₃ konposatuaren arrastoak badaudela. Gera daitekeen sodioaren kantitatearekin bat datorrena.



3.12. Irudia. Termograbitriaren hondakinen difraktogramak.

3.2 pH-AREN ERAGINA.

TiO₂-ren sintesiaren gainean pHaren eragina aztertzeke asmoz, sintesiak pH ezberdinetan burutu dira, pH=10 eta pH=15.

pH=10ean sintetizatutako laginetan (1A, 2A eta 3A laginak) autoklabea zabaldu denean ez da ezer berezirik behatu, eta iragaztea oso erraz burutu da, hau susmagarria izanik karakterizazio tekniketara jo da. X izpien difraktogramak behatu direnean ikusi da lortutako solido zuriek anatasa egitura dutela, hau da hasierako produktuarena (3.1. Irudia). TEM-ean irudiak egindakoa ikusi da ez dela nanohodirik eratu, 3.6.(a) Irudian beha daitekeen bezala partikula esferiko itxura dute, hortaz esan daiteke TiO₂ errektiboak ez duela aldaketarik jaso^[22]. Erabilitako pHa titanio dioxidoa hidrolizatzeke besteko altua izan ez denez, hurrengo saiakuntzak NaOH

pH=15 disoluzioan burutu dira (4A-8A laginak). Hidrolisia (8) erreakzio bidez gertatuko da^[21]:



Kasu honetan, tratamendu hidrotermala burutu ondoren, ikusi da disoluzioan laino itxurako prezipitatu bat dagoela suspentsioan, eta iragazteko momentuan askoz ere gehiago kostatu da, nanopartikulak eratu diren susmoa eduki da. X izpien difraktogramak behatu direnean egituraren aldaketa eman dela ikusi da, jada anatasa egitura desagertu baita (3.2. eta 3.3. irudiak). Lortutako difraktogramak datu bibliografikoekin^[28] konparatu ondoren esan daiteke lortu den konposatua $\text{NaTi}_3\text{O}_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ dela. Hala ere, TEM bidez nanohodien EDX analisisiek sodioa titanioa baino gehiago dagoela adierazten dute. Hori azaltzeko zenbait gauza kontuan hartu behar dira, lehengo eta behin sodioa egotea logikoa da konposatuaren egituraren agertzen baita, baina teorian titanioa baino gutxiago agertu beharko litzateke^{[28][34]}. TEM bidezko irudietan (3.7. irudia) ikus daiteke eratu diren nanohodiak ezpurutasunak dituztela, hau sodio hidroxidoaren arrastoak izan daitezke, garbiketan guztiz eliminatu ez direnak.

Hori konfirmatzeko, lagin hauen infragorri espektroa burutu denean ikusi da (3.10. irudia) 1500 cm^{-1} inguruan banda intentsu bat ageri dela, hau $\nu(\text{OCO})$ bibrazio-banda da^[34]. Aireko karbono dioxidoak gure disoluzio basikoan karbonatoak eratu ahal izan ditu, zehazki sodio karbonatoak, eta beraz gure nanopartikulez gain Na_2CO_3 arrastoak egon daitezke ura eta azido klorhidrikoaz guztiz garbitu ez direnak. Termogrametan neurtutako masa galera ere (3.11. irudia) bat dator aurreko emaitzekin. Lehen zatian NaHCO_3 eta sintesiko ur arrastoak galduko dira (malda handiena), bigarren zatian barne egiturako uraren galera emango da, eta azken zatian $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ bitartean Na_2CO_3 -en deskonposizioa emango da^[27], modu honetan ere sodioaren jatorria frogatuz.

TEM argazkietan ikusitako nanohodien egiturari dagokionez, egitura bidimentsionala duten hodiak direla antzematen da (3.9.(a) irudia) datu bibliografikoekin bat.

Bai Peng C.^[16] eta bai Andrusenko I.^[27] et al.-ek publikatutako artikuluetan adierazi bezala titanioak oxigenoekin ingurune oktaedrikoak osatzen ditu, eta TiO₆ oktaedroek ertzak konpartituz egitura bidimentsionalak eratzen dituzte. 2D egitura hauen tartean sodio ioiek eratzen dituzten egitura tetraedrikoak kokatzen dira baita kristaldutako ur molekularak ere. Kasu batzuetan oktaedroetako oxigeno bat hidroxidoa izan daitekeen eta tetraedro baten oxigenoarekin hidrogeno zubiak eratu ditzake, egitura egonkorragoa matenduz, hau da, produktu honen konposizioa, NaTi₃O₆(OH)_x(H₂O)_y, sintesi baldintzen arabera aldakorra izan daiteke. Gure kasuan, xaflen arteko tartea 11 Å ingurukoa dela neurtu da^[34], distantzia nahiko handia da baina sodio ioia eta ura bezalako espezieak kokatu behar badira logikoa da xaflen arteko distantzia handitzea.

Beraz argi dago pH oso basikoa beharrezkoa dela errektiboa hidrolizatu eta nanohodien sintesia burutzeko, baina lortzen diren sodio ezpurutasunak kentzeko tratamenduren bat egitea ezinbestekoa izango da.

3.3. DENBORAREN ERAGINA.

Erreakzio-denboraren eragina aztertzeko asmoz, esperimentu desberdinak autoklabea labean denbora ezberdinetan matenduz egin dira, 6, 24 eta 48 ordu 200 °C-tan, 5A, 4A eta 6A laginak lortuz hurrenez hurren. Hain zuzen, 6 ordu nanohodiak eratzeko denbora gutxiegi zela uste zen arren, ikusi da eratzen hasi direla^[37]. Baina X izpien difraktogrametan kristalinitate baxuagoa dutela ikusi da, piko zabalak eta intentsitate baxukoak ikusten baitira^[10]. 24 eta 48 ordu labean izan ondoren lortu diren produktuen difraktogramak antzekoak izan arren orokorrean denbora pasa ahala nanohodien lodiera handiagoa izan da (3.1. taula), lodieren tartea handia izan denez ezin da zehazki eragina baieztatu baina tendentzia gutxienez beha daiteke. Datu bibliografikoen arabera, 6 orduetik behera nanohodiak eratzen hasten dira baina oraindik anatasa aitzindariaren arrastoak geratzen dira, 48 orduetik aurrera produktuak ez du aldaketa askorik jasaten, egonkorra da^[22]. Beste alde batetik, komentatu beharra dago tenperaturak ere eragina izango duela denbora

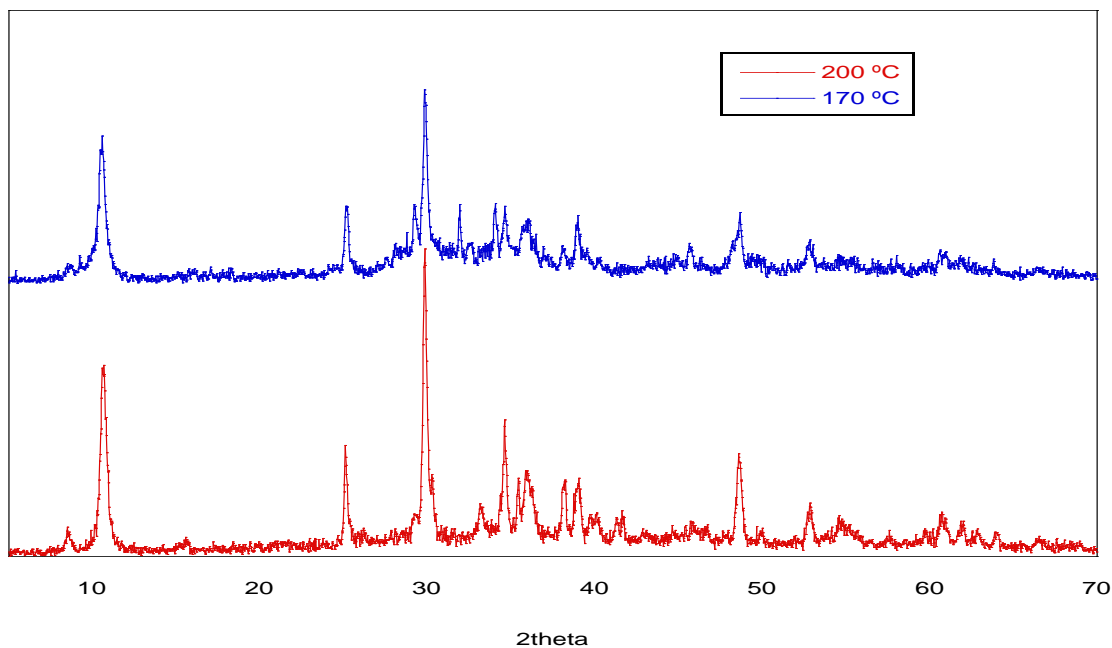
optimizatzerakoan, erlazionatuta baitaude. Ikertzaile batzuk ordea ondorioztatu zuten 24 ordu labean izanda gezi itxurako egiturak eratzen zirela, nanohodien egitura distortsionatuz, hori dela eta 48 ordutik gora mantentzea proposatu zuten ^[21].

Gure kasuan, esan dezakegu produktua 24 ordutan guztiz eratuta egongo dela, eta denbora luzatuz eta tenperatura ere kontrolatuz nanohodien lodiera zuzentzea posible izan daitekeela.

3.4. TENPERATURAREN ERAGINA.

Labeko tenperaturaren eta denboraren konbinazioak sintesian duen eragina aztertzeko 24 ordu 200°C eta 170 °C-tan 4A eta 7A laginak sintetizatu dira. Lortu den konposatua berdina da, $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$, bai 200 °C eta bai 170 °C-tan, baina kristalinitatea baxuagoa da tenperatura baxuagoan (3.14. Irudia)^[38]. Gainera 170 °C-tan anatasa arrastoak oraindik geratzen dira eta sintetizatutako nanohodiak guztiz eratuta ez daudela ikusten da TEM argazkietan. Normalean tenperatura baxuagotan nanoegitura finagoak lortzen dira eta tenperatura igo ahala batez besteko lodiera handituz joaten da^{[38][39]}.

Guzti hau kontuan izanik ondoriozta daiteke gure kasuan sintesirako baldintzak egokienak 200 °C-koak izan direla (3.14. irudiak). Dena den, tenperaturak denborarekin duen erlazioa kontuan izanda, tenperatura baxuagoa erabiltzen bada denbora gehiago izan beharko da produktua guztiz eratzeko.



3.14. Irudia. Temperaturaren eragina. 4A (200°C) eta 7A (170°C) laginen difraktogramak.

3.5. TRATAMENDU AZIDOA.

Aurreko emaitzak kontuan izanda, eta Na^+ katioia egituratik kentzeko asmoz, tratamendu azidoak burutu dira. 4A-8A laginak HNO_3 0,2 M-etan eduki ondoren 4AZ-8AZ laginak lortu dira. Hasiera batean, X izpien difrakzioa neurtu da, lortutako difraktogrametan ikus daiteke beste konposatu bat lortu dela (3.2. eta 3.3 Irudiak). Konposatu berri hau, zeinak formula orokorra $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ^{[7][8][10][40]} duen, protoiek sodio katioiak ordezkatzuz lortuko zen^[18]. Gainera, azidotutako laginetan burututako termogramak aztertu dira (3.11. Irudia), masa galeren bidez konposatuaren formula zehazteko (3.3 eta 3.4. Taulak).

Datu termograbitmetrikoetatik atera daiteke hiru laginen tratamendu azidoa izan arren eta X izpien difraktogramek ia berdinak izan arren TiO_2 : ur proportzioa ezberdina dela. Badirudi estekiometria ezberdineko konposatuen nahaste bat izango dela, $(\text{TiO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})$ ^[23], $(\text{TiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ ^{[29][30]} edo $(\text{TiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[21] konposatuak. C. Peng eta Y. Yu ^{[23][35]} ikertzaileek azaldu bezala egitura kristalinoa azidotu aurretikoen antzekoa izango da, hau da, erreakzio topotaktiko bat gertatu da. TiO_6 oktaedroen ordenamendua mantenduz sodioa katioien ordeztasunaren protoiak sartu dira, honela ur molekula soilik geldituko dira tartekatuta egituran. Gainera, kristaldutako

ur kantitatea ere ezberdina izan daiteke $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ konposizio ez-estekiometrikoa eratuz.

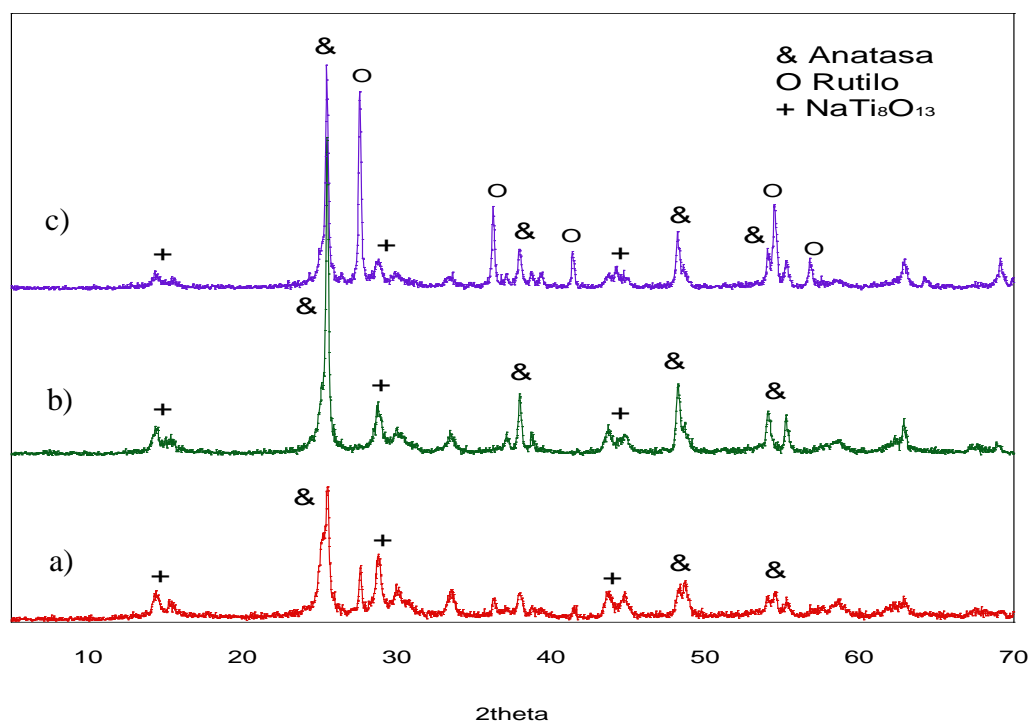
TEM irudietan (3.6.(c) Irudia) ikusi da nanohodi berrien itxura tratamendu aurretikoen antzekoa dela, baina garbiagoak ikusten ziren. EDX analisisetatik ateratzen da jada sodiorik ez dela agertzen, baina termograbimetria burutu ondoren lortutako hondakinean anatasaz gain sodio oktatitanato bat dagoela konprobatu da 3.12 irudian ikus daitekeen bezala. Konposatuaren sodio:titanio erlazioa 1:8 izan da, hortaz sodio kantitate txikia izango da, baina tratamendu azidoaren bidez ez da guztiz eliminatu. Bestetik, TEM argazkietan berriro egitura bidimentsionala sumatzen da (3.9 Irudia). Kasu honetan, xaflen arteko tartea 10 \AA ingurukoa da, aurreko fasea baino apur bat laburragoa, protoiek Na^+ katioiak ordezkatzearen ondorioz.

IG espektroan behatu da (3.10. Irudia) nola OCO banda desagertu egiten den, normala da azidoaren karbonatoak eliminatuko baitziren.

Hortaz esan daiteke, burututako tratamendu azido bidez karbonatoan eta sodio hidroxido arrastoak eliminatu direla, baina sodioa ez dela guztiz egituratik atera, beraz ez da guztiz egokia izan sodioaren eliminazioan. Agian azidoaren kontzentrazioa handituz, edo ultrasoinuan denbora gehiago utsiz sodio guztia eliminatzea lortuko litzateke.

3.6. TRATAMENDU TERMIKOA.

4AZ, 5AZ eta 6AZ laginei tratamendu termikoa aplikatu zaie 4AZT, 5AZT eta 6AZT laginak lortuz. Lagin solidoetan tratamendu termikoa deskonposizio termikoa edo egoera aldaketa bat gertatzeko burutzen da, lanean sintetizatu diren laginei tratamendu termikoa aplikatzean TiO_2 egitura lortu da, normalean anatas^{[22][30][35]}. Lehengoz, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan 2 orduz^[6] 4AZ eta 6AZ laginak, utzi da labean baina egoera aldaketa ez dela guztiz gertatu ez dela ikusita, baldintza gogorragoak jarri dira. Bigarrenez, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan 5 orduz berotu ondoren egitura aldaketa osoa gertatu dela ikusi da, baina bi laginen produktua ez da berdina, 3.17. Irudiko difraktogrametan beha daitekeen legez.



3.17. Irudia. a) 400°C 2h b) eta c) 500°C 5h 6AZ eta 5AZ laginak.

400 °C-tan jarritako 6AZ laginak jatorrizko lagina eta eratzten ari den anatasa duela esan dezakegu (3.17.(a) Irudia). 500 °C-tan eta 5 orduz utzitako lagin berak ordea anatasa gehiago eta kristalinoagoa duela ikus daiteke (3.17.(b) Irudia). Hirugarren laginean anatasa eta rutilo nahastea lortu da, 500 °C-tan 5 orduz izan ondoren. Zergatik laginetako bat bai eta ez beste azaltzeko, esan daiteke biak batera labera sartzean, posizioaren arabera seguraski batek eta besteak jasandako bero kantitatea ezberdina izango zen, eta beraz batek bakarrik izango zuen rutilora pasatzeko aukera. Anatasa eta rutiloaz gain sodio titanato konposatu bat ere agertzen da hiru laginetan, hau sodio arrastoen ondorioz eratuko da.

Lortu diren nanohodien tamaina eta itxurari dagokienez 3.1 taulan adierazten den bezala nanohodi lodiagoak lortu dira, tratamendu termiko bidez hauen hazkuntza ahalbidetu da. Bai 5AZT eta bai 6AZT laginetan bietan tendentzia bera ikusi da eta nanohodien duten itxura ere antzekoa dela esan daiteke, 3.6.(e) eta (f) irudietan ikus daitekeen bezala.

Nire ustetan tratamendu termiko ostean anatasa lortu nahi bada egokiena 400 °C edo baxuagoan gutxienez 6 ordu edukitzea izan zitekeen egokiena, eta rutiloa lortu nahi bada ordea, 600 °C inguruan beste 6 ordu.

3.7. SURFAKTANTE BIDEZKO ONDORENGO SINTESIA

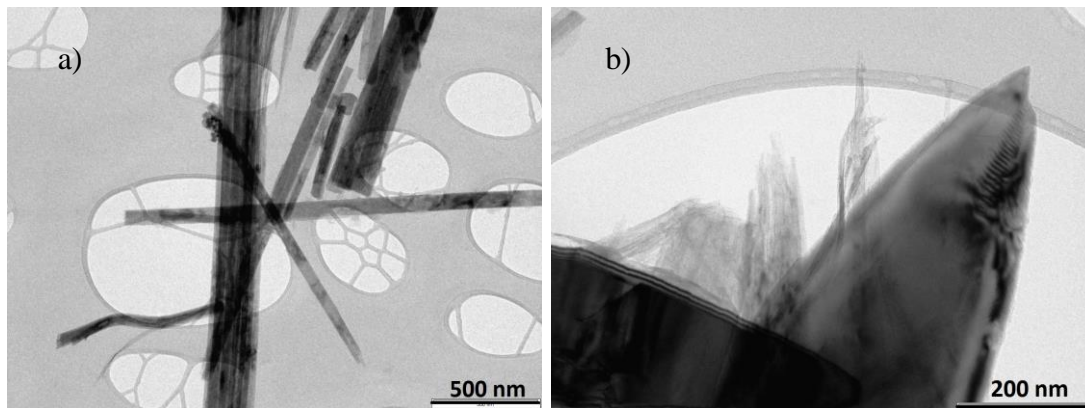
Morfologia desberdineko TiO₂ nanohodiak lortzeko asmoz CTAB surfaktantearekin batera jada sintetizatutako NaTi₃O₆(OH)_x(H₂O)_y nanohodiak berriz autoklabean tratatu dira. Surfaktanteek orokorrean kristalen egituretara lotzeko joera izaten dute, baina kristalaren aurpegi zehatz batzuetan lotzeko joera altuagoa izaten da, norabide zehatzetan haztera lagunduz^{[3][24]}. Gainera, CTAB surfaktantea berezia da azalera tentsioa jeisten baitu.

Lan honetako saiakuntzak, sintesi hidrotermalean, CTAB surfaktantearen presentzian, 200 °C-tan, 24 orduz, eta pH ezberdinetan burutu dira. Honetarako, aitzindari gisa 4A eta 6A laginak erabili dira, 4AS eta 6AS laginak lortzeko. 6AS laginaren kasuan surfaktantea bota ondoren lortutako pHa ez da aldatu (pH=8,5); eta 4AS laginaren kasuan labera sartu baino lehen HCl tanta batzuk gehitu dira pH=2 lortu arte. Tratamendu hidrotermal honen ostean lortutako laginen X izpien difraktogramak 6AS lagina 4AS baino kristalinoagoa dela jakinarazten dute, pikuen intentsitate handiagoa baita. Harrigarria bada ere, ingurune basikoa egokiagoa dirudi TiO₂ egitura kristalinoak lortzeko, aurreko sintesietan ez bezala. Gainera 4AS laginaren kasuan aitzindariaren arrastoa ere nabarmena dela ikusi da (3.5 irudiak). Orokorrean bi laginek TiO₂ anatasa egitura izango dute baina erabilitako NaTi₃O₆·(OH)_x·(H₂O)_y arrastoak ere oraindik geratzen dira.

TEM bidez egindako irudietan ere ezberdintasunak daude. Lortu den egituren lodierari dagokionez pH azidoan lortutako nanotutuak aitzindariaren antzeko lodiera mantendu dutela behatu da baina pH basikoan lortu diren egituretan askoz lodiagoak lortu dira (3.1.Taula). Bestetik, bai pH azidoan eta bai basikoan ikusi ahal izan da

egitura hauek hari finagoez eratuta daudela, hau da nanotutu finagoen pilaketak direla (3.8.(c) Irudia).

Horretaz gain pH bakoitzean eratu den egituraren itxura ere ezberdina da, pH azidoan hodiak lortu dira, nahiko luzeak eta finak. pH basikoan ordea nanotutuez gain forma obalatuak duten egiturak lortu dira (3.15. Irudia), besteak pilatuz lortuko ziren CTAB-ak pilaketa erreztan baitu.

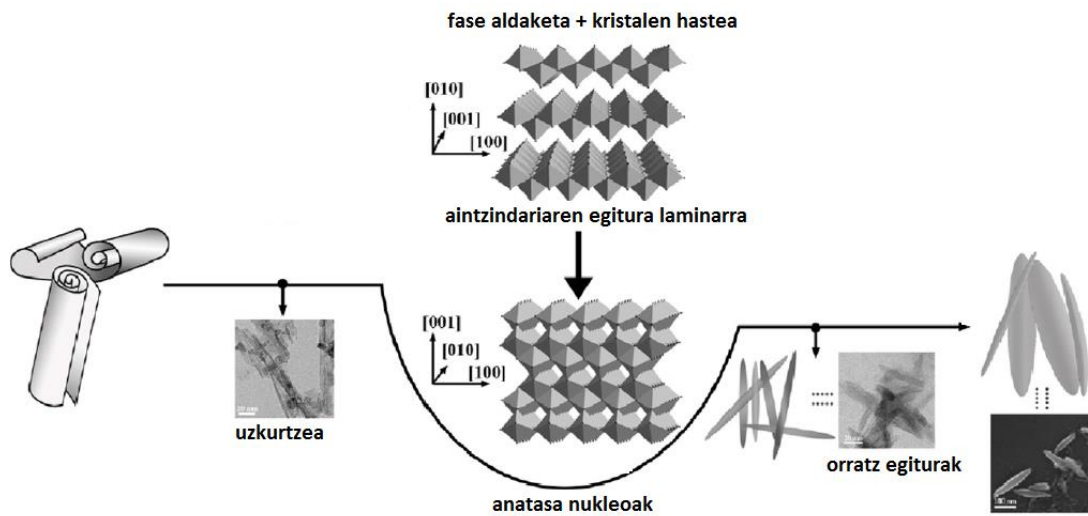


3.15. a) 4AS (pH=2) b) 6AS (pH=8,5).

Egitura hauek eratzeko K. Zhu ^[41] *et al.*-ek argitaratutako artikuluan proposatzen duten mekanismoa 3.16. irudian ageri da. Aitzindariaren 2D egiturako xaflek lotuz 3D anatasa egitura trinkoagoa lortzen da. Horrela, aldaketa gertatzen ari den bitartean egitura gainazalean uzkurduz doa eta denbora pasa ahala egituren hazkundera norabide batzuetan handiagoa da beste batzuetan baino, eta horri esker lortzen da beha daitekeen forma obalatuak. Surfactantearen zeregina 2D egitura xafletan banatzea izan daiteke, eta ondoren presioaren eraginez pilaketa gertatzen da, anatasa lortuz eta sodio katioiak kanporatzen dituelarik.

Beraz, ikusi da surfactanteari esker forma ezberdinetako egiturak lortzen direla, eta honek nanotutuen pilaketan laguntzen duela pH basikoa egokiagoa dela esan dezakegu, lortutako lagina kristalinoagoa baita eta forma berezia lortu baita. Honen arrazoiak izan liteke pH azidoan protoiek sodio katioiak ordezkatzeko eta ondoren surfactanteak zailago izatea xaflek banatzeko edo esfoliatzeko eta egitura berria eratzeko, protoiak sendoago lotzen baitira egiturara. pH basikoan ordea

surfaktanteak desplazatu ditzake sodio katioiak eta errazago eratu daiteke anatasa egitura .



3.16. Itxura obalatuko egituren sintesiaren eskema [41] artkulutik egokituta.

4. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNERAKO HELBURUAK.

4.1 ONDORIOAK.

Sintesi baldintza ezberdinetan lortutako produktuak behatuz, zenbait ondorio atera dira lan honetan. Lehengo eta behin ikusi da TiO_2 anatasa erreaktiboaren hidrolisia gauzatzeko, eta beraz nanotutuen eraketa hasteko, ezinbestekoa dela pH oso basikoa erabiltzea, $\text{pH}=15$ inguru. Temperatura eta denborari dagokionez, biak euren artean eragina izanik batera ezarri beharko dira. Lanean burutu den temperatura erabiliz, $200\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ordu gutxienez izan behar dela ondorioztatu da, denbora gehiago izanez gero, nanotutuen lodiera handitzen dela behatu da, hortaz lortu nahi den egituraren arabera erabaki beharko litzateke denbora. Ikusi den bezala temperatura jeisten bada, $170\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ordurekin ez da nahikoa izan sintesia guztiz burutzeko, beraz denbora gehiago izan beharko da produktua guztiz lortzeko. $200\text{ }^\circ\text{C}$ eta 24 ordu baldintza egokiak direla uste da, denbora eta energia aurrezten baitira eta produktua lortzen baita.

Lehenego etapan lortutako produktuaren konposizioari dagokionez sodio ugari eta karbonato arrastoak dituen egitura lortzen denez, ezpurutasunak garbitzeko tratamendu azidoa burutzea beharrezkoa dela uste da, naiz eta ikusi den erabilitako tratamenduarekin ez dela guztiz sodioa eliminatu.

Tratamendu termikoan erabiltzen den tenperatura eta denbora garrantzitsuak diren parametroak direla ikusi da. TiO_2 anatasa fasetik rutilora pasatzeko inguruko baldintzetan 600°C dela kontuan hartuz, fase bakarra lortu nahi bada, egokiagoa litzateke 400°C -tan denbora gehiago izatea (anatasa lortu nahi den kasuan) edo 600°C -tan rutiloa lortzeko behar adina denbora. Lanean tarteko baldintza erabili denez lagin batean bi faseen nahastea lortu da. Beraz anatasa lortu nahi bada 400°C 6 ordu inguru mantentzea agian egokia izango litzateke, eta rutiloa nahi bada 600°C -tan 6 ordu izanda seguraski lortuko litzateke.

Azkenik, surfaktante bidezko sintesia egitura ezberdinak lortzeko baliogarria dela esan daiteke, pH azidoan (pH=2) nanotutu luzeak lortzen dira eta pH basikoagoan (pH=8,5) forma obalatu duten egiturak lortzen dira. Baina bi kasuetan egiturak filamentu finez osatuta daudela behatu da, surfaktantean nanotutuen pilaketan laguntzen duela ondorioztatu da. Egitura kristalinoagoa lortzeko pH basikoa egokiagoa da, gainera lortzen diren forma obalatu berezien propietateak aztertzea interesgarria izango litzateke.

4.2 ETORKIZUNERAKO HELBURUAK

Sintesi baldintza batzuk lortzen diren produktuekin erlazionatuta, zalantzan gelditu diren beste baldintza batzuk frogatzea izango zen hurrengo lana: erreaktibo ezberdina erabiliz, aditiboren bat gehituz, disolbatzaile organikoan burututako sintesi solvotermala...

Horrez gain lortu diren produktuen propietateak aztertzea izango daiteke beste helburu bat, erabileraren bat izan dezaketen aztertzea, erabilitako sintesi bideari aprobetxamendua emateko.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Martín-Gago J.A.; Briones C; Casero E.; Serena P.; El nanomundo en tus manos. Las claves de la nanociencia y la nanotecnología; Editorial Crítica, Editorial Planeta; Barcelona, 2014.
- [2] Fernández Ibañez P. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas, Ph.D. Universidad de Almería, Granada, 2003.
- [3] Chen X.; Mao S. S. *Chem. Rev.* 2007, *107*, 2891-2959.
- [4] Roy P.; Berger S.; Schmuki P. *Angew Chem. Int Ed.* 2011, *50*, 2904-2939
- [6] Kwon S. J.; Im H. B.; Nam J. E.; Kang J. K.; Hwang T. S.; Yi K. B. *Applied Surface Science.* 2014, *320*, 487-493
- [5] Dorian A.; Hanaor D. A.H.; Sorrel C. C., *J Mater Sci.* 2011, *46*, 855-874. 14
- [7] Wu, J. M. *J. Cryst. Growth* 2004, *269*, 347.
- [8] Wu, J. M.; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Osaka, A. *Scripta Mater.* 2002, *46*, 101.
- [9] Pradhan, S. K.; Reucroft, P. J.; Yang, F.; Dozier, A. *J. Cryst. Growth* 2003, *256*, 83.
- [10] Archana J.; Navaneethan M.; Hayakawa Y. *Journal of Power Sources* 2013, *241*, 803-810.
- [11] Grätzel M, *Inorg. Chem.* 2005, *44*, 6841-6851. 17
- [12] Grätzel M. *Sol-Gel Science and Technology* 2001, *22*, 7-13,
- [13] Abdullah N.; Kmararudin S.K. *Power Sources* 2015, *278*, 109-118.
- [14] Kumar G.G.; Nahm K.S.; Polymer Nanocomposites-Fuel Cell Applications, InTech Europe, Vienna, Austria, 2011.
- [15] Fujihara K.; Ohno T.; Matsumura M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998, *94*, 3705-3709. 16
- [16] Fujishima A.; Zhang X.; Tryk D.A. *Surf. Sci. Rep.* 2008, *63*, 515.
- [17] Baram N.; Starosvetsky D.; Starosvetsky J.; Epshtein M.; Armon

- R.; Ein-Eli Y. *Electrochem Commun* 2007, 9, 1684.
- [18] Sam E.D.; Urgen M.; Tepehan F.Z.; Gunay V. *Key Eng Mater* 2004, 264, 407
- [19] Mills A.; Lepre A.; Elliott N.; Bhopal S.; Parkin I.P.; O'Neill S.A. *J Photochem Photobiol A* 2003, 160, 213
- [20] Mitoraj D.; Janczyk A.; Strus M.; Kisch H.; Stochel G.; Heczko P.B.; Macyk W. *Photochem Photobiol Sci* 2007, 6, 642
- [21] Moazeni M.; Hajipour H.; Askari M.; Nusheh M.; *Materials Research Bulletin* 2014, 61, 70-75. AE3
- [22] Yin H.; Ding G.; Gao B.; Huang F.; Xie X.; Jiang M. *Materials Research Bulletin* 2012, 47, 3124-3128. AE2
- [23] Yu Y.; Xu D. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 73, 166-171
- [24] Huang L.; Liu T.; Zhang H.; Guo W.; Zeng W. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2012, 23, 2024-20129. A6
- [25] Williams D. B.; Carter C. B., *The Transmission Electron Microscope*, Springer: US, 1996,
- [26] Anakabe E., Arrasate S, *Esperimentazioa sintesi organikoan II*, EHU-UPV, Leioa, 2009,.
- [27] Howard C.J.; Sabie T.M.; Dickson F. *Acta Crystallogr. Sec. B: Structural Science* 1991, 47, 462.
- [28] Andrusenko I.; Mugnaioli E.; Gorelik T. E.; Koll D.; Panthöfer M.; Tremel W.; Kolb U., *Structural Science, Acta Crystallographica* 2011, B76, 218-225.
- [29] Sui X. L.; Wang Z. B.; Li C. Z.; Zhang J. J.; Zhao L.; Gu D. M.; Gu S., *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 840-846. AE10
- [30] Sui X. L.; Wang Z. B.; Li C. Z.; Zhang J. J.; Zhao L.; Gu D. M. *Journal of Power Sources* 2014, 272, 196-202. Ph1
- [31] Akimoto J.; Takei H.J. *Solid State Chem.* 1991, 90, 147

- [32] Grey, I.E et al., *J. Solid State Chem.*, 127, 240 (1996)
- [33](image) Collins T. J.
- [34] Gatan Microscopy Suite, Version 1.80 Beta , 2008, Gatan.
- [35] Peng C. W.; Richard-Plouet M.; Ke T. Y.; Lee C. Y.; Chiu H. T.; Marchic C.; Puzenat E.; Lemoigno F.; *Chem. Mater.* 2008, 20, 7228-7236. Cm8
- [36] Mayer M.; Perez G.; *Rev. Chim Miner .* 1976, 13, 237
- [37] Kobayashi M.; Kato H.; Kakihana M. *Nanomater. Nanotechnol.* 2013, 3, Art 23 14
- [38] Yu J.; Wang G.; Cheng B.; Zhou M. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 69, 171-180
- [39] Li Y.; Zhang M.; Guo M.; Wang X. *Rare Metals.* 2010, 29 (3), 286. AE15
- [40] Niederberger, M.; Bartl, M. H.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 2002, 14, 4364.
- [41] Zhu K.; Gao H.; Hu G.; Shi Z. *J. of Supercritical Fluids* 2013, 83, 28-34
- [42] Sutrismo H., Sunarto Indo. *J. Chem.*, 2010, 10(2), 143-148.