

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA, UNIDAD LEGARIA.



TESIS

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DE NANOFIBRAS DE TiO_2 POR
ELECTROSPINNING.**

PRESENTA

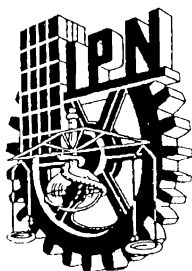
NADIA CRUZ GONZÁLEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

DIRECTOR DE TESIS

DR. ÁLVARO ZAPATA NAVARRO

MÉXICO, D. F. JUNIO 2009

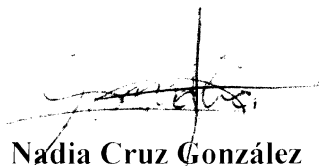


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

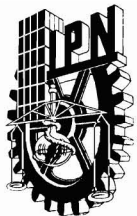
En la Ciudad de México, D. F el día 26 del mes Junio del año 2009, la que suscribe Nadia Cruz González alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A070019, adscrito a CICATA, Unidad Legaria, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Álvaro Zapata Navarro y cede los derechos del trabajo titulado Preparación y caracterización de películas de nanofibras de TiO_2 por electrospinning, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones nadhya81@hotmail.com y zapata04@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Nadia Cruz González

Nombre y firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F siendo las 18:00 horas del día 26 del mes de junio del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de titulada:

Preparación y caracterización de películas de nanofibras de TiO_2 por electrospinning

Presentada por el alumno:

Cruz

Apellido paterno

González

Apellido materno

Nadia

Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	0	1	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. Álvaro Zapata Navarro

Dr. Geonel Rodríguez Gattorno

Dr. Martín Guadalupe Zapata Torres

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. Eduardo San Martín Martínez

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

ABSTRACT

In this work was obtained TiO_2 nanofibers films by electrospinning, for which was design and constructed a system of deposit by electrospinning. Four series of samples were prepared varying the deposit parameters. The obtained films dehydrated to 120°C by 1 h and annealing to 500°C by 1 h, in an oxygen atmosphere.

The superficial morphology and the chemical composition of the samples was determined by scanning electron micrograph (SEM) of the mark JEOL model JMS-5300, equipped with a system for spectroscopy of dispersive energy (EDS) KEVEX, Delta1 model. X-ray Diffraction (DRX) was realized in the equipment Phillips X'Pert.

The SEM results showed that continuous fibers and uniform diameters when these fibers were deposited with 25 kV and a distance of 8 cm were obtained. The results of chemical composition demonstrate that relation 2 to 1 between oxygen and titanium stays respectively, the DRX results, it shows to us that the films were crystalline after annealing and the phase anatase of the TiO_2 was present.

RESUMEN

En este trabajo se fabricaron películas de nanofibras de TiO_2 por la técnica de electrospinning, para lo cual se diseñó y construyó un sistema de depósito por electrospinning. Se prepararon cuatro series de muestras variando los parámetros de depósito. Las películas obtenidas se deshidrataron a 120°C por 1 h y se les dieron tratamientos térmicos a 500°C por 1 h, en una atmósfera de oxígeno.

La morfología superficial y la composición química de las muestras se determinó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca JEOL, modelo JMS-5300, equipado con un sistema para espectroscopia de energía dispersiva (EDS) KEVEX, modelo Delta1. La difracción de rayos X (DRX) se realizó en el equipo Phillips X'Pert.

Los resultados de SEM muestran que se obtuvieron fibras continuas con diámetros uniformes cuando éstas se depositaron con una diferencia de potencial de 25 kV y a una distancia de 8 cm. Los resultados de composición química demuestran que se mantiene la relación 2 a 1 entre el oxígeno y titanio respectivamente, Los resultados de DRX, nos muestra que las películas fueron cristalinas después del tratamiento térmico y presentan la fase anatasa del TiO_2 .

ÍNDICE

Abstract.

Resumen

Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1. Estado del arte.....	4
1.2. Hipótesis.....	5
1.3. Objetivos.....	5
Capítulo 2. Fundamentos teóricos.....	7
2.1. Semiconductores.....	7
2.2. Óxidos semiconductores.....	7
2.2. Propiedades y Aplicaciones del TiO ₂	9
2.3. Nanofibras.....	10
Capítulo 3. Técnicas de crecimiento y caracterización.....	12
3.1. La técnica de electrospinning.....	12
3.2. Técnicas de caracterización.....	13
3.2.1. Caracterización morfológica.....	13
3.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	13
3.2.2. Caracterización estructural.....	14
3.2.2.1. Difracción de rayos X.....	14
3.2.3. Caracterización de composición.....	15
3.2.3.1. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	15
Capítulo 4. Desarrollo experimental.....	17
4.1. Diseño y construcción del sistema de depósito por electrospinning....	17
4.1.1. Cámara de depósito.....	17
4.1.2. Portasubstratos.....	18
4.1.3. Sistema de inyección.....	19
4.2. Preparación de los substratos.....	20
4.3. Preparación de las soluciones precursoras.....	20
4.4. Fabricación de las películas de nanofibras de TiO ₂	21
4.5. Caracterizaciones realizadas a las películas de nanofibras de TiO ₂ ...	23
4.5.1. Caracterización morfológica.....	24
4.5.2. Composición química.....	24
4.5.3. Caracterización estructural.....	24
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	25
5.1. Caracterización Morfológica de las nanofibras de TiO ₂	25
5.2. Estructura de las películas de nanofibras de TiO ₂	27
5.3. Composición química de las nanofibras.....	28
Conclusiones.....	30
Referencias.....	31

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La obtención y estudio de nuevos materiales es uno de los campos de la ciencia que mayor impacto tiene en el desarrollo tecnológico; en particular, los materiales semiconductores han dominado esta área, ya que son utilizados en diferentes áreas de la industria electrónica, optoelectrónica, química, medicina. Dentro de los materiales semiconductores los óxidos semiconductores juegan un papel importante debido a su estabilidad, su alta conductividad eléctrica y a sus propiedades ópticas, lo que los hace transparentes en el rango visible. Entre las aplicaciones más importantes de los óxidos semiconductores está su uso como sensores de gases, electrodos conductores transparentes en celdas solares, pantallas planas y LED's orgánicos. El Dióxido de Titanio (TiO_2) es uno de los óxidos semiconductores que más atención han recibido en los últimos años debido a su alta constante dieléctrica, dureza mecánica, estabilidad química y buenas propiedades aisladoras lo que hace que se utilice en una amplia gama de aplicaciones, como sensores, capas antireflejantes y catalizadores [1-2]. Adicionalmente es un material fácil de obtener y, por tanto, barato frente a los semiconductores compuestos.

Actualmente la tecnología tiende hacia la miniaturización de los dispositivos, por lo cual es necesario fabricar materiales en tamaño nanométrico, sin embargo la baja dimensionalidad de estos materiales generan variaciones en su comportamiento debido a que puede manifestar sus propiedades físicas modificadas o incluso aparecer nuevas propiedades respecto a las del material volumétrico. Una forma muy reciente de hacer materiales con estas características en forma de nanofibras o nanotubo, ya que presentan una superficie muy grande en relación al volumen, esta propiedad puede ser muy interesante en los fenómenos relacionados con la actividad superficial y para el caso del TiO_2 puede representar una mejora para las aplicaciones tales en sensores y catalizadores.

El electrospinning es una técnica muy útil para la fabricación de fibras en escala de submicrones, esta consiste en la aplicación de un campo eléctrico externo impuesto sobre un líquido polimérico, que fluye a través de un pequeño conducto hacia el sustrato, este

campo eléctrico deforma al fluido hasta generar las nanofibras. Con un control preciso es posible controlar la morfología y las propiedades de las nanofibras. Recientemente esta técnica ha sido utilizada para preparar diversos materiales semiconductores utilizando diversas soluciones químicas como medio de transporte de esto y/o precursores de los materiales. Especialmente se han empezado a desarrollar en la obtención de fibras de diversos óxidos.

1.1. Estado del arte.

En los últimos años se han realizado diversos trabajos para la obtención de óxidos semiconductores en forma de nanofibras por medio de electrospinning, en especial el dióxido de titanio. Entre las propiedades más estudiadas se encuentran: el diámetro de las nanofibras, el efecto de la temperatura del tratamiento térmico, la relación de las concentraciones entre la solución precursora de titanio y el polímero y la morfología de las nanofibras. Cheng Wang, et al. Estudiaron la morfología de la cadena lineal de las nanopartículas de TiO_2 , observaron que el campo eléctrico ocasiona que las nanopartículas se dispersen linealmente a lo largo de las fibras del polímero precursor PVP y que al incrementar la concentración del mismo disminuye el diámetro de las nanofibras de TiO_2 de 60 – 13 nm [40]. Wiwat Nuansing et al. Demostró que la temperatura utilizada en los tratamientos térmicos influye directamente en la transformación de las fases cristalinas, ellos obtuvieron nanofibras de TiO_2 con diámetros de 80 – 100 nm, a partir de la mezcla de di-isopropóxido de titanio y polivinilpirolidina (PVP), también reportaron que la transformación de la fase anatase – rutilo y el crecimiento del grano ocurren simultáneamente durante la etapa de calcinación de las nanofibras y que ambas se afectan directamente. También reportaron que la transformación a la fase rutilo ocurre por encima de los 800° C [41]. Dan Li and Younan Xia, generaron nanofibras de TiO_2 a partir de una solución de tetra-isopropóxido de titanio y PVP y observaron que a temperaturas menores de 500° C la estructura cristalina de las nanofibras es amorfa, pero que al someterlas a tratamientos térmicos por encima de esta temperatura, se da la transformación a la fase anatase, y que su morfología se modifica, reportaron que al controlar los parámetros tales como la relación entre los precursores, la concentración de alcohol en la solución, la intensidad del campo eléctrico y la velocidad de alimentación de la solución precursora, se pueden obtener nanofibras de TiO_2 en el rango de 20 – 200 nm [17]. Se-Jong Lee et al. Muestra que el tipo de recolector tiene un

efecto importante en la manera como se depositan las nanofibras en el sustrato, ellos probaron con un tipo de sustrato de dos piezas, con una separación de 1.5 mm entre ellas, mostraron que con este tipo de sustratos las nanofibras cargadas eléctricamente, se estiran a lo largo de la distancia entre los electrodos. A pesar de que existen muchos trabajos relacionados con las nanofibras de TiO_2 , no existen reportes en los cuales se comparen las propiedades de las películas de nanofibras de TiO_2 con las películas delgadas y el material en volumen.

1.2. Hipótesis.

Es posible obtener películas de nanofibras de TiO_2 por el método de electrospinning y mediante la variación del voltaje aplicado y con un ajuste en las propiedades químicas de la solución polimérica precursora, es posible controlar el diámetro y las características de las nanofibras, estudiando sus propiedades morfológicas y estructurales se puede entender cómo afecta la variación de estos parámetros en las películas de nanofibras de TiO_2 obtenidas mediante electrospinning.

1.3. Objetivos

Preparar películas de nanofibras de TiO_2 por la técnica de electrospinning controlando el diámetro de las nanofibras así como propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, para relacionarlas con las condiciones de crecimiento.

1.3.1. Objetivos específicos

1. Diseñar y construir un sistema electrospinning, para un depósito controlado de películas a base de nanofibras de TiO_2 .
2. Ajustar los parámetros del sistema para obtener la calidad deseada de las películas de nanofibras de TiO_2 .
3. Obtener nanofibras de TiO_2 por electrospinning, a partir de una solución polimérica mezclada con el precursor de titanio.

4. Realizar tratamientos térmicos a las películas de nanofibras para cristalizarlas.
5. Caracterizar las películas de nanofibras de TiO_2 para determinar sus propiedades morfológicas, estructurales y de composición química.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO.

2.1. Semiconductores

Los semiconductores son materiales cuya conductividad eléctrica es muy baja, pero esta puede controlarse a través de la impurificación y la generación de defectos; esto permite el uso en dispositivos electrónicos tales como transistores, diodos y circuitos integrados. Entre los materiales semiconductores se encuentran el silicio y el germanio, algunas combinaciones binarias como el GaAs (arsenuro de galio) y InP (fosfuro de indio), ZnS (sulfuro de zinc), CdSe (selenuro de cadmio), algunos óxidos semiconductores como el ZnO (óxido de zinc), SiO₂ (dióxido de silicio) y TiO₂ (dióxido de titanio).

2.2. Óxidos semiconductores.

Los óxidos semiconductores son materiales con dos características estructurales importantes, la presencia de cationes con estados de valencia diferentes y una deficiencia de oxígeno ajustable. Cuando se altera o varía alguna de estas características, las propiedades físicas (eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas) se pueden ajustar, dando la posibilidad de fabricar dispositivos “smart”. Entre las principales ventajas de estos óxidos semiconductores está, en primer lugar, su estructura con un ancho de banda prohibida (GAP) en el intervalo de 3 y 5 eV. Por tanto, son transparentes a la luz visible, en segundo lugar, presentan una conducción eléctrica relativamente elevada debido a la presencia de vacantes de oxígeno que aportan donadores al semiconductor. Como ejemplo de estos óxidos tenemos al TaO₅, Nb₂O₅, SiO₂, In₂O₃, Ga₂O₃ y TiO₂.

2.3. Dióxido de Titanio.

El dióxido de titanio es un material semiconductor que se encuentra de forma natural en tres fase cristalinas: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales); la brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es una fase termodinámicamente muy estable. Sus propiedades fisicoquímicas son diferentes para cada una de sus fases cristalinas, siendo muy importante el control sobre sus fases para

su aplicación en los dispositivos de escala nanométrica. La fase brookita es muy difícil de obtener de forma artificial, recientemente se ha logrado sintetizar en forma de capa fina. A temperaturas de depósito menores o iguales que 350°C se ha observado que el TiO_2 es generalmente amorfo, pero a temperaturas en el rango de los $350^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$ se da la transformación a la fase anatasa y a temperaturas mayores a 750°C , la anatasa sufre una transición irreversible a la fase rutilo.

Las fases anatasa y rutilo se diferencian por la unión de sus octaedros, en la fase anatasa los octaedros tienen sus cuatro esquinas unidas entre sí y en la fase rutilo la unión se da por los bordes, como se muestra en la figura 2.1, el ancho de banda prohibida para el TiO_2 en fase anatasa es de 3 eV y para la fase rutilo es de 3.2 eV [3].

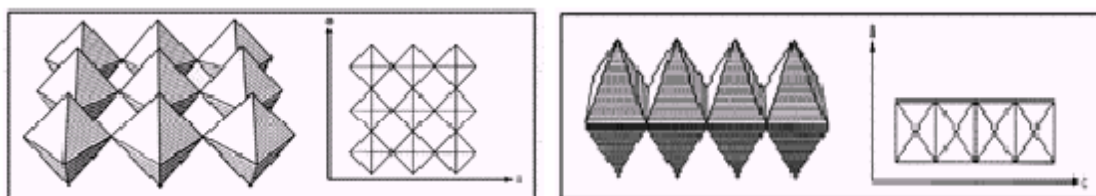


Figura 2.1. En el lado izquierdo se muestra un diagrama de un cristal de anatasa, donde se observan las uniones de sus octaedros, en el lado derecho se muestra la estructura cristalina rutilo y la unión de sus octaedros.

Tabla 2.1. Propiedades Físicas y mecánicas del TiO_2 en volumen.

Propiedad	
Densidad	4 gcm^{-3}
Resistencia a la fractura	$3.2\text{ Mpa.m}^{-1/2}$
Modulo de rasgado	90 GPa
Modulo de elasticidad	230 GPa
Microdureza (HV0.5)	880
Resistividad (25°C)	10^{12} ohm.cm
Resistividad (700°C)	$2.5 \times 10^4\text{ ohm.cm}$
Constante dielectrica (1MHz)	85
Factor de disipación (1MHz)	5×10^{-4}
Fuerza dieléctrica	4 kVmm^{-1}

Expansión térmica (RT-1000° C)	9×10^{-6}
Conductividad térmica (25° C)	11.7 WmK^{-1}

2.4. Propiedades y aplicaciones de TiO_2 .

El TiO_2 tiene muy buenas propiedades como lo son, su alta constante dieléctrica, dureza mecánica, estabilidad química y buenas propiedades aisladoras, cuando se encuentra en su estado amorfo, generalmente es utilizado como pigmento para pinturas, barnices, papel, cosméticos y plásticos. Pero al obtenerlo en sus fases cristalinas anatasa o rutilo, sus propiedades varían considerablemente y con ellas sus aplicaciones. Por su alto índice de refracción y transmisión óptica en el rango visible el TiO_2 se utiliza para la fabricación de capas antirreflejantes, espejos dieléctricos para láseres y filtros interferenciales y capas protectoras de circuitos integrados de gran escala; en forma de capas porosas se utiliza frecuentemente como sensor de oxígeno [4-6]; debido a sus propiedades fotocatalíticas e hidrofílicas fotoinducidas, se aplica como sintetizador selectivo de compuestos orgánicos, removedor de contaminantes orgánicos e inorgánicos, fotoaniquilador de organismos patógenos y en funciones de autolimpieza y antiniebla [7-9], en diversos sensores de gases, ópticos y de otras señales [1-2], por sus propiedades eléctricas se utiliza en la elaboración de diversos dispositivos electrónicos como capacitores ultra delgados y MOSFET's.

En la década pasada se estudiaron las propiedades bio-médicas del TiO_2 , se descubrió que con una estructura cristalina adecuada se puede inducir a una mejor bio-respuesta en los procedimientos *in-vitro* e *in-vivo*, que con la forma amorfa del TiO_2 [10-12]. Se sabe que el TiO_2 en forma nanoestructuras tiene potenciales aplicaciones como sensores químicos, celdas fotoelectroquímicas, filtros ópticos [13-16], así como en la industria eléctrica y fotónica [17]. Últimamente se ha sintetizado el TiO_2 en forma de nanopartículas, nanotubos, nanoalambres y nanofibras [18-21], pues de esta manera se aumenta la superficie de contacto como en los catalizadores y sensores, sin afectar la miniaturización de los dispositivos.

2.5. Nanofibras

Las fibras son hebras largas y finas parecidas a los cabellos humanos, se emplean para fabricar tejidos, se pueden clasificar de acuerdo a su naturaleza, aplicación, composición y tamaño; en esta última categoría se encuentran las nanofibras las cuales pueden llegar a ser miles de veces mas delgadas que el diámetro de un cabello, como se muestra en la figura 2.2.

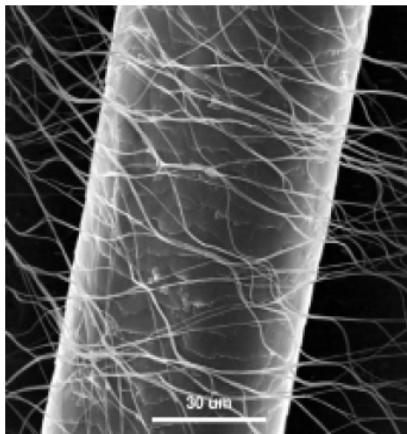


Figura 2.2. Comparación del tamaño de las nanofibras con el diámetro de un cabello humano.

Al fabricar materiales en forma de películas de fibras o mesoestructuras, se facilita mucho las aplicaciones de estos materiales, como por ejemplo el silicio mesoporoso el cual permitiría integrar este material poroso dentro de documentos inteligentes, tales como las etiquetas interactivas [22-24].

Como se dijo anteriormente, una de las clasificaciones de las fibras es con respecto a su tamaño, el tamaño de nuestro interés es el de las nanofibras, las cuales pueden llegar a considerarse elementos unidimensionales, entre sus usos se encuentran redes de trabajo de nanofibras para la ingeniería del tejido, en la nanobioingeniería, en la tecnología de membranas [25-38], como son los filtros bacteriológicos, separación del agua; en catálisis para la separación de hidrocarburos, en la medicina como reparadores de tejidos, nano-electrónica, sensores, fotónica e industria textil. El gran interés que existe en la obtención de nanofibras de óxidos metálicos es el hecho que pueden combinar sus propiedades eléctricas y catalíticas con su alta relación de su aspecto y área superficial de la fibra[39].

Existen diferentes técnicas para la fabricación de nanofibras como son por medio de dibujo, síntesis de soporte, separación de fases, auto-ensamblaje y por electrospinning.

Todas ellas fabrican nanofibras a partir de una solución polimérica, pero no todos los polímeros pueden ser procesados por cada una de ellas.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN.

3.1 La técnica de electrospinning.

En electrospinning, se aplica alto voltaje a un flujo polimérico de tal forma que las cargas inducidas al alcanzar una cantidad crítica deforman la gota del fluido formada en la punta metálica, formando un cono con el fluido. Este cono, es el potencial eléctrico necesario para la formación de un cono del líquido (conocido como cono de Taylor) en el final del tubo capilar. Entre los parámetros que afectan el electrospinning se encuentra el voltaje aplicado, temperatura y efecto del colector, así como las condiciones del ambiente. Al variar los parámetros se pueden obtener fibras con diferentes morfologías.

El principio básico del electrospinning consiste en aplicar alto voltaje a un chorro de solución polimérica la cual al cargarse eléctricamente viajará hacia la zona de más bajo potencial que generalmente es el sustrato. El sistema en su forma más sencilla esta compuesto por una jeringa con punta metálica, dos electrodos y una fuente de corriente directa de alto voltaje en el rango de los kV, como se muestra en la figura 3.1.

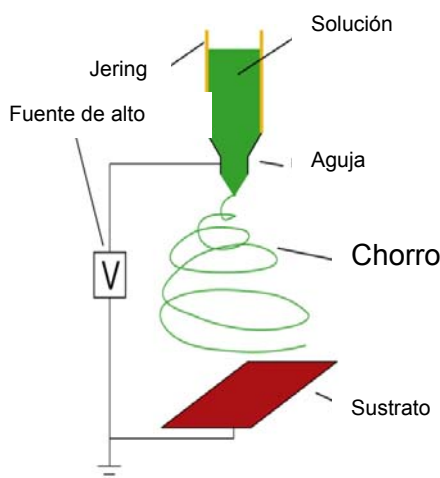


Figura 3.1. Sistema de electrospinning

La gota del polímero que se forma en la punta de la aguja se deforma en hilos debido al efecto del alto voltaje, como la solución se carga eléctricamente, hace que las fibras se entrelacen y se adhieran al sustrato.

Para depositar por medio de electrospinning es necesario tomar en cuenta que, el polímero debe ser disuelto con su solvente adecuado, la presión de vapor del solvente debe ser adecuada para que el polímero no se endurezca en el trayecto de la punta de la aguja al sustrato, la tensión superficial y la viscosidad de la solución polimérica no debe ser tan grande que impida la formación del chorro ni tan pequeña que ocasione que la solución escurra libremente por la aguja, la fuente de poder debe ser la adecuada para romper la tensión superficial de la gota del polímero y mantener el chorro estable, la distancia entre la pipeta y el sustrato no deben de estar muy juntas pues pueden producir la formación de arcos eléctricos.

3.2. Técnicas de caracterización.

3.2.1. Caracterización morfológica.

3.2.1.1. Microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación de materiales en escalas de nanómetros (nm) a micrómetros (μm). La utilidad del SEM estriba que pueden observarse imágenes tridimensionales de la superficie de un gran número de materiales. Su mayor aplicación es obtener imágenes topográficas en magnitudes de rango de 10 – 10000 nm.

En el SEM, la muestra es irradiada por un haz fino de electrones, el cual barre un área de ésta para formar una imagen. Los tipos de interacciones producidos por el efecto del haz de electrones sobre el material incluyen electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X característicos, fotones de varias energías, etc. De estas señales o interacciones, las de mayor interés son los electrones secundarios y los retro-dispersados, ya que estos varían primordialmente como resultado de la diferencia en la topografía superficial. La emisión de electrones secundarios está confinada a un volumen muy pequeño cerca al área de impacto del haz, este volumen depende de la energía del propio haz, y permite obtener imágenes de la misma resolución del foco del haz incidente. La apariencia de las imágenes en tercera dimensión es causada tanto por la penetración del

haz tanto como por el efecto de relieve de sombra debido al contraste entre los electrones secundarios y retro-dispersados.

3.2.2. Caracterización estructural.

3.2.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen y fueron llamados así por su naturaleza desconocida en ese tiempo. Hoy en día se sabe que los rayos X son una radiación electromagnética de exactamente de la misma naturaleza que la luz visible pero de una longitud de onda mucho más corta.

La relación entre la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción, θ , y la distancia entre cada conjunto de planos atómicos de la red cristalina, d , está dada por la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

En la que m representa el orden de la difracción. En la figura 3.2 se presentan las relaciones geométricas que existen entre los haces incidente y el reflejado o difractado. Para este último, difractado por el segundo plano del cristal, la distancia CBD representa la distancia adicional recorrida por el haz, comparada con el haz reflejado desde el plano superficial. Los ángulos CAB y BAD son iguales al ángulo θ , por lo tanto:

$$CB = BD = AB \sin \theta$$

Y

$$CBD = 2AB \sin \theta$$

En donde AB corresponde al espaciamiento entre una familia de planos, d . Para observar el haz en la dirección de los rayos difractados, CBD debe ser múltiplo de la longitud de onda de los rayos X a fin de que los haces difractados se encuentren en fase. Obsérvese que el ángulo entre la dirección del haz incidente y la del difractado corresponde a 2θ . Con el propósito de barrer el espectro de emisión de una muestra, se monta el cristal analizador en un goniómetro, instrumento utilizado para medir ángulos, y se hace girar a lo largo de la región angular deseada. El intervalo de longitudes de onda accesible con

diferentes cristales analizadores depende de los espaciamientos d entre los planos del cristal, y los límites geométricos según los cuales se puede girar el goniómetro.

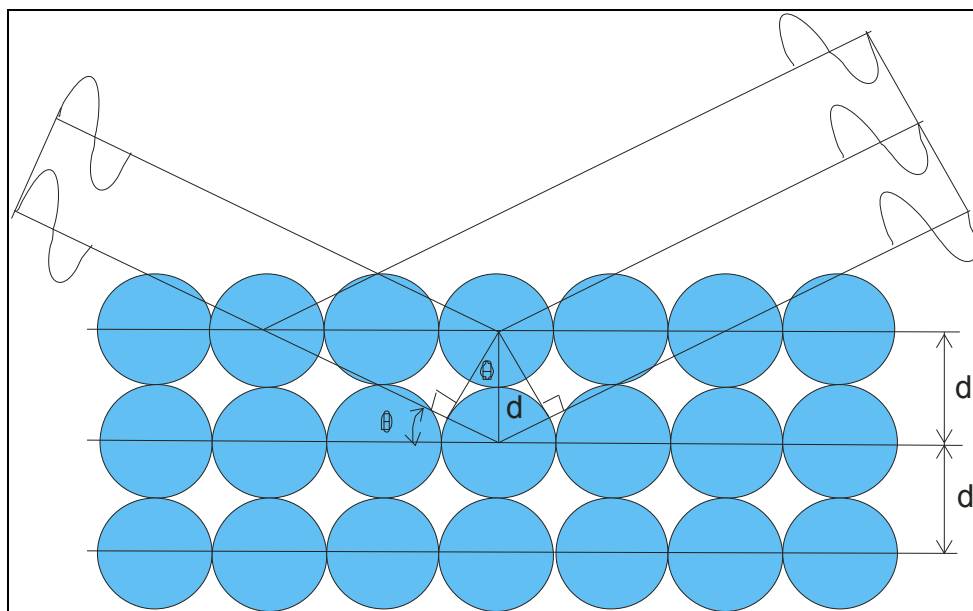


Figura 3.2. Difracción de rayos X producida por los diferentes planos de un cristal

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Así la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda de la radiación X incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomo contenidos en el cristal y de su localización en la unidad fundamental y repetitiva del cristal, o sea de la celda reticular unitaria. Por consiguiente, no existen dos sustancias que posean patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados.

3.2.3. Caracterización de composición.

3.2.3.1. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se utiliza para identificar la composición elemental de una muestra. Esta técnica se encuentra integrada a un SEM, ya que aprovecha la energía característica de los rayos X emitidos en el SEM debido a las

interacciones de su haz de electrones con el material. La emisión de rayos X es utilizada para identificar la composición elemental de una muestra, ya que un átomo emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia. Así, midiendo las cantidades de energía presentes en los rayos X que son emitidas por un espécimen en particular durante el bombardeo del haz de electrones, la identidad del átomo del cual los rayos X fueron emitidos puede ser establecida.

Un espectro de EDS exhibe normalmente los picos que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos X han sido recibidos. Cada uno de estos picos es único a un átomo, y por lo tanto corresponde a un solo elemento, es decir, el pico en un espectro corresponde a un elemento presente en el sólido. Las posiciones de las líneas (picos con energías apropiadas) dan la información sobre la composición cualitativa de la muestra. El número de cuentas de los rayos X corresponde a la concentración de los elementos (altura del pico).

El cálculo de la concentración necesita las mediciones netas de la cuentas y de sus variables medidas que la afectan. Cuando se tienen bien identificados los elementos involucrados en algún crecimiento, y las energías de dichos picos se traslapan pero sin coincidir del todo, es posible su deconvolución y por lo tanto el cálculo de las concentraciones respectivas [47]. Los resultados cuantitativos se determinan siempre respecto al porcentaje de concentración de masa. Las exactitudes de los resultados del análisis con errores relativos de por lo menos del 5% son alcanzables para la radiación K. Para la radiación L y M los errores pueden llegar a ser más grandes, razón por la cual siempre se procura emplear la radiación K.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente la construcción del sistema de depósito de electrospinning. Se describe la metodología utilizada para la fabricación de las nanofibras de TiO_2 por electrospinning. Se menciona la preparación de los sustratos utilizados y la las soluciones precursoras; se propone el mecanismo de reacción para la formación de los polímeros de TiO_2 , de la misma manera, se especifican las condiciones de depósito. Se describen las características de los equipos utilizados para la caracterización morfológica, estructural y de composición.

4.1. Diseño y construcción del sistema de depósito por electrospinning.

Para tener un adecuado diseño del sistema de depósito de nanofibras por electrospinning utilizado en este trabajo, se consideraron los parámetros que durante el proceso de depósito influyen en la morfología de las fibras obtenidas. El sistema de depósito de nanofibras de TiO_2 por electrospinning, fue diseñado y manufacturado en el laboratorio de Materiales Funcionales de CICATA-IPN.

4.1.1. Cámara de depósito.

Para la obtención de nanofibras por la técnica de electrospinning, es necesario aplicar altos voltajes en el orden de los kilovoltios, por lo cual el material de la cámara de depósito debe tener una alta constante dieléctrica para evitar accidentes por descargas eléctricas, también debe tener una atmósfera inerte, con humedad controlada, para evitar daños en la muestra.

La cámara de depósito se construyo con placas de acrílico de 6 mm de espesor; con las siguientes magnitudes 100 cm de ancho por 45 cm de profundo y 60 cm de altura, para facilitar la instalación y manipulación de los componentes de depósito, se coloco una puerta del mismo material en la cara frontal de la cámara la cual al cerrarse presiona a un empaque de poliuretano colocado alrededor del marco de la puerta, de este modo se

logro mantener un ambiente inerte dentro de la cámara, en la figura 4.1 se muestra el dibujo del diseño de la cámara con sus dimensiones. En los costados de las paredes de la cámara se hicieron varios orificios por donde se pasaron los cables de alto voltaje, el cable de tierra física, el cable de alimentación para el vaporizador ultrasónico y los cables de corriente que controlan al sistema de inyección.

Dentro de la cámara se colocó en posición vertical el sistema de inyección atado con unas pinzas a un soporte universal, debajo de éste se colocó el portasubstratos el cual se colocó sobre una plataforma móvil mediante la cual se controlaba la distancia entre la punta metálica y el sustrato colector metálico.

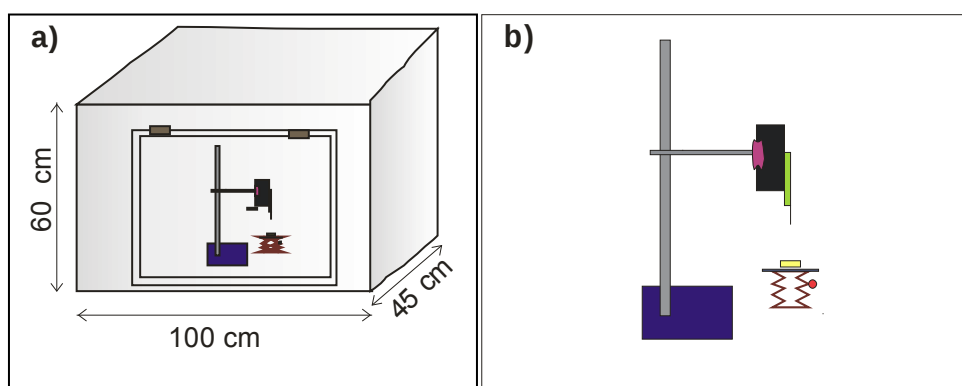


Figura 4.1 En la figura (a) se presenta el diseño de la configuración de la cámara de depósito para nanofibras por electrospinning. En la figura (b) se muestra el diseño del montaje del sistema de depósito.

4.1.2. Porta substratos.

El portasustratos se diseñó de tal manera que el depósito de las fibras se diera únicamente sobre el sustrato metálico, por lo cual se requiere utilizar una configuración adecuada para concentrar las líneas de campo eléctrico en el área de interés. La base del portasustratos se construyó de nylamid® con dimensiones cuadradas de 5 cm por cada lado y 2.5 cm de altura; en la parte superior se colocó un disco metálico circular de 10 cm de diámetro exterior y 2 cm de diámetro interior, en la parte inferior se pegó una placa metálica, se hizo un orificio en el centro de la base donde se introdujo un resorte metálico y un portamuestras metálico con cabeza circular plana, en la cual se colocó el sustrato metálico. La cabeza del portamuestras se colocó a 2 cm de distancia del disco metálico. En la figura 4.2 se muestra el esquema de la configuración del portasustratos.

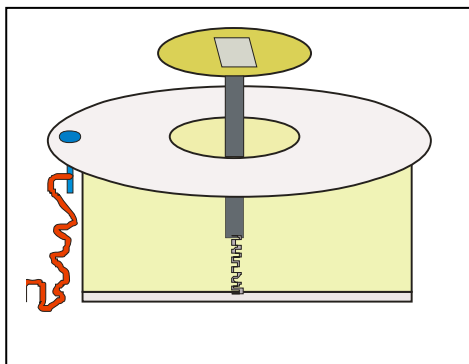


Figura 4.2 Diseño del portasubstratos

El disco metálico se conecta a través de un cable atado al disco con una fuente de poder de voltaje y corriente variable en el rango de 0 - 500 V y 0 - 400 MA respectivamente, HOEFER SCIENTIFIC INSTRUMENTS modelo PS500X, para establecer una diferencia de potencial eléctrico entre el disco y el substrato metálico el cual se encuentra a potencial cero; de esta manera se induce a las líneas de campo a dirigirse hacia la zona de menor potencial eléctrico. El substrato se colocó sobre la cabeza del portamuestras que a su vez presiona al resorte colocado en el interior del portasubstratos haciendo contacto eléctrico con la placa metálica colocada en la parte inferior de la base.

4.1.3. Sistema de inyección.

Para obtener morfologías uniformes en las nanofibras de TiO_2 depositadas por electrospinning, es necesario un flujo de inyección continuo. Para lo cual se diseñó y construyó un sistema de posicionamiento lineal con velocidad de inyección variable. Este sistema está compuesto por una caja de metal dentro de la cual se colocó un motor de corriente directa de 12 V, la caja metálica se forró con placas de acrílico para evitar la formación de arcos eléctricos, en la parte superior de la caja se colocó una cubierta de aluminio en la cual se adaptó una jeringa con la cual se inyecta la solución. La inyección de la solución se lleva a cabo por el movimiento que ejerce el motor a través de un sistema de engranes sobre una banda la que a su vez mueve un tornillo sin fin el cual hace que se desplace una placa de acrílico atada en un extremo al tornillo sin fin y en el otro extremo a un tornillo guía colocados en la cubierta de aluminio, ésta placa al avanzar empuja el embolo de la jeringa que contiene la solución precursora. Este sistema es controlado a través de una fuente variable regulada de 1.2 V a 33 V. En cada extremo de

la cubierta de aluminio se colocaron unos interruptores de voltaje los cuales mandan una señal al motor para que se detenga cuando el embolo ha llegado al fondo de la jeringa y mediante un arreglo de diodos se invierte el voltaje para hacer que la placa pueda avanzar o retroceder. En la punta de la jeringa se colocó un disco metálico de 6 cm de diámetro exterior y 0.5 cm de diámetro interior, la aguja pasa por el orificio del disco haciendo contacto eléctrico y se embona a la jeringa; el disco se conectó a la fuente de alto voltaje de este modo se carga eléctricamente la solución y a su vez esta configuración permite que las líneas de campo y el chorro de la solución se dirijan hacia el sustrato colector metálico el cual se alinea perpendicularmente con la punta de la aguja.

4.2. Preparación de los sustratos.

Para coleccionar las fibras de TiO_2 por electrospinning se necesita que los sustratos sean conductores y con superficie plana. En este trabajo se utilizaron sustratos de silicio los cuales se lavaron en un baño ultrasónico (Fisher Scientific, FS20) con solventes orgánicos durante 10 min con cada uno en el siguiente orden, hexanos, acetona y alcohol isopropílico; para hacerlos conductores se recubrió una cara del sustrato con una película de oro en una cámara de depósito por DC-Sputtering y en la cara posterior se colocó pintura de plata haciendo contacto eléctrico con la capa de oro.

4.3. Preparación de las soluciones precursoras.

Para la fabricación de nanofibras de TiO_2 se prepararon soluciones de titanio a base de tetraisopropóxido de titanio, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, alcohol isopropílico, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, ácido nítrico, HNO_3 , y agua desionizada, H_2O con una conductividad de $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Las soluciones se prepararon en frascos de vidrio con taparrosca con capacidad para 15 ml; lavados previamente así:

- Lavado con agua y jabón líquido.
- Enjuague con agua potable y agua bidestilada.
- Lavado ultrasónico por 10 min con una solución acuosa de ácido clorhídrico, HCl al 10% v/v.
- Enjuague ultrasónico por 10 min con agua bidestilada.

- Lavado ultrasónico por 10 minutos con acetona.
- Lavado ultrasónico por 10 min con alcohol isopropílico.
- Secado en una estufa de convección a 120° C durante 30 min.

Las soluciones precursoras se enfriaron dentro de una cámara de refrigeración autoconstruida, dentro de la cual se colocó un recipiente de vidrio pyrex con capacidad para 350 ml, en la cual se vertieron 240 ml de glicerina, la cual se utilizó para mantener una estabilidad en el gradiente térmico del baño y así poder mantener constante la temperatura de las soluciones, dentro del baño se colocaron los frascos que contenían las soluciones precursoras: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, HNO_3 al 70% y la mezcla ácida compuesta por $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}/\text{H}_2\text{O}$ con una relación 0.6 M entre el $\text{HNO}_3/\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ y 1.98 M entre el $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, la temperatura del baño fue de 19° C y las soluciones se enfriaron durante 2 horas.

Los geles precursores de TiO_2 se prepararon en dos etapas, primero se vertieron 4 ml de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (99.5%, Química Meyer) con 3 ml de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (97%, Aldrich) a una relación 10 M, en un frasco de vidrio donde se introdujo una barra magnética, el frasco se sumergió dentro del baño de glicerina el cual permaneció a 19° C y se puso en agitación durante 2.45 min, después se adicionaron con una bureta gota a gota 4.6 ml de la solución ácida durante 2 min, se cerró el frasco y se dejó agitando la solución durante 12 h, en este lapso de tiempo la viscosidad y densidad de la solución aumentando gradualmente hasta que se formó un gel transparente, en la figura 4.4, se muestra la gráfica de viscosidad contra tiempo de reacción de la solución precursora de TiO_2 .

4.4. Fabricación de las películas de nanofibras de TiO_2 .

Con el fin de estudiar el efecto de la variación de los parámetros de depósito sobre la composición química y las propiedades morfológicas y estructurales de las películas de nanofibras de TiO_2 depositadas por electrospinning, se prepararon 12 muestras para las cuales se varió el voltaje aplicado y la distancia entre la punta metálica y el sustrato. En la tabla 4.1, se presentan las condiciones de depósito.

Tabla 4.1. Condiciones de depósito para la películas de nanofibras de TiO₂ depositadas por electrospinning.

Muestra	Voltaje (kV)	Distancia (cm)
M0922005	20	5
M0922505	25	5
M0923005	30	5
M0922008	20	8
M0922508	25	8
M0923008	30	8
M0922010	20	10
M0922510	25	10
M0923010	30	10
M0922015	20	15
M0922515	25	15
M0923015	30	15

Nota: la viscosidad de la solución fue de $0.092 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para la inyección de la solución se utilizó una jeringa desechable de 1 ml y una aguja de 18 G, la cual se colocó en el sistema de inyección descrito anteriormente, se inyectaron 0.4 ml de solución. El voltaje usado para la inyección de la solución fue de 3.5 V, 4.0 V, 4.5 V y 5 V respectivamente para los 4 grupos de muestras en el orden mencionados en la tabla anterior; el tiempo de depósito fue de 3 min.

El sustrato se colocó sobre el portamuestras, se puso a potencial cero, el disco metálico del portasubstratos se conectó a una fuente de alto voltaje a 500 V, el disco que se adaptó en la punta de la jeringa se conectó a la fuente de alto voltaje variando los voltajes (20 kV, 25 kV y 30 kV). Dentro de la cámara se colocó un humidificador ultrasónico portátil, Sun Shine ELEHUM012P0, con el cual se humidificó el sustrato con vapores de peróxido de hidrógeno (al 30%, Bermont) con el fin de acelerar el endurecimiento de las nanofibras.

Las muestras obtenidas se deshidrataron a 120° C por 1 h en una estufa de convección (Brinder GmbH Bergstr 14D-78532 Tuttlingen), posteriormente se les dieron tratamientos térmicos a 500° C. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno construido en el Laboratorio de Materiales Funcionales de CICATA-IPN. El sistema de tratamientos térmicos se constituye de una cámara cerámica que contiene un tubo de cuarzo conectado a una válvula para tener una atmósfera de gas controlado. El portamuestras utilizado fue una placa de grafito y para medir la temperatura se utilizó un termopar el cual fue colocado en contacto con el portamuestras. La temperatura de la cámara fue controlada con un controlador Omega, el cual posee un sistema PID. El sistema construido se muestra en la Fig. 4.5.

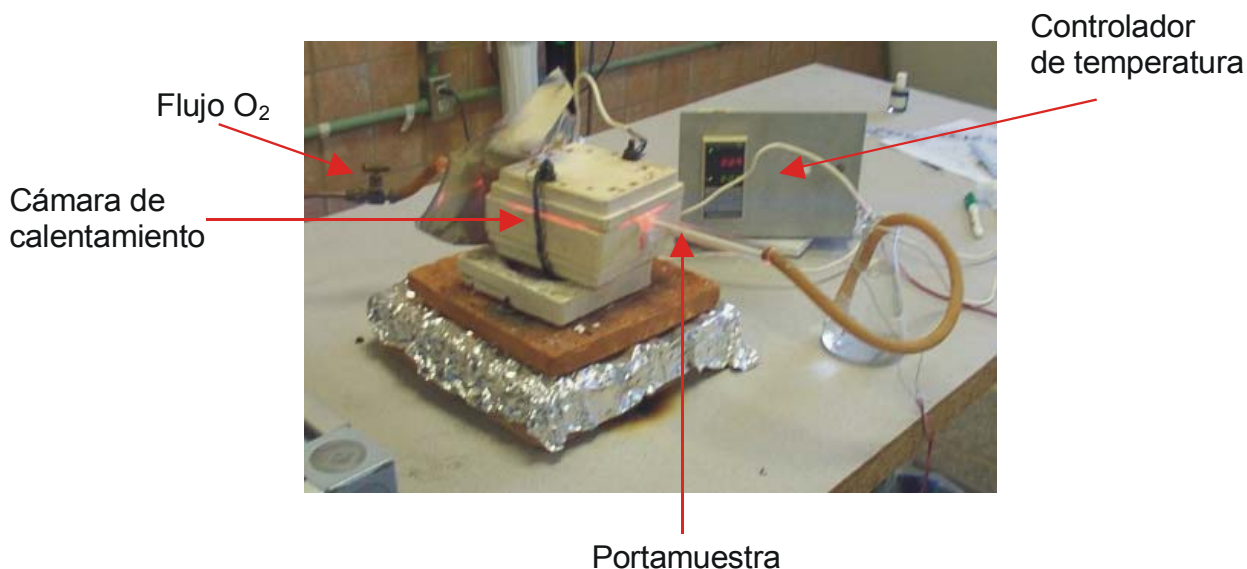


Figura 4.5. Fotografía tomada al sistema de tratamiento térmico.

4.5. Caracterizaciones realizadas a las películas de nanofibras de TiO₂.

Las películas de nanofibras de TiO₂ se caracterizaron por SEM para estudiar la influencia de los parámetros de depósito en la morfología de las pruebas obtenidas, también se caracterizaron mediante DRX para estudiar la estructura de las películas, la composición de especies químicas se determinó mediante un análisis de EDS. Las caracterizaciones morfológicas y de composición química se realizaron en CICATA, Legaria, la caracterización estructural se realizó en el CINVESTAV, México.

4.5.1. Caracterización morfológica.

La morfología superficial de las películas de nanofibras de TiO_2 se estudió mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca JEOL, modelo JMS-5300.

4.5.2. Composición química.

El análisis de composición química se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Rayos X de Energía dispersiva (EDS) con un equipo KEVEX, modelo Delta1 integrado al SEM.

4.5.3. Difracción de Rayos X.

La cristalinidad de las muestras fue analizada por DRX, en un equipo Phillips X'Pert dotado de un cañón de rayos X con ánodo de cobre, usando la radiación $K\alpha$ proveniente del ánodo ($\lambda_{K\alpha1} = 1.54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_{K\alpha2} = 1.54439 \text{ \AA}$). Todas las películas fueron analizadas empleando un voltaje en el ánodo de 25 kV y una corriente de 25 mA. El rango de 2θ fue de 20° a 70° en el modo de lectura por pasos (step scan) con un tiempo entre pasos (step time) de 10 s y un tamaño de paso (step size) de 0.02° .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones morfológicas, estructurales y de composición química realizadas a las películas de nanofibras de TiO_2 fabricadas por electrospinning, depositadas sobre sustratos de silicio recubiertos con una película de oro. Paralelamente se discuten estos resultados encaminados al entendimiento de los fenómenos que afectan las propiedades del material.

5.1. Caracterización Morfológica de las nanofibras de TiO_2 .

Con el fin de observar la diferencia en la apariencia física de las nanofibras de TiO_2 , cuando se vario la viscosidad de la solución, la diferencia de potencial y el campo eléctrico; las películas se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM), las características del equipo se describen en el capítulo 4. Se barrió un área de 2.5 mm^2 , la cual se bombardeo con electrones que llevaban una energía de 20 keV. En la figura 5.1, se muestra la micrografía SEM tomada a la muestra M0922515, la cual se deposito a 25 kV y 15 cm de distancia. En esta figura se observa que el material depósito en placas y algunas partículas de diferente tamaño las cuales tienden a formar círculos.

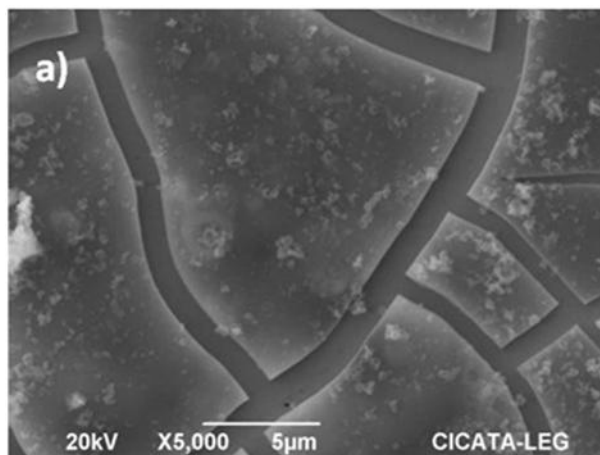


Figura 5.1. Imagen de SEM tomada a la muestra M0922515.

En la figura 5.2, se muestra la imagen SEM tomada a la muestra M0922510, la cual se depósito con una diferencia de potencial de 25 kV y 10 cm de distancia de trabajo. En la figura se observa que al disminuir la distancia de depósito hubo una mayor cantidad de partículas adheridas al sustrato y también se observa que comienzan a enlazarse para formar las fibras.

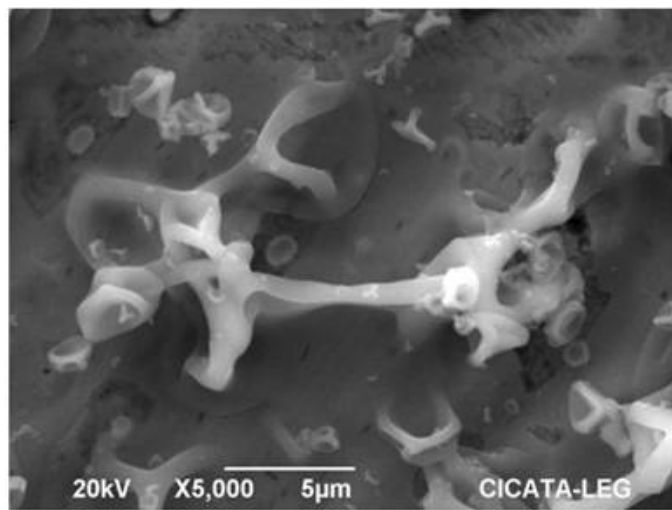


Figura 5.2. Imagen de SEM tomada a la muestra M0922510.

En la figura 5.3, se muestra la imagen SEM tomada a la muestra M0922505, la cual se depósito con una diferencia de potencial de 25 kV y 5 cm de distancia de trabajo. En ella se observa que para esta distancia de depósito las partículas adheridas al sustrato fueron muy grandes y no se pudieron formar las fibras.

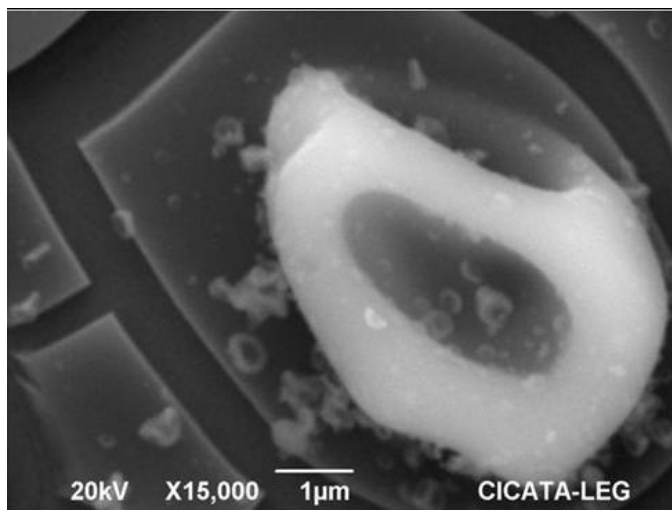


Figura 5.3. Imagen de SEM tomada a la muestra M0922505.

En la figura 5.4, se muestra la imagen SEM tomada a la muestra M0922508, la cual se depositó con una diferencia de potencial de 25 kV y 8 cm de distancia de trabajo. En ella se observa que las nanofibras se depositaron en forma de red, fueron continuas y presentaron diámetros uniformes.

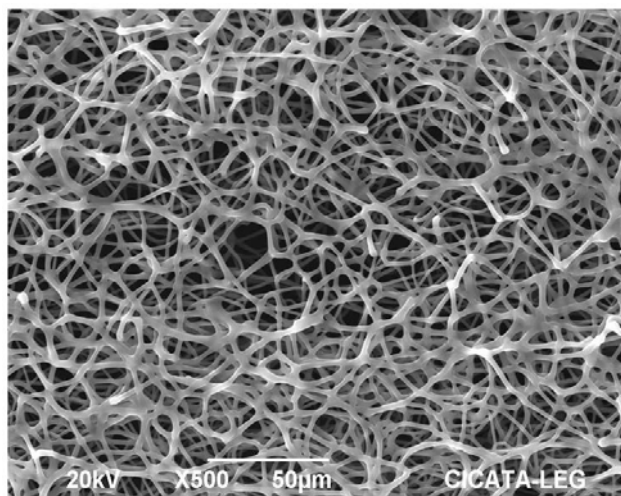


Figura 5.4. Imagen de SEM tomada a la muestra M0922508.

5.2. Estructura de las películas de nanofibras de TiO_2

Con el fin de analizar la estructura cristalina presente en las películas de nanofibras de TiO_2 , se utilizó la técnica de difracción de rayos X, los parámetros de las mediciones se describen el capítulo anterior, se utilizó el PDF 190191 correspondiente a la fase cristalina anatasa del TiO_2 para su comparación.

En la figura 5.5 se muestran los espectros de DRX de las películas de nanofibras de TiO_2 depositadas con 25 kV y 8 cm de distancia; en ella se observa que ambos espectros reflejan una tendencia de las películas a crecer con una estructura cristalina, el pico de mayor intensidad característico de este compuesto se presenta a los 25.8° aproximadamente, el pico presente a los 42° y 50° presentan un ligero corrimiento lo cual puede deberse a una variación en el parámetro de la red. Los picos bien definidos de la fase cristalina en el TiO_2 se alcanzan después de someter la película a un tratamiento térmico 500°C .

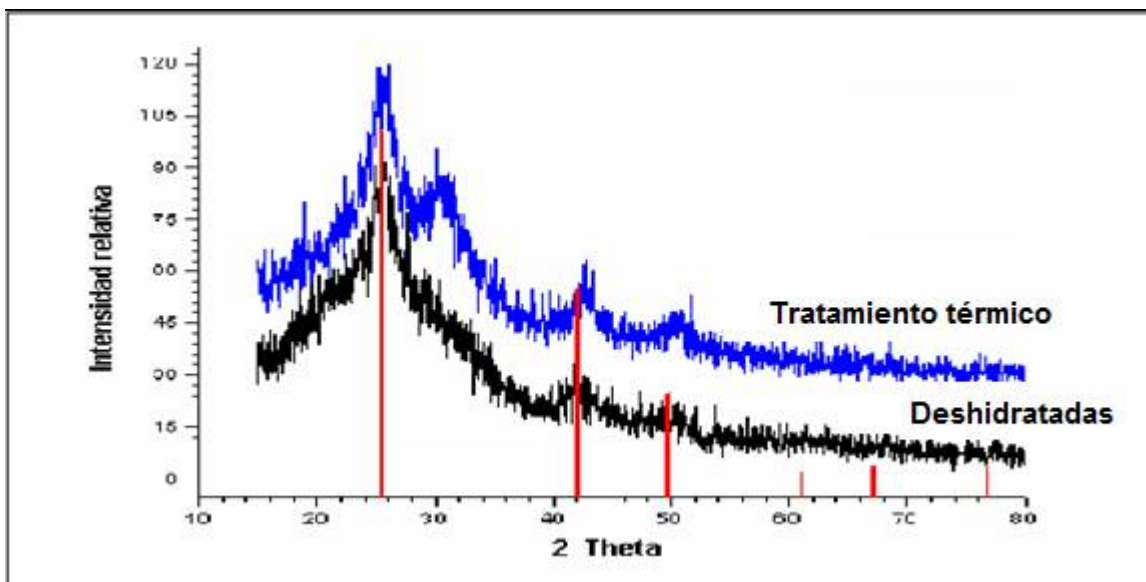


Figura 5.5. Espectros de DRX de las películas de nanofibras de TiO_2 por electrospinning. Sometidas a una deshidratación a 120°C por 1 h y posteriormente a un tratamiento térmico a 500°C por 1 h.

5.3. Composición química de las nanofibras

La caracterización química consistió en la determinación de la concentración de Ti y O en las muestras de nanofibras de TiO_2 , es decir, la relación porcentual entre estos dos elementos presentes en las películas, ya que las propiedades de este material dependen principalmente de ese valor, como se señaló en el capítulo 2. Además, en vista de que los materiales utilizados en el blanco son estequiométricos y que las condiciones de crecimiento se mantuvieron constantes para todos los depósitos, se asumió que las relaciones de Ti y O no varían significativamente en las muestras al formar el compuesto TiO_2 .

En la Fig. 5.6 se muestran espectros EDS representativos de las películas de TiO_2 que corresponden a las configuraciones de blanco extremas e intermedia. Como se aprecia en la figura, se identificaron picos relacionados a los elementos de O, C y Ti que corresponden a la película. La figura muestra el aumento en concentración de Ti en la película. El pico de C, se debe a residuos de compuestos orgánicos de las soluciones precursoras, pues los análisis de composición se hicieron antes de deshidratar las muestras.

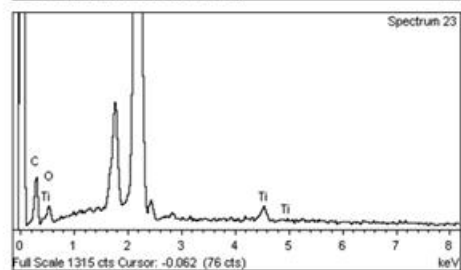
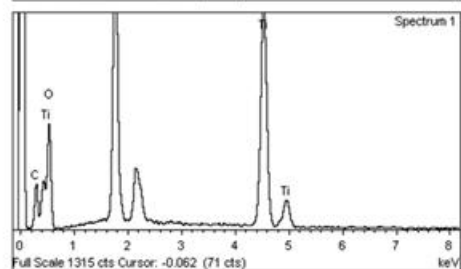
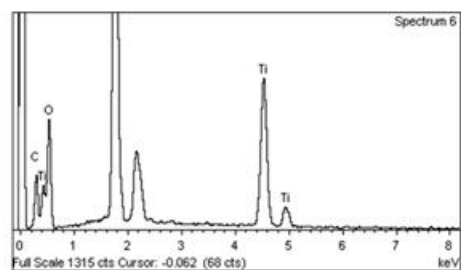
EDS.

Resultados

Elemento	% Peso	% Atómico
C	24.18	40.04
O	34.42	42.78
Ti	41.39	17.18
Total	100.00	

Elemento	% Peso	% Atómico
C	18.33	33.96
O	30.32	42.18
Ti	51.35	23.86
Total	100.00	

Elemento	% Peso	% Atómico
C	64.15	76.93
O	20.49	18.45
Ti	15.35	4.62
Total	100.00	



CONCLUSIONES

En base a análisis de los resultados obtenidos a través de las caracterizaciones realizadas a las películas de nanofibras de TiO_2 depositadas por la técnica de electrospinning, se concluye lo siguiente.

Mediante el sistema de depósito para nanofibras por electrospinning, diseñado y construido en el laboratorio de Materiales Funcionales de CICATA, se fabricaron películas de nanofibras de TiO_2 .

Se prepararon geles precursores de TiO_2 , estables y con alta viscosidad con los cuales se obtuvieron fibras largas y continuas con diámetros uniformes al utilizar una diferencia de potencial de 25 kV y 8 cm de distancia entre la punta metálica y el sustrato.

Los análisis de EDS se comprueba que el material de las nanofibras es de TiO_2 y que se mantuvo una relación 2 a 1 de oxígeno y titanio respectivamente antes y después de someter las muestras a tratamientos térmicos.

Los espectros de DRX, mostraron que las películas fueron cristalinas y presentaron la fase anatasa del TiO_2 después de someter las películas a tratamiento térmico a 500°C .

REFERENCIAS

- [1] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
- [2] M.A. Fox, in: Schiavello (Ed.), *Photocatalytic Oxidation of Organic Substrates, Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*, Kluwer, 1988, p. 445.
- [3] M.F. Brunella, M.V. Diamanti, M.P. Peddeferri, F. Di Fonzo, C.S. Casari, A. Li Bassi *Thin Solid Films* 515 (2007) 6309–6313
- [4] L. Zheng, M. Xu, T. Xu, *Sens. Actuators, B, Chem.* 66 (2000) 28.
- [5] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey, *Sens. Actuators, B, Chem.* 67 (2000) 282.
- [6] L. Francioso, D.S. Presicce, A.M. Taurino, R. Rella, P. Siciliano, A. Ficarella, *Sens. Actuators, B, Chem.* 95 (2003) 66.
- [7] Cap O et al 2004 *Prog. Solid State Chem.* 32 33
- [8] Hashimoto K et al 2005 *Japan. J. Appl. Phys.* **44** 8269
- [9] Zeman P and Takabayashi S 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 388
- [10] Sul Y T et al 2002 *Clin. Oral Implants Res.* **13** 352
- [11] Moritz N et al 2005 *Biomaterials* **26** 4460
- [12] Zhou W et al 2007 *J. Biomed. Mater. Res A* at press.
- [13] J.C. Parker, R.W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 943.
- [14] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1265.
- [15] M. Gratzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [16] Z. Guan, X. Zhang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 907.
- [17] Dan Li and Younan Xia, *Nano Letters*, 2003 vol. 3, No. 4 555-560
- [18] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, *J. Catal.* 192 (2000) 185.
- [19] P. Hoyer, *Adv. Mater.* 8 (1996) 857.
- [20] S.J. Limmer, S. Seraji, J. Forbess, Y. Wu, P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1269.
- [21] S.R. Mukai, H. Nishihara, S. Shichi, H. Tamon, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4987.
- [22] P. Yang, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2033.
- [23] L. Huang, H. Wang, C.Y. Hayashi, B. Tian, D. Zhao, Y. Yan, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 666.
- [24] J. Wang, J. Zhang, B.Y. Asoo, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13966
- [25] S. Madhugiri, A. Dalton, J. Gutierrez, J.P. Ferraris, K.J. Balkus Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14531–14538.

-
- [26] W.K. Son, J.H. Youk, W.H. Park, *Biomacromolecules* 5 (1) (2004) 197–201.
- [27] J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C.B. Tan, *Polymer* 42 (2001) 261.
- [28] J.S. Stephens, D.B. Chase, J.F. Rabolt, *Macromolecules* 3 (2004) 877–881.
- [29] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* 5 (2004) 933–938.
- [30] Y. Dror, W. Salalha, R.L. Khalfin, Y. Cohen, A.L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* 17 (2003) 7012–7020.
- [31] H. Liu, J. Kameoka, D.A. Czaplewski, H.G. Craighead, *Nano Lett.* 4 (2004) 671–675.
- [32] X. Wang, Y.-G. Kim, C. Drew, B.-C. Ku, J. Kumar, L.A. Samuelson, *Nano Lett.* 2 (2004) 331–334.
- [33] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, *Nano Lett.* 3 (2004) 491–496.
- [34] J.D. Stitzel, G.L. Bowlin, K. Mansfield, G.E. Wnek, D.G. Simpson, *Proceedings of the Int. SAMPE Technol. Conf.* 32 (2000) 205.
- [35] E.D. Boland, G.L. Bowlin, D.G. Simpson, G.E. Wnek, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 85 (2001) 51.
- [36] W.J. Li, C.T. Laurencin, E.J. Caterson, R.S. Tuan, F.K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.* 60 (2002) 613.
- [37] X. Wang, C. Drew, S.-H. Lee, K.J. Senecal, J. Kumar, L.A. Samuelson, *Nano Lett.* 11 (2002) 1273–1275.
- [38] H. Jiang, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu, W. Chen, *Biomacromolecules* 2 (2004) 326–333.
- [39] Minedys Macias, Ann Chacko, John P. Ferraris, Kenneth J. Balkus Jr. *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 1–13
- [40] Cheng Wang, Yanbin Tong, Zhiyao Sun, Yi Xin, Eryun Yan, Zonghao. Huang *Materials Letters* xx (2007) xxx–xxx
- [41] Wiwat Nuansing, Siayasunee Ninmuang, Wirat Jarernboon, Santi Maensiri, Supapan Seraphin *Materials Science and Engineering B* 131 (2006) 147–155
- [42] Se-Jong Lee, Nam-Ihn Chob, Deuk Yong Lee, *Journal of the European Ceramic Society* xxx (2007) xxx–xxx.
- [43] J. Tauc(Ed.), *Amorphous and liquid semiconductor*, Plenum, New York, 1974, p.159.
- [44] Saha, U. Pal, A.K. Chaudhuri, V.V. Rao, H.D. Banerjee, *Phys. Stat. Sol. (a)* **14** (1989) 721.E