

Departament de Química Inorgànica



“Síntesis y caracterización de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  dopadas con cationes de metales de transición. Aplicaciones como nanopigmentos y en fotocatalisis”

Tesis doctoral presentada por:

**José Miguel Calatayud Sala**

Programa de doctorado en Química

Director:

**Javier Alarcón Navarro**

València, mayo 2017



**D. Javier Alarcón Navarro**, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València,

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente tesis doctoral: **“Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> dopadas con cationes de metales de transición. Aplicaciones como nanopigmentos y en fotocatalisis”**, ha sido realizado bajo su dirección por José Miguel Calatayud Sala en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València.

Y para que conste y surta los efectos oportunos se firma el presente documento.

Burjassot, 15 de mayo 2017.

Javier Alarcón Navarro



## **Agradecimientos**

En primer lugar, agradecer a Javier Alarcón haberme permitido realizar esta tesis, por toda su dedicación, ayuda y consejos. Agradezco también que viera en aquel pequeño trabajo de fin de máster que hicimos, esta tesis.

A Noemí y Pablo por toda la ayuda prestada en mi formación, que junto con la de Javier, ha sido fundamental para poder realizar la tesis. A nivel personal también les agradezco todo el tiempo compartido durante estos años, ya sea durante el día a día o en las distintas celebraciones.

Al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental (SCSIE), en especial a Alicia, a todo el equipo de microscopia y espectroscopia atómica.

A David Vie por su ayuda con las medidas de potencial Z y a Joaquin Bastida por prestarme el horno y el colorímetro.

A Guillermo Monrós, Mario Llusar y su grupo por la ayuda con el UV.

A Luis Sánchez y su grupo por su ayuda con la fotocatalisis.

A Nando por todo el tiempo compartido durante el máster y después de él, además por facilitarme las fritas que han sido utilizadas en esta tesis.

A Dani y Mercé por sacarme de muchos apuros cuando más lo necesitaba.

A Isuha y Marina por todo el tiempo compartido.

A los “vecinos de pasillo” M<sup>a</sup> Ángeles, Merche y Paco.

En general a todos los compañeros que han pasado por el laboratorio durante todos estos años.

A la financiación recibida del proyecto Consolider Ingenio 2010

CSD2010-00065, la cual ha permitido la realización de esta tesis.

*A la família i als amics, en especial a Alberto, Fran i Víctor per ser la meua segona família.*

*Per últim i mes important als meus pares que han fet possible tot açò, pel seu suport i comprensió, a Jordi i Desi.*

---

## Índice de contenidos

<b>Normativa y organización de la tesis</b>	<b>V</b>
<b>Abreviaturas y acrónimos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO 1. Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1. Nanomateriales y nanopartículas	3
1.2. Estructuras ZrO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub>	5
1.3. La luz y el color	9
1.4. Pigmentos y nanopigmentos cerámicos	16
1.5. Fotocatálisis	21
1.6. Métodos de preparación de las nanopartículas	23
1.7. Técnicas de caracterización	27
1.8. Bibliografía	31
<b>CAPÍTULO 2. Objetivos</b>	<b>37</b>
<b>CAPÍTULO 3. Nanopigmentos de V-ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método del polirol</b>	<b>41</b>
Resumen	43
3.1. Introducción	45
3.2. Procedimiento experimental	46
3.2.1. Síntesis	46
3.2.2. Técnicas de caracterización	48
3.3. Resultados y discusiones	48
3.3.1. Caracterización de los nanopigmentos	48
3.3.2. Pruebas de esmaltado	63

3.4. Conclusiones	67
3.5. Bibliografía	68
<b>CAPÍTULO 4. Nanopigmentos de V-ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método hidrotérmal</b>	<b>71</b>
Resumen	73
4.1. Introducción	75
4.2. Procedimiento experimental	76
4.2.1. Síntesis	76
4.2.2. Técnicas de caracterización	77
4.3. Resultados y discusiones	77
4.3.1. Caracterización de los nanopigmentos	77
4.3.2. Pruebas de esmaltado	93
4.4. Conclusiones	96
4.5. Bibliografía	97
<b>CAPÍTULO 5. Nanopigmentos de Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método del polirol</b>	<b>101</b>
Resumen	103
5.1. Introducción	105
5.2. Procedimiento experimental	107
5.2.1. Síntesis	107
5.2.2. Técnicas de caracterización	108
5.3. Resultados y discusiones	108
5.3.1. Caracterización de los nanopigmentos	108
5.3.2. Pruebas de esmaltado	124
5.4. Conclusiones	126



---

5.5. Bibliografía	127
<b>CAPÍTULO 6. Nanopigmentos de Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método hidrotermal</b>	<b>129</b>
Resumen	131
6.1. Introducción	133
6.2. Procedimiento experimental	134
6.2.1. Síntesis	134
6.2.2. Técnicas de caracterización	135
6.3. Resultados y discusiones	135
6.3.1. Caracterización de los nanopigmentos	135
6.3.2. Pruebas de esmaltado	151
6.4. Conclusiones	152
6.5. Bibliografía	154
<b>CAPÍTULO 7. Fotodegradación de naranja de metilo</b>	<b>157</b>
Resumen	159
7.1. Introducción	161
7.2. Procedimiento experimental	162
7.2.1. Síntesis	162
7.2.2. Técnicas de caracterización	162
7.2.3. Proceso de fotocatalisis	163
7.3. Resultados y discusiones	164
7.3.1. Caracterización de las nanopartículas	164
7.3.2. Fotocatálisis	178
7.4. Conclusiones	186
7.5. Bibliografía	187

<b>CAPÍTULO 8. Conclusiones generales</b>	<b>191</b>
-------------------------------------------	------------

<b>Anexos</b>	<b>197</b>
---------------	------------

Artículos publicados incluidos en la tesis:

- V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments
- V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments prepared by hydrothermal approach
- Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> inorganic orange nano-pigments prepared by a relative long hydrocarbon chain polyol
- Hydrothermal-mediated synthesis of orange Cr, Sb-containing TiO<sub>2</sub> nano-pigments with improved microstructure
- Enhanced visible light photocatalytic degradation of methyl orange by mesocrystalline Cr and Sb-codoped anatase

## **Normativa y organización de la tesis**

Para organizar toda la información en la tesis se va a optar por una estructura presentada por compendio de publicaciones. Según la normativa de la Universitat de València en lo referente a el “reglamento sobre depósito, evaluación y defensa de la tesis doctoral” de 28 de junio de 2016, ACGUV 172/2016, además de tener en cuenta la normativa básica referente a la estructura organizativa de la misma, para esta modalidad hay que cumplir unos requisitos adicionales, de entre los cuales es interesante destacar:

“Presentar un mínimo de tres artículos científicos ya publicados o aceptados en revistas indexadas en algún índice internacional, siendo el doctorando el primer firmante en todos ellos”.

“La tesis tiene que incluir un resumen global de la temática, de los principales resultados obtenidos y de las conclusiones”.

“Además, como anexo se tiene que incluir una copia completa de los trabajos publicados o admitidos para su publicación”.

Si bien es cierto que la tesis tiene una introducción general, donde se incluyen los procedimientos experimentales y metodología genérica, parece interesante dentro de los capítulos 3 a 7 (principales resultados obtenidos), incluir en cada uno de ellos una breve introducción muy concreta y específica, que complemente a la general y contextualice el capítulo en mayor medida.

De igual modo sucede con las conclusiones específicas de los apartados de los resultados, estas conclusiones individuales, que en la medida de lo posible se relacionan con los distintos resultados obtenidos en otros capítulos, darán lugar a las conclusiones generales, las cuales junto con la introducción general y los resultados formarán el cuerpo de la tesis.



---

## Abreviaturas y acrónimos

<b>acac</b>	Acetilacetona, (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )
<b>Å</b>	Ángstrom
<b>ATD</b>	Análisis térmico diferencial
<b>atm</b>	Atmósfera
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>C</b>	Concentración
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial
<b>Cacac</b>	Acetilacetato de cromo, (Cr(O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>CIELab</b>	Espacio de color L*a*b*
<b>cm</b>	Centímetro
<b>CPMA</b>	Asociación de productores de pigmentos de color de Norteamérica
<b>DOD-IJP</b>	Impresión por inyección de gota a demanda
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>DEX</b>	Dispersión de energías de rayos X
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón
<b>EG</b>	Etilenglicol, (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>eV</b>	Electronvoltio

<b>F(R)</b>	Función de Kubelka-Munk
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
°	Grado
°C	Grado Celsius
<b>g</b>	gramo
<b>h</b>	Horas
<i>h</i>	Constante de Planck
<b>h<sup>+</sup></b>	Hueco
<b>IR</b>	Infrarrojo
$\nu$	Frecuencia
<b>K<math>\alpha</math></b>	K alfa
<b>keV</b>	Kiloelectronvoltio
<b>kV</b>	Kilovoltio
$\lambda$	Longitud de onda
<b>L</b>	Litro
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>MET</b>	Microscopía electrónica de transmisión
$\mu\text{m}$	Micrómetro
$\mu\text{V}$	Microvoltio
<b>min</b>	Minuto
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mW</b>	Milivatio

---

<b>nm</b>	Nanómetro
<b>NM</b>	Naranja de metilo, (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S)
<b>P25</b>	(Degussa P25) TiO <sub>2</sub> comercial más utilizado en fotocatalisis, generalmente considerado el más fotoactivo disponible de forma comercial
<b>PDF</b>	Archivo de difracción de polvo (base de datos)
<b>R</b>	Reflectancia
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>s</b>	Segundo
<b>Sac</b>	Acetato de antimonio, (Sb(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>TBu</b>	Butóxido de titanio, (Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )
<b>TEG</b>	Trietilenglicol, (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> )
<b>TEOA</b>	Trietanolamina, (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> )
<b>θ</b>	Zeta
<b>TG</b>	Termogravimetría
<b>TiP</b>	Tetraisopropil ortotitanato, (C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti)
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visible
<b>VOacac</b>	Acetilacetonato de vanadio, (VO(O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> )
<b>W</b>	Vatio
<b>ζ</b>	Potencial zeta
<b>ZnN</b>	Nitrato de circonilo, (ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O)
<b>ZnP</b>	n-propóxido de circonio, (Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> )





## Resumen

En la presente tesis doctoral se pretende por una parte sintetizar en la escala nanométrica pigmentos cerámicos clásicos de uso industrial, como son el pigmento de color amarillo V-ZrO<sub>2</sub>, y el pigmento de color naranja-amarillo Cr,Sb-TiO<sub>2</sub>, mediante métodos de síntesis no convencionales.

Para llevar a cabo dichas síntesis se van a utilizar dos métodos de síntesis relativamente sencillos y fácilmente reproducibles a escala industrial, como son el método del poliol y el método hidrotermal, los resultados que se obtengan mediante los dos métodos serán comparados y se hará hincapié en sus ventajas e inconvenientes. Las composiciones nominales estudiadas serán en el caso del V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> valores  $0 \leq x \leq 0.1$  y en el del Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> valores  $0 \leq x \leq 0.2$ .

El interés de estas síntesis nanométricas recae en solventar un problema real actual de la industria cerámica, relacionado con el uso de la tecnología de impresión por inyección de gota a demanda (DOD-IJP). Esta tecnología, que en la actualidad es ampliamente utilizada, requiere de pigmentos con diámetros de tamaño de partícula por debajo de 1 μm, para evitar la obturación de los cabezales de impresión.

Para obtener información de los nanopigmentos sintetizados se van a utilizar técnicas de caracterización habituales en nanopartículas como son la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de dispersión de energías de rayos X, potencial Z y coordenadas cromáticas CIELab.

Mediante un ensayo sencillo los nanopigmentos obtenidos serán además testeados junto a una fritada comercial en un proceso de esmaltado para comprobar la idoneidad de los mismos.

Por otra parte, el creciente interés de las nanopartículas no solo es debido a su tamaño, sino que, con la disminución de tamaño, el nanomaterial puede modificar sus propiedades respecto al mismo material con tamaño micrométrico y presentar propiedades nuevas como magnetismo o actividad catalítica.

Teniendo en cuenta esto último y ya que es bien conocida la actividad fotocatalítica de diferentes materiales basados en  $\text{TiO}_2$  en forma de nanoestructuras y/o disoluciones sólidas con iones, se estudiará la actividad fotocatalítica de nanopartículas de anatasa dopada con Sb y Cr, en la degradación de un contaminante orgánico modelo, el naranja de metilo.

# **CAPÍTULO 1.**

## **Introducción general**



## 1.1. Nanomateriales y nanopartículas

### *Nanomateriales*

¿Qué se entiende por nanomaterial? En 2011 la Unión Europea adoptó una recomendación para su definición de forma genérica “Por nanomaterial se entiende un material natural, secundario o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50% o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm”.<sup>1</sup>

Estos nanomateriales incluyen nano-objetos tales como nanopartículas, nanofibras (varillas, tubos) y nanoplacas, figura 1.1, además de combinaciones de las mismas.<sup>2</sup>

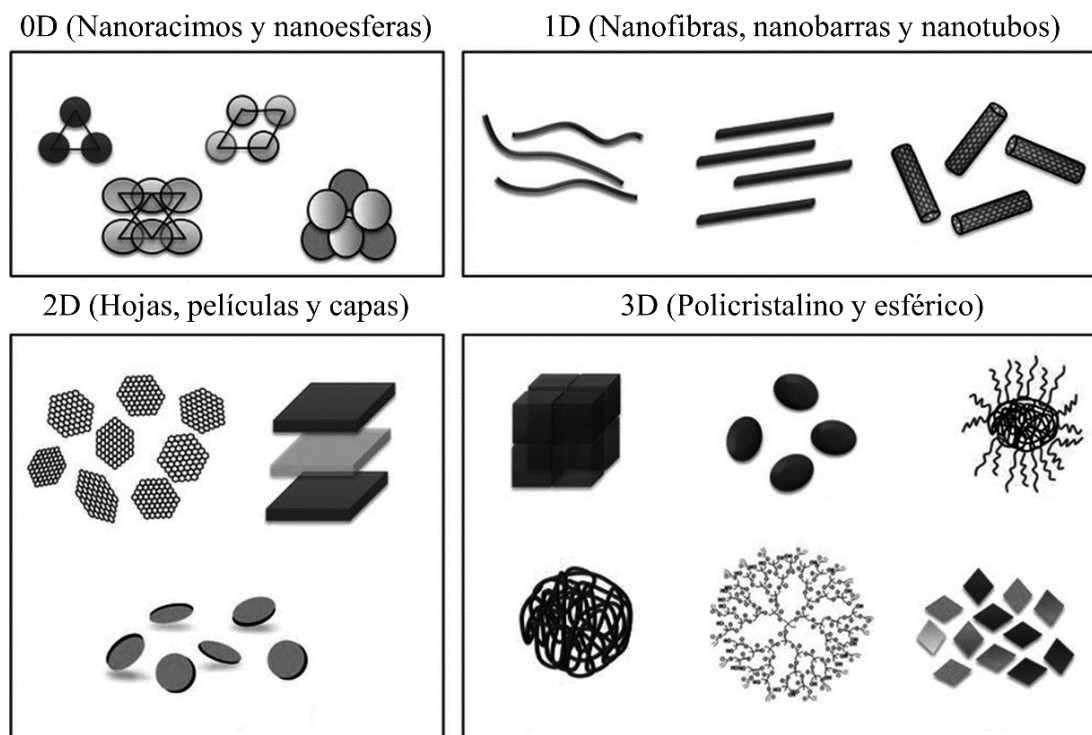


Figura 1.1. Diferentes tipos de nanomateriales clasificados por dimensiones.<sup>3</sup>

Desde el siglo XX la repercusión de los nanomateriales ha ido en aumento, aunque su uso no es algo nuevo ya que se remonta a distintos periodos de la historia que abarcan desde la medicina china tradicional o los Mayas hasta la Edad Media, pero es en el siglo XX donde se empiezan a poder controlar, diseñar y caracterizar las propiedades de los nanomateriales.<sup>4</sup>

Su interés no solo recae en la disminución de su tamaño respecto al mismo material a escala micrométrica sino que además, con la disminución de tamaño, el nanomaterial puede modificar sus propiedades respecto al material micrométrico, estas propiedades en el caso del oro por ejemplo conllevan un descenso del punto de fusión, presentación de actividad catalítica o magnetismo entre otras.<sup>5</sup>

Debido a todo esto y a nuevas necesidades tecnológicas como la miniaturización; la obtención, estudio y uso de nanomateriales se ha extendido a campos tan diversos como la biomedicina,<sup>6-8</sup> catálisis,<sup>2,9</sup> electrónica,<sup>10,11</sup> energía,<sup>12,13</sup> contaminación medioambiental<sup>14,15</sup> o pigmentos<sup>16-17</sup> entre muchos otros.

En la actualidad es cada vez más habitual el paso de estos nanomateriales desde la etapa de investigación en el laboratorio a la de fabricación de productos comerciales como componentes electrónicos o cremas solares, surgiendo la necesidad de estudios de toxicidad, seguridad o efectos en la salud a largo plazo de estos nanomateriales.<sup>18,19</sup>

### *Nanopartículas*

Las nanopartículas de forma habitual son definidas como partículas dispersas con un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm,<sup>20</sup> a diferencia de los nanomateriales, el tamaño de cualquier dimensión externa está limitado a 100 nm.

Pueden ser clasificadas por diversos criterios:<sup>21</sup>

- Según el origen si son naturales (erupciones volcánicas, polvo del desierto y cósmico) o antropogénicas.
- Por el tamaño: de 1 a 10 nm, de 10 a 100 nm y >100 nm.
- Por la composición química: sustancias inorgánicas, orgánicas (figura 1.2) o reino vivo.



Figura 1.2. Representación esquemática de algunos tipos de nanopartículas inorgánicas y orgánicas.<sup>22</sup>

Los campos de uso habituales de las nanopartículas son los mismos que en los nanomateriales, es decir, en biomedicina, materiales, medioambiente, catálisis, energía o electrónica.<sup>9, 23-27</sup>

## 1.2. Estructuras ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>

Ya que los materiales nanoparticulados que se van a preparar presentan estructuras de óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) y óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es importante una breve explicación de sus características y usos:

### *Estructura ZrO<sub>2</sub>*

El óxido de circonio, ZrO<sub>2</sub> existe en tres formas polimórficas: monoclinica, tetragonal y cúbica, siendo la ZrO<sub>2</sub> monoclinica la fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente, figura 1.3. La fase cúbica (grupo espacial 225, Fm-3m) tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras -fcc) es estable a temperaturas desde 2370 °C y hasta la fusión (2680 °C). La fase tetragonal (grupo espacial 137, P4<sub>2</sub>/nmc) es estable a temperaturas entre 1150 °C y 2370 °C y tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc). En la literatura es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con sus ejes aproximadamente paralelos a los de la fase cúbica. Esto se logra mediante una rotación de 45° de los ejes a y b y tiene como objetivo facilitar la comparación directa de la fase tetragonal con la fase cúbica y monoclinica durante el análisis de las transformaciones de fase. Finalmente la fase monoclinica (grupo espacial 14, P2<sub>1</sub>/c) es estable a temperaturas por debajo de 850 °C.<sup>28</sup>

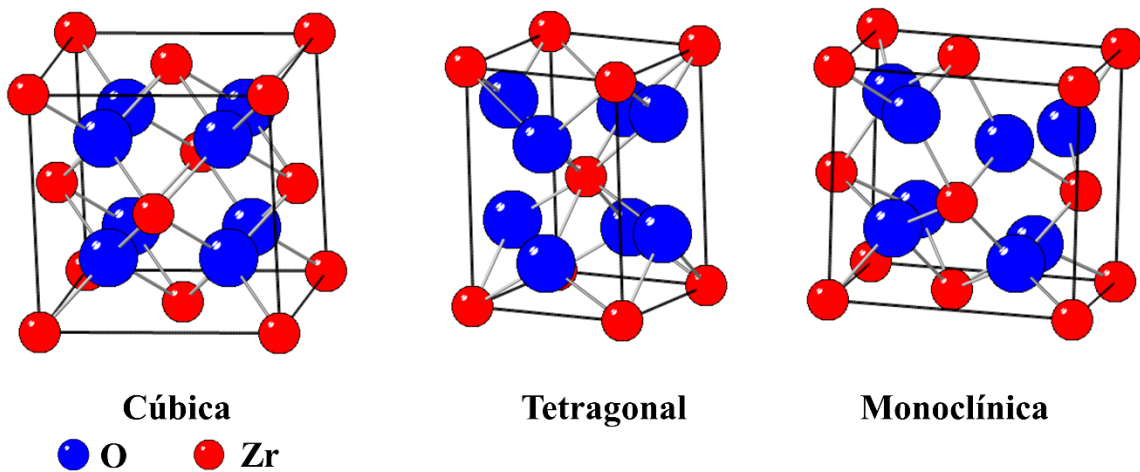


Figura 1.3. Estructura cristalina de zircona pura.

La fase monoclinica se emplea para obtener recubrimientos abrasivos, aditivos, pigmentos inorgánicos y componentes electrónicos. La fase



tetragonal se emplea a alta temperatura en el manejo de metales fundidos, así como para fabricar troqueles de extrusión por su elevada dureza y resistencia al desgaste. Además, como es un compuesto biocompatible se usa en la fabricación de prótesis de cadera, rodilla y piezas dentales. Por la excelente conductividad iónica la fase cúbica se puede utilizar como sensor de oxígeno, capturador de gases en cámaras de vacío, cristales electrocrómicos y electrodos para celdas de combustible.<sup>29</sup>

### *Estructura TiO<sub>2</sub>*

El dióxido de titanio (titania) se presenta en tres variedades alotrópicas: rutilo, anatasa y brookita. La más estudiada es el rutilo, por la variedad de propiedades y aplicaciones que permite desarrollar su estructura. El rutilo (grupo espacial 136, P4<sub>2</sub>/mnm) y la anatasa (grupo espacial 141, I4<sub>1</sub>/amd) son ambos tetragonales, mientras que la brookita (grupo espacial 61, Pbca) es ortorrómbica, figura 1.4, en todos los casos el ión Ti<sup>4+</sup> se encuentra en coordinación octaédrica con seis átomos de oxígeno.<sup>30</sup>

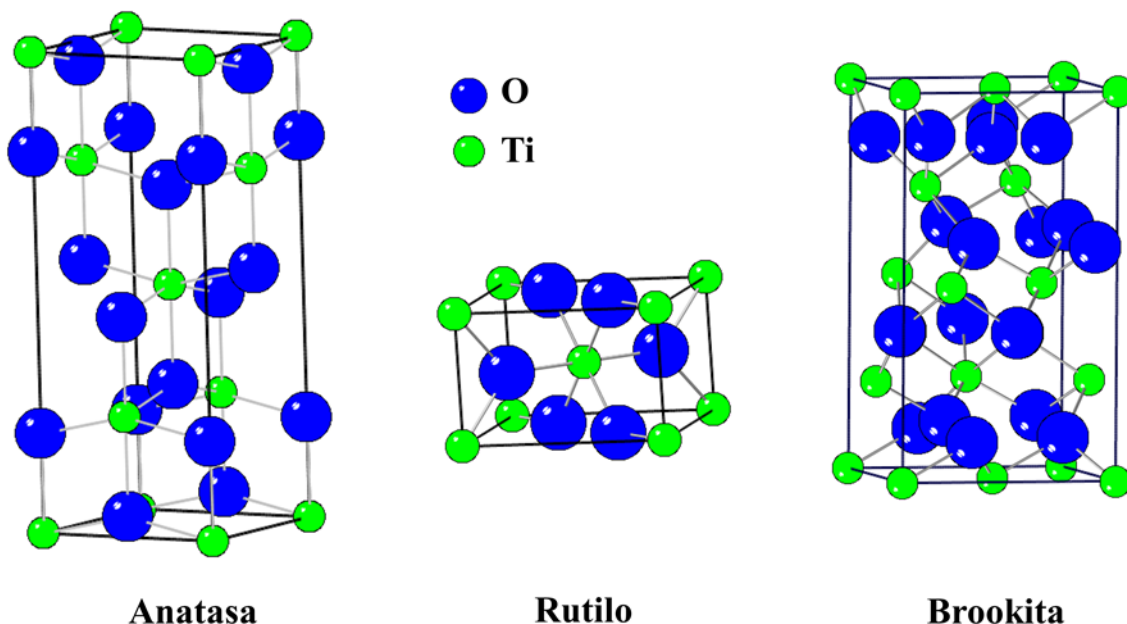


Figura 1.4. Estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>

Las estructuras cristalinas anatasa y rutilo, pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , figura 1.5. Las dos estructuras cristalinas difieren por la configuración de ensamblaje de la cadena de octaedros, y por la distorsión de cada octaedro. El octaedro del rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que el octaedro en la anatasa es significativamente más distorsionado, por lo tanto su simetría es menor que la ortorrómbica. En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (2 compartiendo pares de oxígeno en las aristas y 8 compartiendo átomos de oxígeno en los vértices), mientras en la estructura de anatasa cada octaedro está en contacto con 8 vecinos (4 compartiendo aristas y 4 compartiendo vértices). Estas diferencias en la estructura de la red producen diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre las dos formas del  $\text{TiO}_2$ .<sup>31</sup>

La brookita tiene una estructura más compleja, es de menor simetría debido a que su orden de corto alcance es menos regular. En la brookita ninguna de las seis longitudes de enlace Ti-O vecinas es idéntica. La estructura de la brookita es una cadena de octaedros de  $\text{TiO}_6$  distorsionados que comparten aristas paralelas al eje c de la red ortorrómbica, donde cada octaedro comparte 3 aristas, figura 1.5.<sup>32</sup>

En las últimas décadas, el  $\text{TiO}_2$  ha sido estudiado de forma extensa, debido a sus interesantes propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas y electroquímicas. Basándose en estas propiedades, son posibles una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. El  $\text{TiO}_2$  es ampliamente usado en catálisis, electrocromado, cosméticos, sensores y como pigmentante en pinturas y polímeros.<sup>33</sup>

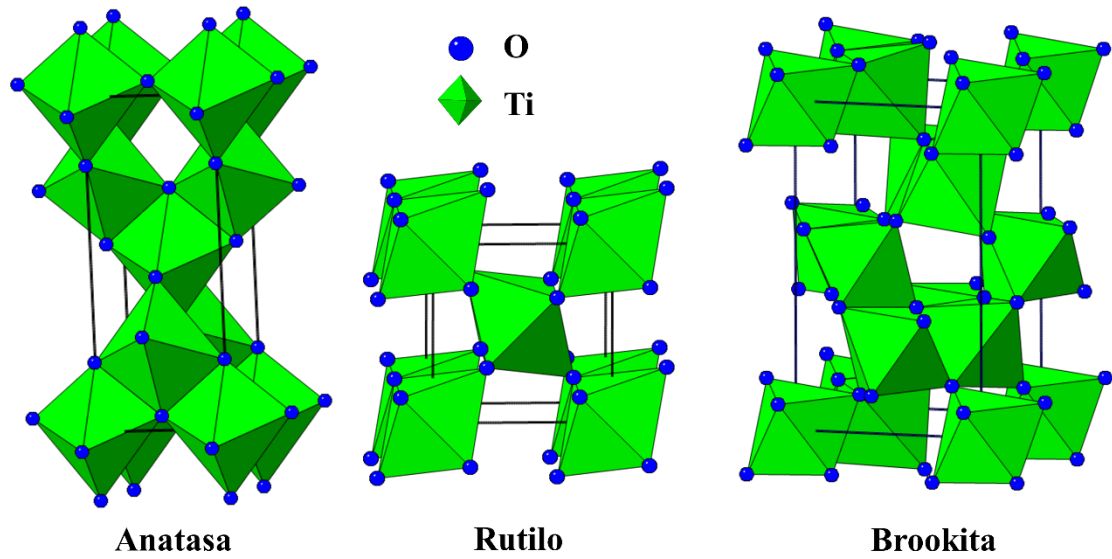


Figura 1.5. Estructura cristalina en representación poliédrica del  $\text{TiO}_2$

### 1.3. La luz y el color

#### *La luz*

Tal como demostró Maxwell, la luz está compuesta por un mosaico de radiación electromagnética que contiene las ondas radiofónicas, la luz visible y los rayos X. Dentro de este espectro electromagnético la luz visible ocupa una pequeña porción tal como se muestra en la figura 1.6. La luz emitida por el sol cae dentro de la región visible y se extiende más allá del rojo (infrarrojo) y en el ultravioleta (UV) con una intensidad máxima en el amarillo.

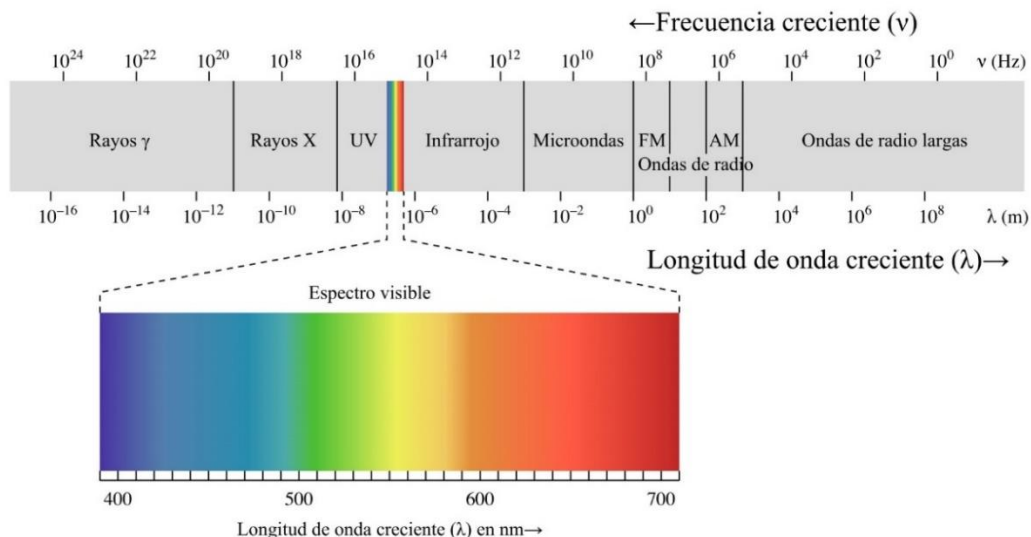


Figura 1.6. Espectro electromagnético, cortesía: Wikimedia Commons, autor Philip Ronan.

Cuando consideramos la luz como una onda electromagnética, la firma espectral de un color puede identificarse a través de su longitud de onda. Nosotros percibimos las ondas a través del color, el violeta posee la longitud de onda más corta y el rojo la más larga. La luz visible (400-700 nm) es el rango de longitudes de onda dentro del espectro electromagnético al que el ojo responde. Aunque las radiaciones de longitudes de onda más largas o más cortas están presentes, el ojo humano no es capaz de detectarlas.<sup>34</sup>

### *El color*

La experiencia del color puede ser catalogada desde la perspectiva de la psicología como una sensación, esto es, que en la naturaleza no existe ninguna materia u onda que sea color por sí misma, aunque nuestro cerebro genere la sensación del color cuando la retina del ojo es estimulada por la energía radiante o lumínica. Como sensación experimentada por los seres humanos y algunos animales, la percepción del color es un proceso neurofisiológico muy complejo. El fenómeno de la visión involucra la interacción casi simultánea de los ojos y el cerebro a través de una red de neuronas, receptores y otras células especializadas.<sup>34</sup>

En los ojos de la mayoría de los vertebrados existen dos tipos de células fotorreceptoras: los bastoncillos y los conos. Los bastoncillos son células cilíndricas y los conos son células cónicas, de menor tamaño. Los bastoncillos median la visión en luz tenue, formando imágenes en blanco y negro (visión escotópica), y son tan sensibles que pierden la capacidad de transmitir señales en condiciones de luz diurna. Los conos, por su parte, operan eficientemente a niveles luminosos elevados y permiten la percepción del color (visión fotópica).<sup>35</sup> Hay tres tipos de conos que responden a longitudes de onda diferentes. Estas longitudes corresponden a las de los colores rojos, verdes y azules, los cuales son conocidos como primarios. Con la combinación de los mismos podemos percibir toda la gama de colores. La luz se percibe como blanca por los seres humanos cuando las células son estimuladas simultáneamente por igual cantidad de rojo, verde y azul. Un gran número, pero no todos los colores, pueden obtenerse mezclando los tres colores primarios.<sup>34</sup>

### *Explicación del color*

El color de los cuerpos no es una propiedad intrínseca de ellos, sino que va ligado a la naturaleza de la luz que reciben. Decimos que un objeto tiene un color cuando refleja o transmite (con preferencia) las radiaciones correspondientes de un color determinado. Por ejemplo, un cuerpo es rojo por reflexión o transparencia cuando absorbe en casi su totalidad todas las radiaciones menos las rojas, las cuales refleja o se deja atravesar por ellas.<sup>34</sup>

Se requieren cuatro teorías físicas distintas (formalismos) para poder explicar los procesos mediante los que constituyentes intrínsecos, impurezas, defectos y estructuras específicas producen el efecto visual que denominamos color. Estos cuatro formalismos son necesarios ya que cada uno proporciona ideas en situaciones específicas que no se obtienen de las otras teorías. Las

causas del color son muy diversas, pero todas ellas tienen el mismo origen, la existencia de electrones en la materia.<sup>36</sup>

Estos formalismos son: campo cristalino, orbital molecular, teoría de bandas y efectos ópticos físicos. El que mejor explica la coloración de los pigmentos cerámicos es el formalismo de campo cristalino, aunque no es el único.

La teoría del campo cristalino explica bien el color principalmente en cristales iónicos que contienen átomos con electrones desapareados, siendo dicho color originado por elementos con capas d parcialmente llenas, tales como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, o por elementos con capas f parcialmente llenas, como los lantánidos y actínidos. En el caso en el que el elemento no tenga electrones desapareados, al tener las capas electrónicas completamente llenas o vacías, como es el caso del  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  o  $\text{Cu}^+$ , este tipo de color no se produce.

El corindón puro,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es incoloro, cuando se dopa con  $\text{Cr}^{3+}$  alrededor de 1% (que sustituye al  $\text{Al}^{3+}$ ) se le conoce como rubí y presenta una coloración roja. Ya que la configuración electrónica del  $\text{Cr}^{3+}$  es  $d^3$ , se puede producir una interacción entre los tres electrones desapareados con luz visible para producir absorción y por tanto color. Debido a la cuantización de la energía, un sistema tal como el  $\text{Cr}^{3+}$ , puede existir solo en un número limitado de estados, los denominados "niveles de energía", mostrados en el diagrama en la figura 1.7, estableciendo su contenido de energía respecto al "nivel fundamental", es decir, el estado del ión cuando no interacciona con ningún tipo de radiación y, por tanto, está en su estado energético más bajo.<sup>36</sup>

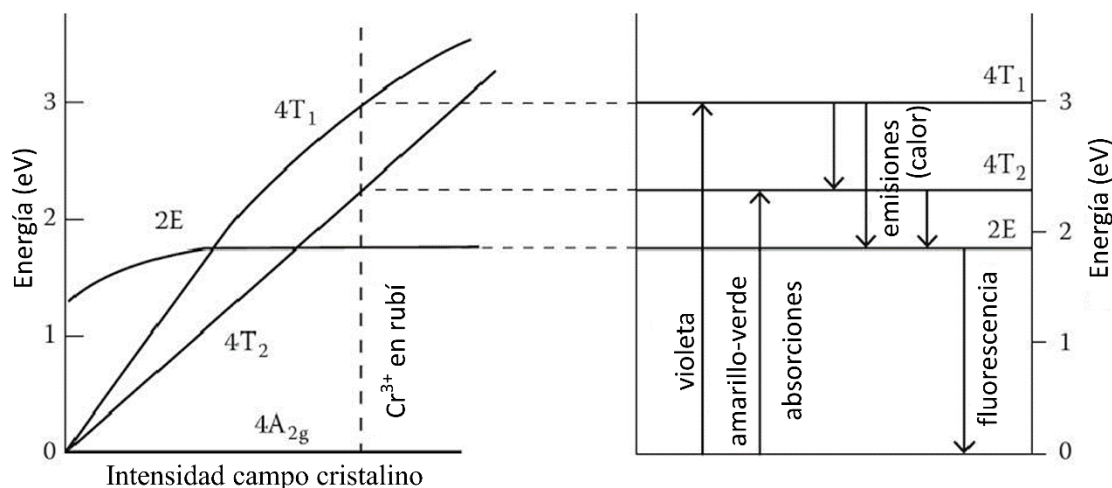


Figura 1.7. Diagrama de niveles de energía del ión  $\text{Cr}^{3+}$  en un campo octaédrico (en el rubí).<sup>37</sup>

En el caso del rubí la excitación (mediante absorción de luz) puede en este caso dar lugar a un cambio desde el estado fundamental  $4A_{2g}$  a los estados  $4T_{2g}$  y  $4T_{1g}$  con probabilidad alta, estos estados están producidos por el campo cristalino inducido en el ion  $\text{Cr}^{3+}$  por el efecto de los seis oxígenos ligandos, causando el desdoblamiento de los cinco orbitales d. Estos cambios de estado producen absorciones en el verde y violeta, que son las responsables del color rojo del rubí pero además como el cambio de  $4A_{2g}$  a  $2E_g$  está relativamente prohibido, la desexcitación no puede pasar desde  $4T_{2g}$  o  $4T_{1g}$  a  $4A_{2g}$ , ya que debe pasar a través de  $2E_g$  con la emisión de energía correspondiente a radiación infrarroja, y después puede producirse la emisión de luz, la denominada fluorescencia roja del rubí, al pasar desde el nivel  $2E_g$  al estado fundamental  $4A_{2g}$  lo que se añade a la coloración roja producida por las absorciones y aumenta su aspecto brillante.<sup>38</sup>

Por otra parte, el formalismo del orbital molecular se aplica a diferentes tipos de situaciones en las que los electrones involucrados no están simplemente localizados sobre átomos o iones como en el caso del formalismo

del campo cristalino, sino que deben considerarse presentes en orbitales multicéntricos. Los resultados varían en función de si están incluidos centros metal-metal, metal-no metal o no metal-no metal. En los dos últimos casos el tipo de enlace que generalmente predomina es el covalente. El resultado de un tratamiento mediante el orbital molecular es similar al del tratamiento del campo cristalino, en ambos casos el resultado es un conjunto de niveles de energía y de probabilidades de transiciones asociadas. En el zafiro azul, que es una variedad de corindón con impurezas de Fe y Ti, cada una de las impurezas puede existir en dos estados de oxidación y por tanto en dos combinaciones: a)  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ ; y b)  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$ . Mediante absorción de luz puede provocarse la transferencia de un único electrón del Fe al Ti y que vuelva de nuevo a la situación inicial. Ya que el estado b) tiene una energía mayor que el a), la transición de a) a b) supone la absorción de energía, produciendo una banda de absorción intensa y ancha en la zona roja del espectro y resultando un color azul intenso.<sup>36</sup>

### *Medición del color*

El color se puede medir de forma objetiva utilizando espectrofotómetros y colorímetros mediante espacios de color, que pueden ser descritos como métodos para expresar el color de un objeto usando algún tipo de anotación, como pueden ser los números. La Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), una organización sin fines de lucro que es considerada como la autoridad en la ciencia de la luz y el color, ha definido espacios de color, incluyendo CIE XYZ, CIE  $L^*C^*h$ , y CIE  $L^*a^*b^*$ , para comunicar y expresar el color objetivamente. El espacio de color  $L^*a^*b^*$ , también referido como CIELAB (figura 1.8), es actualmente uno de los espacios de color más populares y uniformes usado para evaluar el color de un objeto. Este espacio



de color es ampliamente usado porque correlaciona los valores numéricos de color consistentemente con la percepción visual humana.

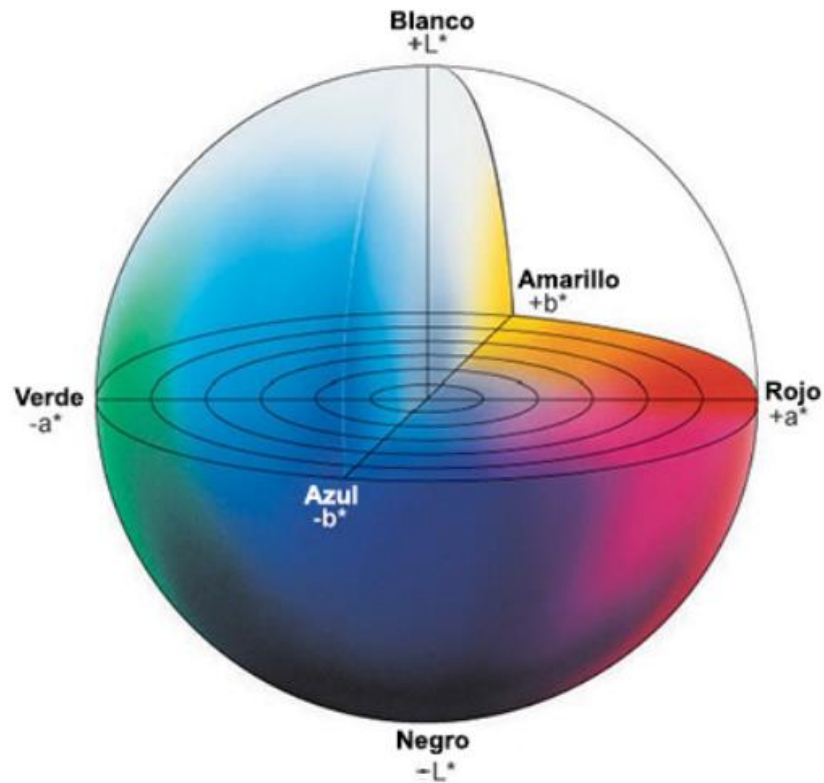


Figura 1.8. Espacio de color CIELAB.<sup>39</sup>

Cuando se clasifican los colores, se los puede expresar en términos de matiz (color), luminosidad (brillo) y saturación (vividez). Al crear escalas para éstos atributos, podemos expresar en forma precisa el color. El espacio de color  $L^*a^*b^*$  fue modelado en base a una teoría de color oponente que establece que dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo o amarillo y azul al mismo tiempo.  $L^*$  indica la luminosidad,  $a^*$  y  $b^*$  son las coordenadas cromáticas.  $a^*$  = coordenadas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde) y  $b^*$  = coordenadas amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul).<sup>39</sup>

## 1.4. Pigmentos y nanopigmentos cerámicos

¿Qué es un pigmento cerámico?

Según Monrós y col. “Un *pigmento* cerámico es una sustancia inorgánica que, mezclada en proporciones entre el 1-5% en peso con matrices vítreas o de pasta porcelánica, genera la coloración uniforme de las mismas”.<sup>40</sup> En general un pigmento cerámico debe colorear cualquier componente cerámico.

Además, el pigmento cerámico debe reunir los siguientes requerimientos básicos:<sup>40</sup>

- Termoestable:

Es decir, que tenga una estructura cristalina estable a elevadas temperaturas. Distinguiendo a su vez entre pigmentos de baja y alta temperatura, con distintos usos dentro de la industria cerámica.

- Insoluble en la matriz vítrea y no modificar sus propiedades:

El pigmento debe mantener su entidad estructural en la cocción produciendo la coloración homogénea en la matriz, aunque sin modificar las características físicas de la matriz, como su resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos, así como a ácidos y bases.

¿Cómo se clasifican los pigmentos cerámicos?

Hay varios sistemas de clasificación para los pigmentos cerámicos, por ejemplo basándose en el color que estos materiales rinden (pigmentos negros, coloreados y blancos), el problema es que desde el punto de vista químico o estructural no parece adecuada esta clasificación, por ello otra clasificación, que es de las más ampliamente utilizadas, es la de la Asociación de Productores de Pigmentos de Color (CPMA) de Norteamérica. En esta clasificación que

tiene un criterio químico-estructural existen 14 familias estructurales de pigmentos y más de 50 subcategorías que cubren la mayoría de pigmentos de óxidos metálicos mixtos que se fabrican hoy en día, tabla 1. No obstante, esta clasificación no cubre todo el intervalo de posibles pigmentos, por ejemplo, los compuestos no oxídicos como pigmentos basados en Cd (sistema CdS - CdSe) no están incluidos.<sup>41</sup>

Tabla 1. Clasificación de los pigmentos de óxidos metálicos mixtos según la CPMA

Familia	Número compuestos	Ejemplos	Color
I. Baddeleyita	1	Zr-V	amarillo
II. Borato	1	Co-Mg	rojo-azul
III. Corindón-Hematita	4	Cr-Al	rosa
IV. Granate	1	Ca-Cr-Si	verde
V. Olivino	2	Co-Si	azul
VI. Periclasa	1	Co-Ni	gris
VII. Fenacita-Willemita	1	Co-Zn-Si	azul
VIII. Fosfato	2	Co-Ni	gris amarillo
IX. Priderita	1	Ni-Ba-Ti	claro
X. Pirocloro	1	Pb-Sb	amarillo
XI. Rutilo-Casiterita	12	Ni-Sb-Ti	amarillo
XII. Esfena	1	Cr-Sn-Si	rosa
XIII. Espinela	20	Co-Al	azul
XIV. Circón	3	Zr-Si-V	azul

Desde el punto de vista estructural un pigmento cerámico está compuesto por una red cristalina huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad. Los sistemas

cromóforos pueden ser simples o compuestos. Los simples, son los iones de los elementos de transición que introducidos como óxidos en la composición del vidrio o un esmalte pueden colorearlo. Los sistemas compuestos, en cambio, presentan estos iones colorantes integrados en una estructura cristalina como granate, espinela, circón o piroxeno que los protege de la matriz y así permite mantener sus propiedades pigmentantes.

Un *nanopigmento* es un compuesto sólido, cuya distribución de tamaño de partículas está en el rango nanométrico (1-100 nm), es sustancialmente insoluble en la matriz en la cual se dispersa y es usado debido a sus propiedades colorantes o decorativas.<sup>42</sup> Para su preparación diferentes métodos de síntesis pueden ser empleados obteniendo diferentes resultados finales. Los procedimientos físicos incluyen la elaboración de nanopartículas a partir de una fase vapor que es obtenida de un material inicial y que posteriormente es enfriado por colisión con un gas neutro, algunos de éstos son la evaporación/condensación, ablación láser o pirólisis en spray, los cuales utilizan en general grandes y sofisticados equipos e instalaciones, por lo tanto muy costosos.<sup>43</sup> Entre los métodos más habituales de los denominados “química suave” están el solvotermal, sonoquímico, poliol, precipitación usando amoníaco, hidrotermal, sol-gel y micelas reversas.<sup>44,45</sup>

¿Por qué el uso de nanopigmentos?

En la industria cerámica cada vez está más extendido el uso de la impresión por inyección de gota a demanda (DOD-IJP), figura 1.9, en la decoración de azulejos cerámicos. El método es rápido y de amplia difusión debido a las ventajas que presenta la tecnología digital, entre las que destacan: posibilidad de decoración sin contacto, uso racional de la tinta, oportunidad de impresión en superficies con textura, obtención de imágenes de alta calidad, mayor control sobre la línea de producción y ahorro de espacio y costes. Como dato de interés de las 2904 impresoras contabilizadas en todo el mundo a

principios de 2014 en España ya habían más de 300 en uso, lo cual da una idea de la importancia de este método de trabajo.

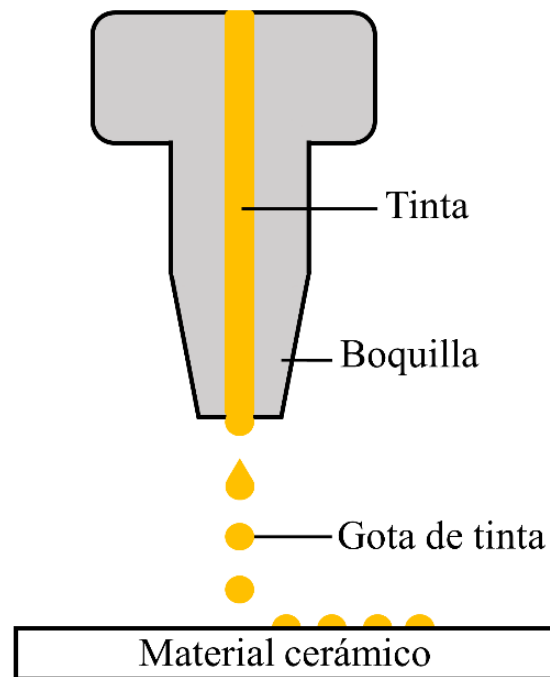


Figura 1.9. Esquema funcionamiento sistema DOD-IJP.

La tinta utilizada en el sistema de impresión contiene el pigmento cerámico como colorante junto con transportadores y aditivos para mejorar su rendimiento y estabilidad en el tiempo. Para poder utilizar la tinta en DOD-IJP es crucial el uso de partículas que tengan menos de  $1\ \mu\text{m}$  de diámetro para prevenir la obstrucción de los cabezales de inyección.<sup>46</sup> Dado que los pigmentos micrométricos ( $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ ) son demasiado grandes, una solución es reducir su tamaño moliéndolos mediante el uso de molino de bolas de alta energía, aunque generalmente no se obtiene un producto homogéneo en tamaño y forma, otra posible solución es el uso de nanopigmentos, que pueden ser utilizados directamente, obteniendo productos con el tamaño idóneo

(además de una morfología bien definida) evitando así dicha obstrucción y los inconvenientes que esto supone.

Los colores de las tintas utilizadas por la DOD-IJP con la tecnología cuatricromía son el cian, magenta, amarillo y negro (CMYK)<sup>47</sup> y con su combinación en distintas proporciones dan lugar a la obtención de otros colores. En la decoración digital el amarillo es muy utilizado en tricromía o cuatricromía aunque es difícil obtener amarillos satisfactorios,<sup>48</sup> tal y como describen Moghimi Nejad y col.<sup>49</sup> donde encuentran dificultades para obtener naranjas y amarillos debido, según los autores, a la inestabilidad del pigmento amarillo utilizado. Así que aún queda trabajo en este campo para la obtención óptima de toda la paleta de colores mediante cuatricromía y por tanto es interesante la obtención y uso de los mismos de forma directa.

Los pigmentos amarillos más efectivos usados actualmente en la industria cerámica básicamente son el circón dopado con praseodimio  $(Zr,Pr)SiO_4$ , la circonita dopada con vanadio  $V-ZrO_2$ , la casiterita  $V-SnO_2$  y el rutilo dopado con níquel y antimonio  $(Ni,Sb,Ti)O_2$  que sustituye a los clásicos (y mucho más tóxicos) sulfuro de cadmio  $CdS$  y pirocloro amarillo de antimoniato de plomo  $Pb_2Sb_2O_7$ .<sup>50</sup> También es conocido el rutilo dopado con cromo y antimonio  $(Cr,Sb-Ti)O_2$  aunque unos autores lo describen como pigmento amarillo<sup>47,51</sup> y otros como naranja.<sup>52,53</sup>

Los pigmentos naranjas se obtienen básicamente de la perovskita dopada con vanadio  $(V-CaTiO_3)$ ,<sup>54</sup> karroita dopada con níquel  $(Ni-MgTi_2O_5)$ ,<sup>50</sup> karroita dopada con cromo  $(Cr-MgTi_2O_5)$ ,<sup>55</sup> rutilo dopado con cromo y antimonio  $(Cr,Sb-Ti)O_2$ <sup>54,55</sup> y del sistema  $CdSe-CdS$ .<sup>41</sup>

En la presente tesis se van a estudiar los sistemas  $V-ZrO_2$  y  $(Cr,Sb-Ti)O_2$ , dopando por tanto el  $ZrO_2$  con vanadio y el  $TiO_2$  con cromo y antimonio.

## 1.5. Fotocatálisis

La catálisis es uno de los fenómenos más importantes tanto en la naturaleza como en la química. Una definición aceptada es que un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que un sistema químico llega al equilibrio, sin ser consumida en el proceso. Por tanto la catálisis es el fenómeno de la acción del catalizador. De acuerdo con la Unión Internacional para la Química Pura y Aplicada (IUPAC) la fotocatalisis se define como “cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de luz ultravioleta, visible o radiación infrarroja en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe la luz y está implicado en la transformación química de los componentes de la reacción”.<sup>56</sup>

La *fotocatálisis* se basa en la excitación de un material semiconductor con irradiación de energía luminosa al menos igual o mayor a la separación entre bandas del material, figura 1.10.

Un electrón de la banda de valencia (BV) llena de electrones es excitado por irradiación de la luz a la banda de conducción (BC) y deja atrás un hueco positivo ( $h^+$ ) en la BV, a la diferencia de energía entre la parte superior de la BV y la parte inferior de la BC se le nombra banda prohibida. Estos electrones y huecos ( $e^-$  y  $h^+$ ) son los principales responsables de la generación de especies activas que degradan las moléculas diana. Estos portadores de carga  $e^-$  y  $h^+$  impulsan la reducción y oxidación respectivamente y migran hacia la superficie del fotocatalizador y pueden iniciar las reacciones secundarias con los componentes adsorbidos en la superficie del semiconductor sólido. El  $e^-$  fotoexcitado en la BC transforma el oxígeno a radicales superóxido e hidroperóxido mientras que los  $h^+$  en la BV puede oxidar el agua adsorbida o iones hidroxilo a radicales hidroxilo. Estas especies reactivas (radicales

superóxido o radicales hidropéroxido y radicales hidroxilo) pueden estar implicadas en la degradación de compuestos adsorbidos en la superficie.<sup>57</sup>

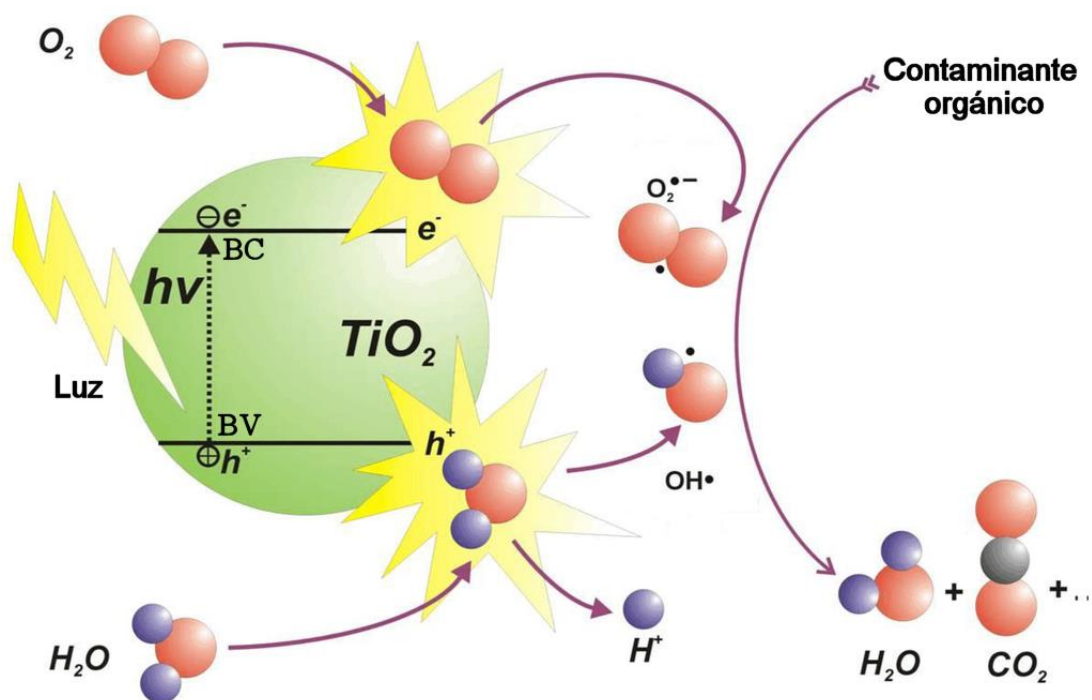


Figura 1.10. Esquema del proceso de fotocatalisis.<sup>58</sup>

Con la finalidad de solventar los serios problemas medioambientales y energéticos, el desarrollo de fotocatalizadores heterogéneos muy activos ha sido un campo de investigación con mucha actividad en los recientes años. Muchas investigaciones se centran en el uso de fotocatalizadores basados en semiconductores para la degradación de contaminantes y la descomposición de agua con luz visible y ultravioleta. Desde que Fujishima descubriera la disociación fotocatalítica del agua utilizando electrodos de  $\text{TiO}_2$ , este se ha convertido en un fotocatalizador muy atractivo por sus múltiples ventajas como estabilidad estructural, abundancia, no toxicidad, respetuosidad medioambiental, fuerte poder oxidante y económico.<sup>59</sup>



De los tres polimorfos del  $\text{TiO}_2$  la anatasa generalmente es la que presenta mayor actividad fotocatalítica, aunque esta actividad tiene una fuerte dependencia además de otros factores como el tamaño de cristalito, el área de superficie específica o la estructura de poros.<sup>60</sup>

El  $\text{TiO}_2$  no obstante tiene ciertas limitaciones: tan solo puede absorber luz UV ( $\lambda < 390$  nm) debido a su amplia separación de bandas (3.0-3.2 eV), permitiendo la absorción en solo una pequeña región del espectro solar y la recombinación de los portadores de carga fotoexcitados limita también la efectividad del  $\text{TiO}_2$ . Un método muy utilizado para evitar esta recombinación y disminuir la separación entre bandas es dopar el  $\text{TiO}_2$  con metales, no metales o una combinación de los dos.<sup>61</sup>

El dopado en general no solo cambia el mecanismo y la cinética bajo irradiación UV, sino que además introduce actividad en el visible con lo que se mejora mucho el aprovechamiento de la luz solar (en torno a un 50% de la luz solar es visible)<sup>60</sup> aumentando por tanto notablemente su eficacia y rendimiento en el uso in situ en entornos fuera del laboratorio donde habitualmente solo se dispone de luz solar natural.

Teniendo en cuenta las características mencionadas del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador y con los ensayos previos realizados, los estudios de fotocatalisis se realizaron con las muestras de  $\text{TiO}_2$  con fase cristalina anatasa.

## **1.6. Métodos de preparación de las nanopartículas**

De entre los métodos habituales de preparación de nanopartículas de los denominados de “Química suave” (solvotermal, sonoquímico, poliol, precipitación usando amoníaco, hidrotermal, sol-gel y micelas reversas) en la

presente tesis han sido utilizados el del poliol e hidrotermal debido al potencial que tienen en la obtención de nanopartículas, explicándose brevemente a continuación el fundamento de cada método, así como un breve diagrama de flujo de su aplicación.

### *Poliol*

El fundamento de este método es el calentamiento (habitualmente entre 180 y 240 °C) de unos precursores en un alcohol multivalente con elevado punto de ebullición, como el etilenglicol o el trietilenglicol, obteniendo un sólido nanoparticulado y no agregado debido a que el poliol actúa como estabilizante, limitando el tamaño de crecimiento de partícula y dificultando la aglomeración.<sup>62</sup>

Feldmann fue uno de los primeros en aplicar este método para la obtención de nanopigmentos<sup>62-64</sup> así como distintas nanopartículas.<sup>65-67</sup> Con este método se suelen obtener productos con cierto grado de cristalinidad debido a las altas temperaturas que se utilizan en la síntesis, aunque en otros casos es necesario un tratamiento térmico posterior. En la figura 1.11 se puede ver un diagrama de flujo con los pasos seguidos para la obtención de las nanopartículas tanto en el sistema Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> como en el V-ZrO<sub>2</sub>. Para ello se utiliza un matraz de fondo redondo en un sistema de reflujo.

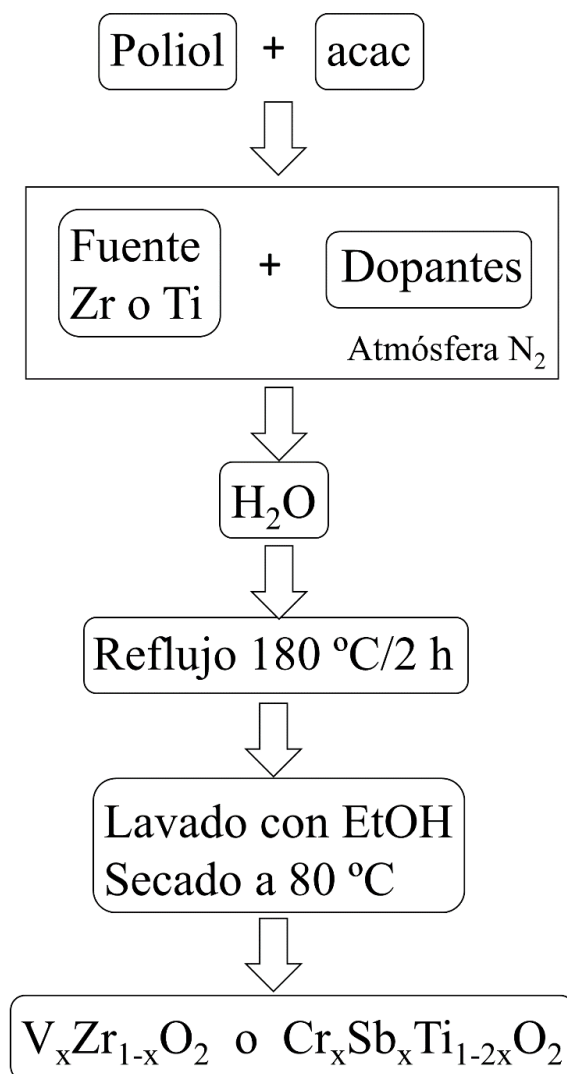


Figura 1.11. Diagrama de flujo de la síntesis mediante el método del polioli.

### *Hidrotermal*

En general la síntesis hidrotermal consiste en reacciones químicas llevadas a cabo en disoluciones acuosas bajo condiciones de alta temperatura ( $T > 25\text{ °C}$ ) y presión ( $P > 1\text{ atm}$ ) mediante el uso de reactores autoclave para cristalizar materiales directamente de la disolución. En un principio esta técnica fue utilizada para la simulación de las condiciones de formación de las rocas y minerales, aunque no tardó en extenderse su uso a la preparación de una gran variedad de materiales como zeolitas, complejos de coordinación,

haluros o óxidos metálicos mixtos.<sup>68,69</sup> El método de preparación utilizado es similar al utilizado por Sugimoto<sup>70</sup> tal y como se muestra en la figura 1.12, donde se muestra un diagrama de flujo con los pasos seguidos para la obtención de los productos. En este caso es usado un recipiente de teflón introducido en un reactor autoclave.

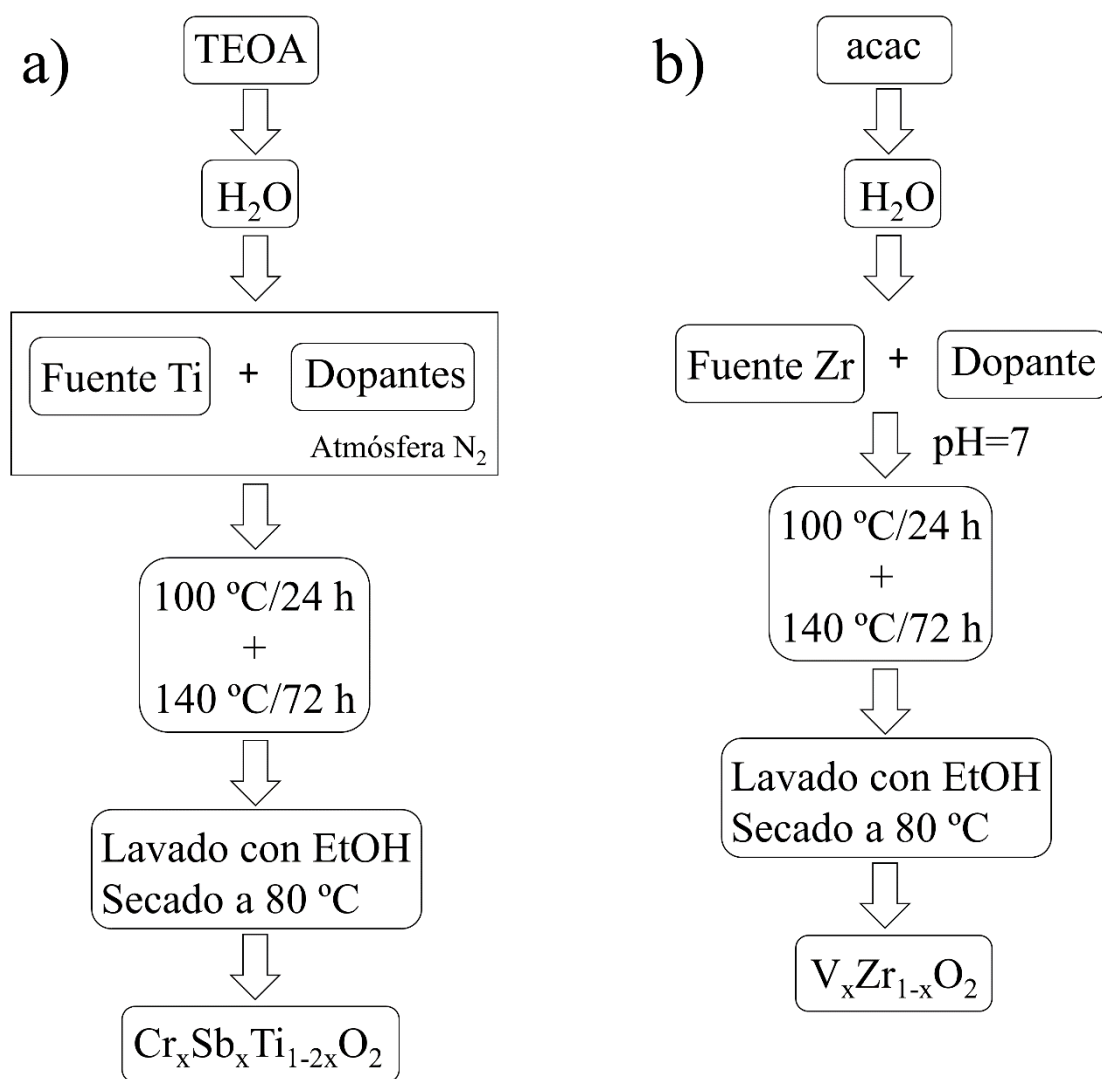


Figura 1.12. Diagrama de flujo de la síntesis mediante el método hidrotermal para la obtención de: a)  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  y b)  $\text{V}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

## 1.7. Técnicas de caracterización

A continuación se detallan en conjunto las técnicas, el equipamiento instrumental y las condiciones de trabajo utilizadas en la presente tesis, dentro de cada capítulo concreto se especificará qué técnica y equipo, en caso de que hayan varios, se han utilizado.

### *Análisis térmico*

El análisis térmico diferencial (ATD) y el termogravimétrico (TG) se realizó en un termoanalizador Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, utilizando alrededor de 10 mg de muestra bajo atmosfera de aire, una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y un intervalo de trabajo de 80 a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como muestra de referencia se utilizó  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### *Coordenadas cromáticas CIELab*

Los parámetros  $L^*a^*b^*$  de las muestras fueron medidos con un espectrofotómetro UV-Vis Jasco modelo V-670 y las pruebas de los pigmentos en fritas con un colorímetro Konica Minolta modelo CR-400.

En los dos casos fue seguido el método colorimétrico CIELab recomendado por CIE (Comisión Internacional de la Iluminación) donde en este sistema de color  $L^*$  es la luminosidad del color ( $L^*=0$  es negro y  $L^*=100$  es blanco),  $a^*$  es verde en ejes (-) y rojo en (+) y  $b^*$  es azul en ejes (-) y amarillo en ejes (+).

### *Difracción de rayos X de polvos*

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro Bruker modelo D8 Advance, utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre, con aberturas de 1 y 3 mm para las rejillas de divergencia y antidispersión

respectivamente, filtro de níquel y un detector Lynxeye lineal de rango  $3^\circ 2\theta$ . El intervalo  $2\theta$  registrado fue de  $5$  a  $80^\circ$  con una velocidad de  $0.02^\circ$  de paso y tiempo de recogida de cuentas por paso de  $0.2$  segundos.

Para el estudio cristalino mediante el método de Rietveld se utilizaron las mismas condiciones excepto el intervalo  $2\theta$  registrado que fue de  $5$  a  $120^\circ$  y el tiempo de recogida de cuentas por paso  $2$  segundos. El software utilizado para la determinación de los parámetros de celda unidad así como de otros parámetros de interés fue X'pert Highscore Plus, FullProf Suite y PowderX. El tamaño de cristalito fue obtenido con software X'pert Highscore Plus en unos casos y mediante la aplicación del método Scherrer en otros casos, usando siempre  $\text{LaB}_6$  como estándar.

### *Espectroscopia Infrarroja*

Los espectros de absorción de infrarrojos (IR) fueron registrados con un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo Avatar 320 mediante el método de la pastilla de KBr y con un espectrofotómetro FTIR Agilent modelo Cary 630 midiendo directamente la muestra.

En los dos casos el intervalo de trabajo fue de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### *Espectroscopia Raman*

Los espectros Raman de las muestras fueron obtenidos en unos casos mediante un espectrofotómetro Horiba modelo Yvon iHR320 utilizando un láser YAG a  $532\text{ nm}$  con una potencia máxima de  $60\text{ mW}$ . Se usó un microscopio con objetivo  $50\times$  para centrar el láser en la muestra y recoger la luz dispersada en el espectrómetro. la potencia del láser varió entre  $30\text{-}60\text{ mW}$ . La adquisición de los datos se realizó mediante el software LabSpec de Jobin Yvon.

En otros casos se utilizó un espectrofotómetro Horiba modelo XploRA utilizando un láser de 532, 638 o 785 nm. Se usó un microscopio con objetivo 100x para centrar el láser en la muestra y recoger la luz dispersada en el espectrómetro. La adquisición de los datos se realizó mediante el software LabSpec6 de Horiba Scientific.

En los dos casos las muestras se midieron en geometría de retrodispersión a temperatura ambiente y se analizaron más de 3 zonas de la muestra para obtener resultados representativos. El tiempo de exposición y el número de adquisiciones variaron entre 5-30 s y 3-10, respectivamente.

#### *Espectroscopia Ultravioleta-visible*

Para el seguimiento de la fotodegradación fue utilizado un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2400PC en el intervalo de 200-800 nm y utilizando cubetas de cuarzo de 10 mm.

#### *Espectroscopia Ultravioleta-visible de reflectancia difusa*

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrofotómetro Jasco modelo V-670 con un intervalo de trabajo de 200-2500 nm, una velocidad de escaneo de 400 nm/min y adquiriendo un registro cada nm.

Los valores de la banda prohibida fueron calculados de los espectros de reflectancia difusa utilizando la función de Kubelka-Munk  $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ , donde  $F(R)$  es equivalente al coeficiente de absorción. La energía de la banda prohibida fue calculada mediante extrapolación lineal del eje de abscisas de la representación  $[F(R) \cdot (h \cdot \nu)]^2$  frente a  $(h \cdot \nu)$ .

#### *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Para la determinación de la microestructura de las muestras fue utilizado un microscopio electrónico de barrido Hitachi Ltd. modelo S4800, que fue

utilizado también para el estudio mediante la espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (DEX) trabajando en ambos casos a 20 kV, la muestra fue preparada dispersándola en agua y depositándola directamente en el portamuestras de aluminio, una vez secado a temperatura ambiente, en el primer caso se metalizó durante 10 segundos con oro/paladio con un equipo Polaron Range modelo CA7625, mientras que para el análisis por DEX no se realizó ningún recubrimiento.

### *Microscopía electrónica de transmisión (MET)*

Para estudiar la morfología de las partículas fue utilizado un microscopio electrónico de transmisión Jeol Ltd. modelo 1010 utilizando un voltaje de aceleración de 100 kV.

Las muestras fueron preparadas dispersándolas en agua y goteándolas sobre una rejilla de cobre recubierta con carbón y secándolas a temperatura ambiente.

### *Potencial Z*

El potencial zeta ( $\zeta$ ) fue medido en un equipo Malvern Instruments modelo Zetasizer Nano ZS realizando las medidas por triplicado.

Para la preparación de las muestras se prepararon suspensiones acuosas ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ), se sonicó (10 minutos, 150 W) y se ajustó el pH con NaOH y HCl en el intervalo de 2 a 12.



## 1.8. Bibliografía

- [1] Unión Europea, *recomendación de la comisión, de 18 de octubre de 2011, relativa a la definición de nanomaterial*, Diario Oficial de la Unión Europea, 20 de octubre de 2011, 275, 38-40.
- [2] N. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D. P. Pathakc, R. K. Sharma, *RSC Advances*, 2015, 5, 53381-53403.
- [3] J. K. Carrow, A. K. Gaharwar, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, 126, 248-264.
- [4] R. Vajtai, *Handbook of nanomaterials*, Springer-Verlag, Berlin, 2013.
- [5] E. Roduner, *Chemical Society Reviews*, 2006, 35, 583-592.
- [6] A. Chen, S. Chatterjee, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 5425-5438.
- [7] H-S. Pengab, D. T. Chiu, *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 4699-4722.
- [8] E-K. Lim, T. Kim, S. Paik, S. Haam, Y-M. Huh, K. Lee, *Chemical Reviews*, 2015, 115, 327-394.
- [9] M. B. Gawande, A. Goswami, F-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, *Chemical Reviews*, 2016, 116, 3722-3811.
- [10] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marksab, M. C. Hersam, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 2824-2860.
- [11] Y. Jiao, A. Du, M. Hankel, Z. Zhu, V. Rudolph, S. C. Smith, *Chemical Communications*, 2011, 47, 11843-11845.
- [12] Q. Zhang, E. Uchaker, S. L. Candelaria, G. Cao, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 3127-3171.
- [13] Z. Zhang, L. Wei, X. Qin, Y. Li, *Nano Energy*, 2015, 15, 490-522.

- [14] Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, *Environmental Science and Technology*, 2016, 50, 7290-7304.
- [15] M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugana, S. Ramakrishna, *Energy and Environmental Science*, 2012, 5, 8075-8109.
- [16] A. Al-Kattan, A. Wichser, R. Vonbank, S. Brunner, A. Ulrich, S. Zuind B. Nowack, *Environmental Science: Processes and Impacts*, 2013, 15, 2186-2193.
- [17] D. Johnson-McDaniel, C. A. Barrett, A. Sharafi, T. T. Salguero, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 1677-1679.
- [18] S. Sharifi, S. Behzadi, S. Laurent, M. L. Forrest, P. Stroeve, M. Mahmoudi, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 2323-2343.
- [19] D. R. Boverhof, C. M. Bramante, J. H. Butala, S. F. Clancy, M. Lafranconi, J. West, S. C. Gordon, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015, 73, 137-150.
- [20] J. Wegener, *Measuring biological impacts of nanomaterials*, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- [21] M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, C. Biris, *Nanoparticles' promises and risks characterization, manipulation, and potential hazards to humanity and the environment*. Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [22] Y. Xing, J. Zhao, P. S. Conti, K. Chen, *Theranostics*, 2014, 4(3), 290-306.
- [23] T. Yoshitomi, Y. Nagasaki, *Biomaterials Science*, 2015, 3, 810-815.
- [24] K. C-W. Wu, Y. Yamauchi, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 1251-1256.
- [25] D. Zhang, S. Wei, C. Kaila, X. Su, J. Wu, A. B. Karki, D. P. Young, Z. Guo, *Nanoscale*, 2010, 2, 917-919.

- [26] G. Kakavelakis, E. Stratakis, E. Kymakis, *RSC Advances*, 2013, 3, 16288-16291.
- [27] Q. Wang, X. Cui, J. Chen, X. Zheng, C. Liu, T. Xue, H. Wang, Z. Jin, L. Qiao, W. Zheng, *RSC Advances*, 2012, 2, 6245-6249.
- [28] J. A. Muñoz-Tabares, *Una visión general de los cerámicos de circon-estructura, propiedades y aplicaciones*, Revista Colombiana de Materiales, 2012.
- [29] D. A. C. Ceballos, J. E. R. Páez, *Dyna*, 2011, 165, 224-233.
- [30] M. S. Agudo, *Estudio de la estructura electrónica de intercaras  $TiO_2$ /óxido mediante espectroscopías con radiación sincrotrón*, Tesis doctoral, Madrid, 2003.
- [31] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chemical Reviews*, 1995, 95, 735-758.
- [32] K. Kalyanasundaram, *Dye-sensitized solar cells*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2010.
- [33] S-D. Mo, W. Y. Ching, *Physical Review B*, 1995, 51, 13023-13032.
- [34] R. R. Contreras, *El origen del color en la naturaleza: una introducción a la química del color*, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2011.
- [35] J. M. García, *Síntesis de retinoides, síntesis y evaluación biológica de nuevos N-heteroaril retinales: empleo de nuevos compuestos organometálicos en la síntesis estereocontrolada de retinoides*, Tesis doctoral, Santiago de Compostela, 2009.
- [36] K. Nassau, *American Mineralogist*, 1978, 63, 219-229.
- [37] M. A. White, *Physical properties of materials*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2012.

[38] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Química Inorgánica*, Editorial Reverté S.A., Barcelona, 2004.

[39] Konica Minolta (16 de enero de 2017), *Entendiendo el espacio de color CIE  $L^*A^*B^*$* , [konicaminolta.com](http://sensing.konicaminolta.com), recuperado de: <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>

[40] G. Monrós, J. A. Badenes, A. García, M. A. Tena, *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Publicaciones de la Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2003.

[41] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic materials science and engineering*, Springer Science+Business Media, LLC, Nueva York, 2007.

[42] E. Baena-Murillo, V. Viqueria, E. Gilabert, F. Martínez-Verdú, *Caracterización espectrofotométrica de nanopigmentos basados en arcillas y colorantes orgánicos*. IX Congreso Nacional del Color, Alicante, 2010.

[43] M. A. Flores-González, M. Villanueva-Ibáñez, R. Bazzi, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2009, 48 (3), 141-146.

[44] R. Sasikala, V. Sudarsan, C. Sudakar, R. Naik, L. Panicker, S. R. Bharadwaj, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 6105-6113.

[45] S. K. Tripathy, T. Sahoo, M. Mohapatra, S. Anand, Y-T. Yu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70, 147-152.

[46] G. L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, C. Zanelli, M. Dondi, *Ceramics International*, 2015, 41, 6498-6506.

[47] P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, *Dyes and Pigments*, 2009, 80, 226-232.

- [48] M. Dondi, R. A. Eppler, *Ceramic colorants*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2014.
- [49] F. M. Nejad, S. Baghshahi, L. Bakhtiari, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2011, 70 (2), 93-99.
- [50] M. Llusar, C. Gargori, S. Cerro, J. A. Badenes, G. Monrós, *Advances in Science and Technology*, 2014, 92, 148-158.
- [51] A. E. Lavat, G. X. Gayo, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, 8, 1026-1035.
- [52] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, G. Monrós, *Ceramics International*, 2010, 36, 23-31.
- [53] M. Jovaní, M. Domingo, T. R. Machado, E. Longo, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, *Dyes and Pigments*, 2015, 116, 106-113.
- [54] C. Gargori, R. Galindo, S. Cerro, M. Llusar, A. García, J. Badenes, G. Monrós, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2012, 51 (6), 343-352.
- [55] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Gasparotto, D. M. Tobaldi, *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180, 3196-3210.
- [56] H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.
- [57] M. A. Barakat, R. Kumar, *Photocatalytic activity enhancement of titanium dioxide nanoparticles degradation of pollutants in wastewater*, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016.
- [58] A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, *Catalysts*, 2013, 3, 189-218.

- [59] R. Ren, Z. Wen, S. Cui, Y. Hou, X. Guo, J. Chen, *Scientific Reports*, 2015, 5:10714, 1-11.
- [60] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 20382-20386.
- [61] H. M. Yadav, T. V. Kolekar, A. S. Barge, N. D. Thorat, S. D. Delekar, B. M. Kim, B. J. Kim, J. S. Kim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27, 526-534.
- [62] C. Feldmann, *Advanced Functional Materials*, 2003, 13, 101-107.
- [63] J. Merikhi, H-O. Jungk, C. Feldmann, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10, 1311-1314.
- [64] C. Feldmann, *Advanced Materials*, 2001, 13, 1301-1303.
- [65] C. Feldmann, H-O. Jungk, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 359-362.
- [66] C. Feldmann, *Scripta Materialia*, 2001, 44, 2193-2196.
- [67] C. Feldmann, *Solid State Sciences*, 2005, 7, 868-873.
- [68] A. B. Djurisic, Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, W. K. Chan, *Recent Patents on Nanotechnology*, 2007, 1, 121-128.
- [69] W. L. Suchanek, R. E. Riman, *Advances in Science and Technology*, 2006, 45, 184-193.
- [70] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 259, 43-52.

# **CAPÍTULO 2.**

## **Objetivos**





## 2. Objetivos

El objetivo general de la presente tesis es diseñar los procedimientos sintéticos basados en las técnicas del poliol e hidrotermal, que nos permita controlar la morfología, tamaño, cristalinidad y dispersabilidad de partículas basadas en óxido de circonio y óxido de titanio puros y dopados con cationes de metales de transición, así como evaluar sus potenciales aplicaciones.

### *Objetivos específicos*

1) Obtención de productos empleando cantidades estequiométricas con valores comprendidos entre  $0 \leq x \leq 0.1$  en el sistema  $V_xZr_{1-x}O_2$  y con valores  $0 \leq x \leq 0.2$  en el sistema  $Cr_xSb_xTi_{1-2x}O_2$ .

2) Caracterización de los productos obtenidos mediante técnicas habituales en nanopartículas como son la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de dispersión de energías de rayos X, potencial Z y coordenadas cromáticas CIELab.

3) Comparación de las muestras preparadas con los dos métodos sintéticos utilizados y determinar el más óptimo para cada aplicación, teniendo en cuenta los requerimientos necesarios o deseables en cada caso.

4) En el caso de la aplicación como nanopigmentos, realizar un ensayo genérico de estabilidad estructural y cromática de los nanopigmentos sintetizados dispersos en una frita comercial para evaluar su posible aplicabilidad.

## Objetivos.

---

5) En el sistema  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  realizar los ensayos fotocatalíticos que nos permita evaluar su potencial uso como fotocatalizador en la degradación del compuesto orgánico modelo naranja de metilo.

## CAPÍTULO 3.

# Nanopigmentos de V-ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método del polioliol

El contenido de este capítulo ha sido publicado en:

**V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments**, J. M. Calatayud, P. Pardo, J. Alarcón, *RSC Advances*, 2015, 5, 58669-58678.



## Resumen

En este capítulo se presenta la preparación de una serie de nanopigmentos de  $ZrO_2$  dopados con vanadio, utilizando el método del poliol y como disolvente etilenglicol. Mediante el calentamiento a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  de una disolución de acetilacetonato de vanadio y propóxido de circonio en etilenglicol, se obtuvieron nanopartículas amorfas de  $V_xZr_{1-x}O_2$  con composiciones estequiométricas nominales con valores de  $0 \leq x \leq 0.1$ . Posteriormente fueron tratadas térmicamente durante 3 h a distintas temperaturas hasta  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Sobre  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se desarrolla la fase cristalina tetragonal que transforma en monoclinica en torno a los  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . La serie de muestras tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  fue analizada con diferentes técnicas. Finalmente, los nanopigmentos fueron ensayados con una frita comercial mediante un procesado rápido.



### 3.1 Introducción

El V-ZrO<sub>2</sub> es un pigmento cerámico bien conocido y ampliamente utilizado, incluido en la clasificación CPMA<sup>1</sup> (vista en el capítulo 1). Además los materiales de V-ZrO<sub>2</sub> se utilizan como catalizadores para diferentes procesos, en los que compuestos orgánicos se transforman en otros que pueden ser utilizados como materias primas para muchos productos comerciales.<sup>2</sup> Recientemente, han surgido otras aplicaciones potenciales, tales como sensores químicos y electrocatalizadores.<sup>2-4</sup> En lo que respecta a la pigmentación cerámica, varios autores han reportado resultados sobre conocimientos fundamentales desde hace al menos 20 años.<sup>5-8</sup> Más recientemente y utilizando métodos de preparación de sólidos que permiten el avance rápido de la reacción a los productos finales, se describió su naturaleza y mecanismo de formación.<sup>9-11</sup> Se concluyó que este pigmento es una disolución sólida de vanadio en circona monoclinica, como se indica en los resultados obtenidos de la variación de los parámetros de la red con la cantidad de vanadio nominal, en un conjunto de muestras preparadas mediante la técnica sol-gel.<sup>11</sup> Asimismo, se demostró que el catión V está principalmente en el estado de oxidación +4 reemplazando al Zr<sup>+4</sup> en la red de circona monoclinica. Por lo tanto, se puede suponer que ya se tiene una comprensión razonable de las características estructurales del pigmento cerámico. Sin embargo, no se logró completamente el control microestructural por la técnica sol-gel utilizada debido a la agregación de las partículas y amplia distribución de tamaño de partícula obtenida.

Dado que el sistema V-ZrO<sub>2</sub> preparado por técnicas convencionales es aún ampliamente utilizado por la industria cerámica, parece interesante su preparación mediante técnicas que permitan no sólo alcanzar alta reactividad,

sino también el control del tamaño de partícula por debajo 100 nm y distribuciones de tamaño de partícula estrechas. Además, la disponibilidad de un nuevo color amarillo, cuando se utiliza el proceso de cuatricromía, podría permitir desarrollar colores saturados en el intervalo de temperaturas de cocción entre 800 y 1200 °C.

La técnica del poliol se ha utilizado para la preparación de una gran variedad de nanopartículas. Una de las características clave de este procedimiento de síntesis es su idoneidad para la preparación de partículas monodispersas y no aglomeradas. En la última década, esta técnica se ha utilizado ampliamente para la preparación de partículas metálicas, así como una gran variedad de óxidos multicomponente, fosfatos, sulfuros y halogenuros.<sup>12-17</sup> Además, el dopaje de diferentes redes huésped ha sido logrado también utilizando la técnica del poliol.<sup>18,19</sup>

El objetivo del presente capítulo es la preparación y caracterización de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> dopadas con V, preparadas mediante el método del poliol. Su aplicación en un esmalte cerámico también será un objetivo.

## **3.2 Procedimiento experimental**

### **3.2.1. Síntesis**

Teniendo en cuenta la bibliografía vista anteriormente<sup>12-21</sup> y después de distintos ensayos previos,<sup>22</sup> el procedimiento experimental utilizado para la preparación de las muestras con estequiometría nominal V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con valores de  $0 \leq x \leq 0.1$  por el método del poliol y que se consideró como el más óptimo fue como se describe:



Siguiendo el diagrama de flujo visto en el capítulo 1 (figura 1.11), se partió de n-propóxido de circonio ( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , ZnP, Aldrich) que se disolvió en una disolución de acetilacetona (acac) en etilenglicol (EG). A esta disolución se añadió las cantidades estequiométricas de acetilacetonato de vanadio ( $\text{VO}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ , VOacac, Merck) y finalmente agua, con una relación molar ZnP:acac:H<sub>2</sub>O de 1:0.15:10, respectivamente, y con una concentración final respecto al producto de 0.1 M (en la tabla 3.1 se muestran los valores de x elegidos y las cantidades necesarias utilizando un matraz de fondo redondo de 500 mL). Por último, la disolución con todos los reactivos se calentó en un sistema de reflujo a 180 °C durante 2 h, apareciendo un precipitado a los 10 minutos de alcanzar esta temperatura. Una vez enfriado a temperatura ambiente se separó por centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, se lavó tres veces con etanol y se secó en estufa a 80 °C. Para evitar la hidrólisis se tuvo la precaución de trabajar en atmósfera de nitrógeno con el n-propóxido de circonio.

Los tratamientos térmicos fueron realizados con una rampa de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada y después un periodo de tres horas a dicha temperatura.

Tabla 3.1. Resumen de las cantidades de reactivo utilizadas en las distintas síntesis de  $\text{V}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  en función del valor x.

<b>X</b>	<b>0</b>	<b>0.015</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.075</b>	<b>0.1</b>
EG (mL)	335.22	337.39	337.70	338.18	338.76	339.34
acac (mL)	0.552	0.546	0.536	0.526	0.512	0.499
ZnP (mL)	15.92	15.68	15.44	15.12	14.73	14.33
VOacac (g)	0	0.1432	0.2863	0.4774	0.7159	0.9546
H <sub>2</sub> O (mL)	6.47	6.38	6.28	6.15	5.99	5.83

### 3.2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas que fueron utilizadas para caracterizar las nanopartículas fueron: la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja (FTIR Nicolet modelo Avatar 320), espectroscopia Raman (Horiba modelo Yvon iHR320), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, potencial Z y coordenadas cromáticas CIELab. Los equipos que fueron utilizados y las condiciones de trabajo se encuentran detallados en el apartado 1.7. del capítulo 1, entre paréntesis se especifica el modelo de equipo utilizado en el caso de que hubiera varios.

## 3.3 Resultados y discusiones

### 3.3.1. Caracterización de los nanopigmentos

Los nanopigmentos obtenidos una vez lavados y secados, tal y como puede observarse en la figura 3.1 (80 °C), son prácticamente amorfos. Es necesario por tanto un tratamiento térmico para mejorar la cristalinidad de los mismos.

En la figura 3.1 se muestran los espectros de DRX de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con valores a) x=0; b) x=0.05 y c) x=0.1 tratadas térmicamente a distintas temperaturas durante 3 h. El sólido poco cristalino evoluciona con el tratamiento térmico a circona tetragonal (PDF 01-088-1007), siendo esta fase a 450 °C la única presente en todas las composiciones, con picos a valores de 2θ° alrededor de 30.1, 34.3, 35.1, 50.2, 60 y 62.8. Entre 450 °C y prácticamente 800 °C coexiste la fase tetragonal con la monoclinica, y es a partir de 800 °C hasta 1300 °C donde se encuentra la fase cristalina monoclinica (PDF 00-037-

1484) como fase única presentando picos a valores de  $2\theta^\circ$  alrededor de 17.4, 24.1, 24.4, 28.1, 31.5, 34.1, 35.2, 38.5, 40.7, 44.8, 45.5, 49.2, 50.1, 50.5, 54.1, 55.4, 57.08, 58, 59.8, 61.32, 62 y 62.8.

Ya que es a 800 °C la mínima temperatura necesaria para que se encuentre la fase deseada (monoclínica) como fase única, es a esta temperatura a la que se caracterizarán los nanopigmentos en mayor profundidad.

En la figura 3.2 se muestran los espectros de DRX de toda la serie de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h, tal y como puede observarse exceptuando los valores de  $x=0$  y 0.015, en los que aún queda una mínima cantidad de fase tetragonal, en las demás composiciones se detecta tan solo la fase monoclínica. Puede observarse una disminución en la anchura de los picos con el aumento de la cantidad de dopante, hecho relacionado con el tamaño de cristalito (a mayor anchura de pico menor tamaño de cristalito teórico).

Con la intención de probar la presencia de circonita monoclínica y de descartar la presencia de tetragonal o cúbica en las muestras, se muestran los espectros IR y Raman de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h, en las figuras 3.3 y 3.4 respectivamente. En la figura 3.3, que muestra los espectros de IR, se pueden observar bandas a 419, 502, 575 y 746  $cm^{-1}$  que se pueden asociar a los modos activos de la circonita monoclínica.<sup>23</sup> La banda adicional detectada a 1015  $cm^{-1}$  puede ser atribuida a la vibración de estiramiento del enlace V=O.<sup>24</sup>

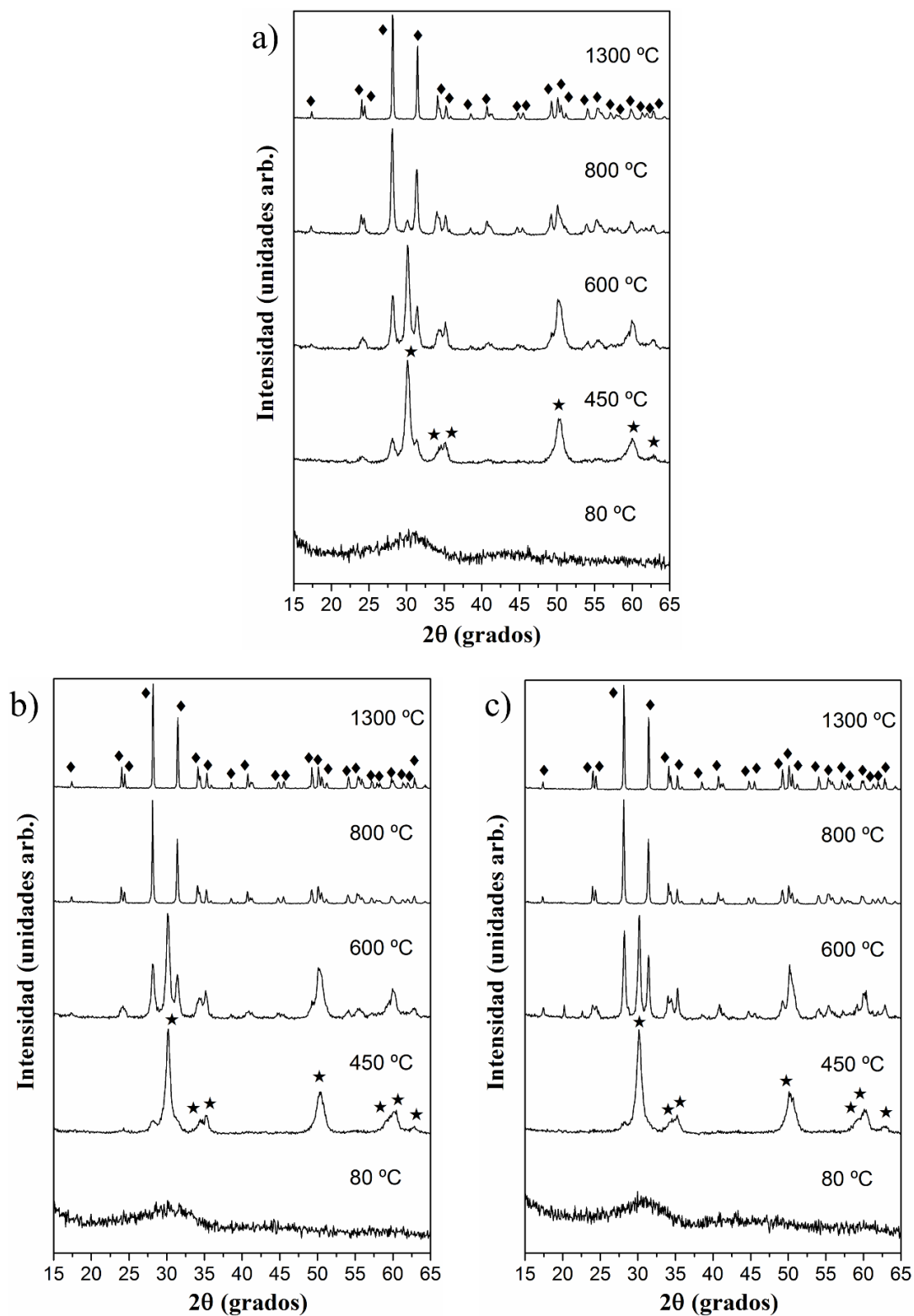


Figura 3.1. Patrones de DRX de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a distintas temperaturas durante 3 h, siendo a) x=0; b) x=0.05 y c) x=0.1. ◆ indica circona monoclinica y ★ circona tetragonal.

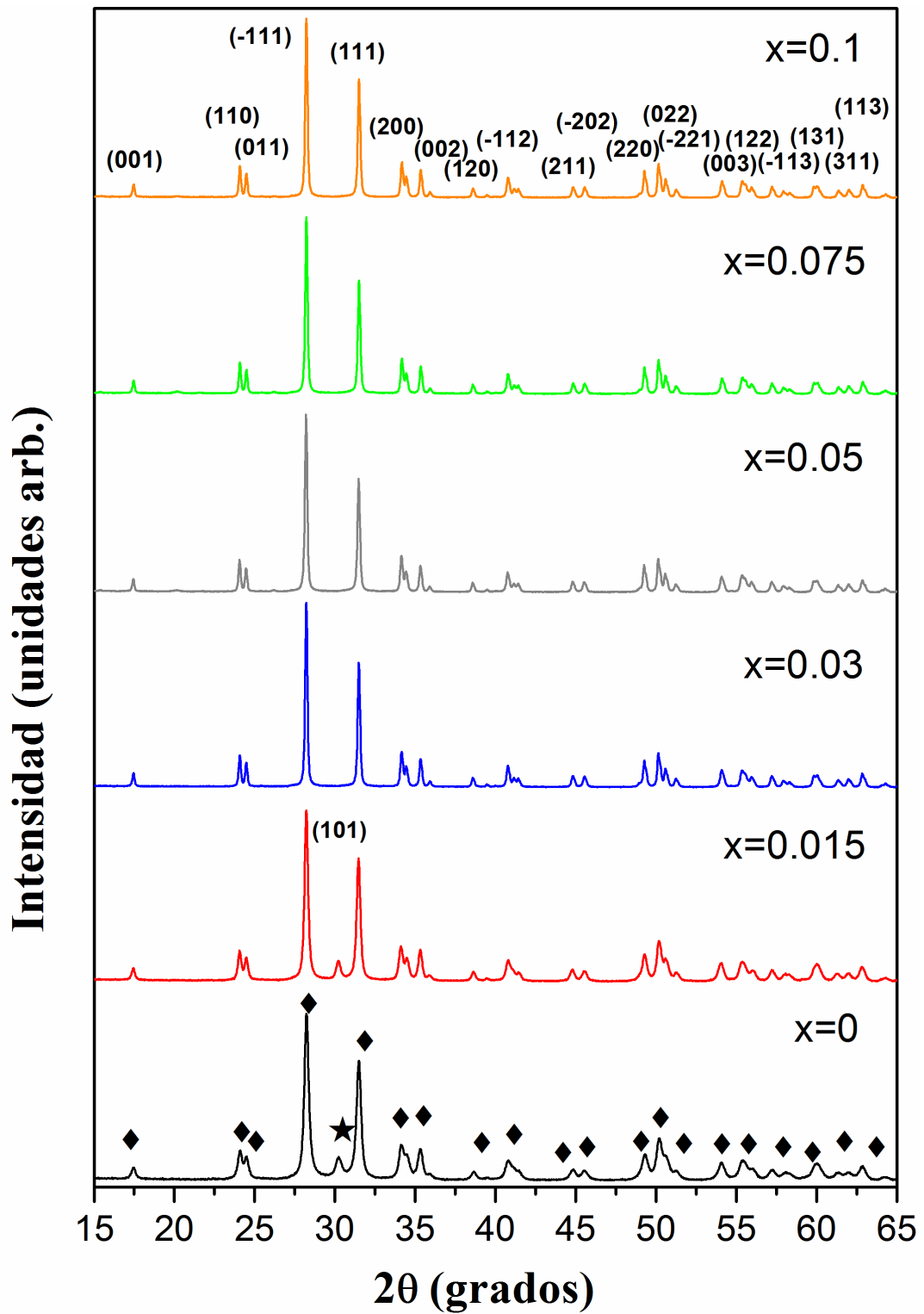


Figura 3.2. Patrones de DRX de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h. ♦ indica circonia monoclinica y ★ circonia tetragonal.

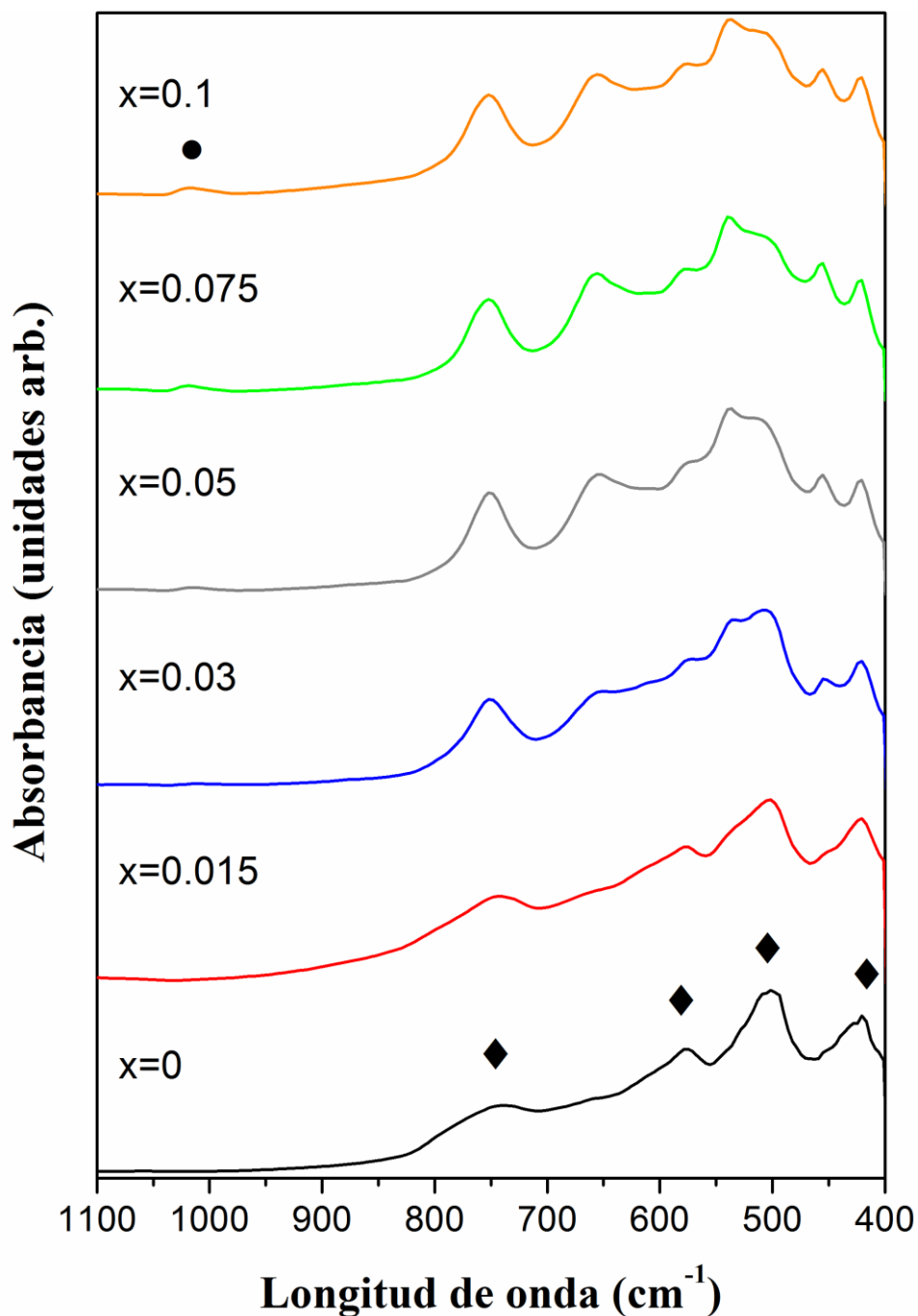


Figura 3.3. Espectro IR de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h. ◆ indica circona monoclinica y ● enlace V=O.

En la figura 3.4 se muestran los espectros Raman de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h, en la que pueden distinguirse bandas a 180, 191, 223, 307, 334, 347, 383, 476, 503, 538, 560, 616 y 640 cm<sup>-1</sup> que se atribuyen a distintos modos Raman de la circona

monoclínica. Además, en la muestra con  $x=0$  aparece una banda adicional a  $269\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la presencia de circona tetragonal.<sup>25-27</sup> Cabe destacar la aparición de cuatro bandas adicionales en las muestras dopadas a 286, 406, 706 y  $991\text{ cm}^{-1}$ , las cuales ya han sido reportadas previamente en la bibliografía para el sistema  $\text{V-ZrO}_2$  preparado por sol-gel y corresponden a los enlaces  $\text{V=O}$ .<sup>28</sup>

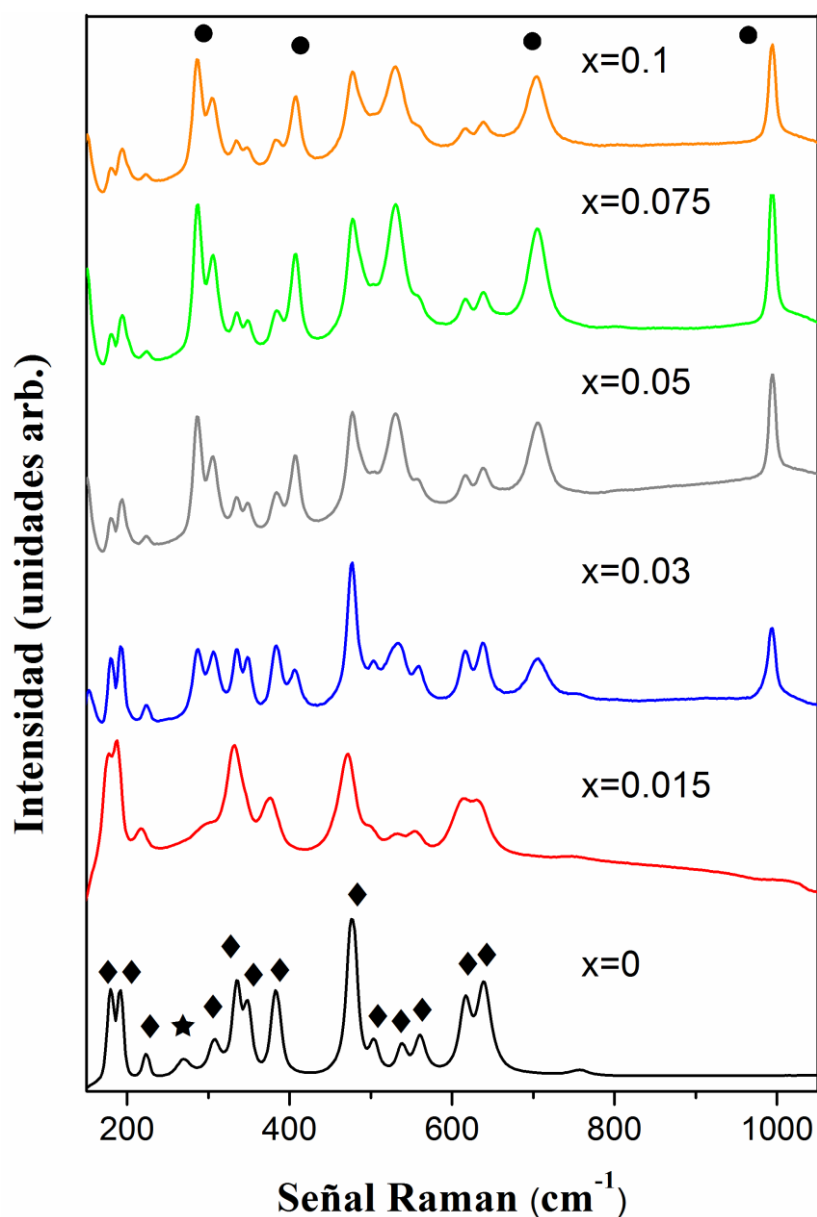


Figura 3.4. Espectro Raman de las muestras de  $\text{V}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h. ◆ indica circona monoclínica, ★ circona tetragonal y ● enlace  $\text{V=O}$ .

El cálculo del tamaño de cristalito de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h se obtuvo mediante el software X'Pert Highscore Plus, teniendo en cuenta la corrección de la anchura instrumental usando LaB<sub>6</sub> como estándar. Se puede observar en la tabla 3.2 que el aumento de la cantidad de dopante causa un aumento del tamaño de cristalito hasta valores de x=0.03 y a partir de este valor se estabiliza.

Tabla 3.2. Tamaño de cristalito de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h.

<b>Muestra</b>	<b>x=0</b>	<b>x=0.015</b>	<b>x=0.03</b>	<b>x=0.05</b>	<b>x=0.075</b>	<b>x=0.1</b>
Tamaño cristalito (nm)	29 (1)	37 (1)	65 (1)	64 (1)	65 (1)	66 (1)

La microestructura de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con x=0.05 y 0.1 tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h se muestra en las micrografías de microscopía electrónica de barrido y transmisión, figuras 3.5 y 3.6 respectivamente. Se pueden distinguir partículas nanométricas con tamaños entorno a los 100 nm, poco agregadas y con hábitos cristalinos bien definidos, tal y como se muestran en las micrografías de MEB y MET.

Para explicar el mecanismo por el cual tienen lugar la formación de disoluciones sólidas se va a utilizar los resultados obtenidos de los parámetros de red, mediante el refinamiento Rietveld, de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h.



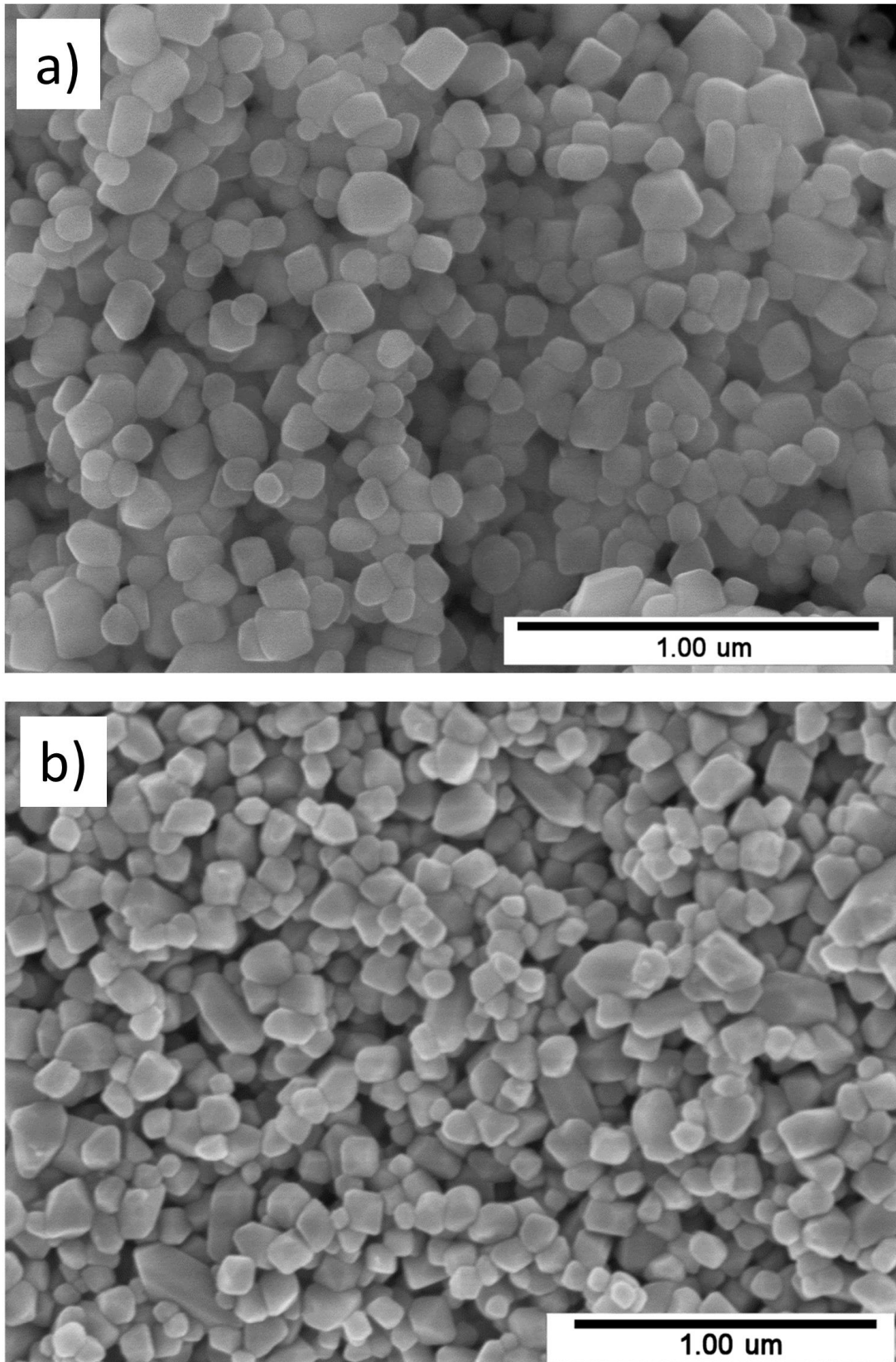


Figura 3.5. Micrografía de MEB de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h con: a)  $x=0.05$  y b)  $x=0.1$ .

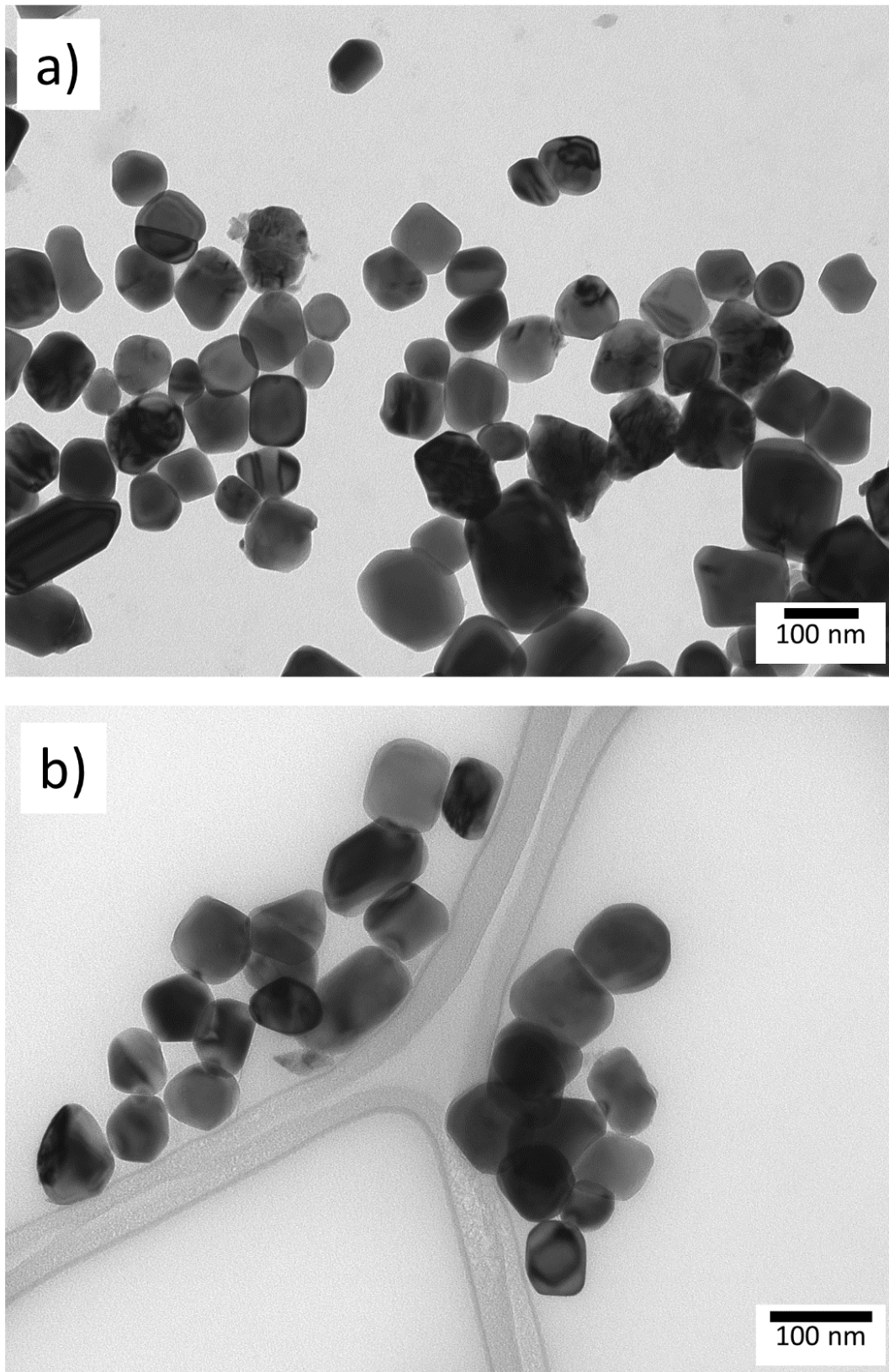


Figura 3.6. Micrografía de MET de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h con: a) x=0.05 y b) x=0.1.

Para la obtención de dichos resultados se utilizó el software X'Pert Highscore Plus. En la tabla 3.3, que muestra los datos de interés obtenidos, se puede ver que el volumen de la celda unidad, representada además en la figura 3.7, sufre un descenso casi monótono con el aumento de la cantidad nominal de vanadio. Este resultado se encuentra en concordancia con los resultados reportados con anterioridad en los sistemas preparados por sol-gel.<sup>9,11</sup> Esta variación se puede explicar por la formación de una disolución sólida donde el catión  $Zr^{4+}$  (0.92 Å) es sustituido por  $V^{4+}$  (0.72 Å) y/o  $V^{5+}$  (0.68 Å),<sup>11</sup> siendo los valores entre paréntesis los radios iónicos correspondientes a índices de coordinación VII para el circonio y VI para los vanadios,<sup>29</sup> como puede observarse el menor tamaño de los vanadios explicaría la disminución observada en el volumen de la celda.

Es obvio que si el mecanismo tan solo incluye a el  $V^{4+}$  la electroneutralidad quedaría resuelta mientras que si se incluye al  $V^{5+}$  el mecanismo debería de incluir algún proceso para alcanzar la electroneutralidad como por ejemplo deficiencia catiónica o aniones intersticiales. Dado el carácter reductor del EG, es probable que se favorezca más la presencia de  $V^{4+}$  en vez de  $V^{5+}$  y a su vez debido al proceso de tratamiento térmico, a relativamente alta temperatura y con atmósfera de aire, parece difícil que se presenten estados de oxidación más bajos que el del  $V^{4+}$ .

Tabla 3.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento Rietveld de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	R <sub>exp</sub>	WR <sub>p</sub>	GoF
x=0	5.1478 (1)	5.2014 (1)	5.3214 (1)	99.138 (2)	140.676 (5)	2.75	4.33	2.47
x=0.015	5.1459 (1)	5.1995 (1)	5.3227 (1)	99.124 (1)	140.613 (5)	2.78	4.41	2.51
x=0.03	5.1446 (1)	5.2059 (1)	5.3170 (1)	99.186 (1)	140.577 (5)	2.73	5.12	3.51
x=0.05	5.1442 (1)	5.2059 (1)	5.3169 (1)	99.193 (1)	140.558 (5)	2.76	5.2	3.54
x=0.075	5.1439 (1)	5.2065 (1)	5.3159 (1)	99.199 (1)	140.541 (5)	2.8	5.49	3.85
x=0.1	5.1439 (1)	5.2064 (1)	5.3157 (1)	99.195 (1)	140.532 (5)	2.77	5.18	3.51

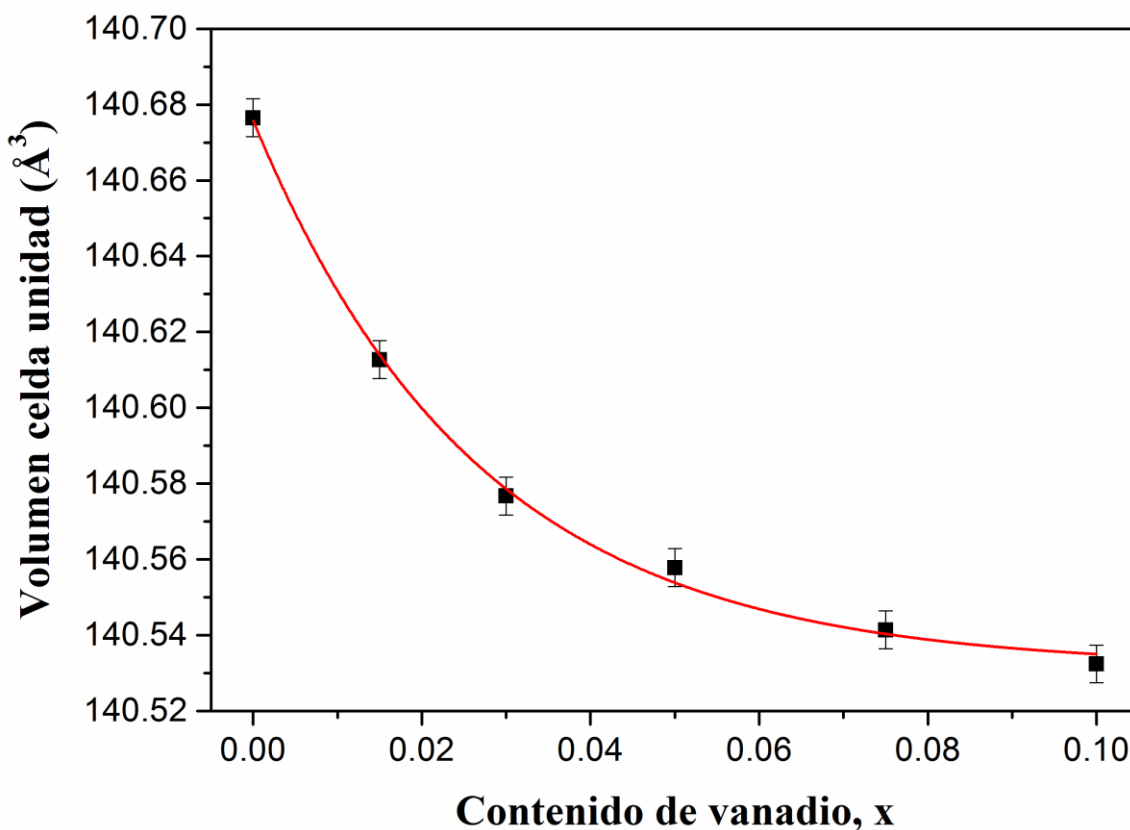


Figura 3.7. Volumen de la celda unidad de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h.

En la figura 3.8 se muestran los espectros DEX de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h con valores x=0.015, 0.05 y 0.1. Se puede observar un aumento del vanadio detectado con el aumento de la cantidad nominal, confirmando por tanto el mecanismo de disolución sólida.

Para caracterizar las propiedades ópticas de los materiales, nos vamos a centrar en el espectro UV-Vis de reflectancia difusa de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h, mostrado en la figura 3.9.

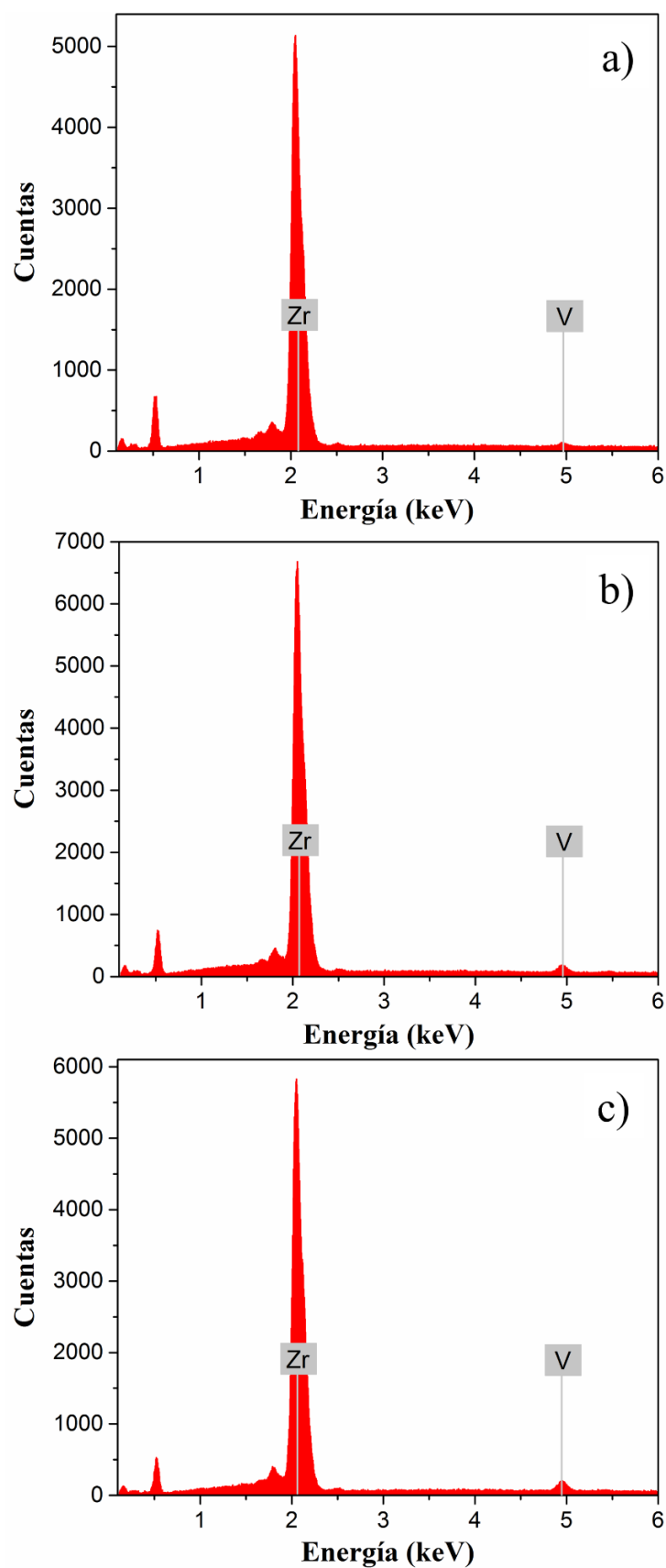


Figura 3.8. Espectros DEX de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h: a)  $x=0.015$ ; b)  $x=0.05$  y c)  $x=0.1$ .

La asignación de las bandas que se muestran han sido previamente sugeridas por varios autores.<sup>7,9</sup> Se puede destacar la banda muy intensa situada en torno a 400 nm, que se encuentra en todas las muestras dopadas, la cual muestra parecido con algunos compuestos de V(IV) como el V(OBut)<sub>4</sub>.<sup>30</sup> La banda intensa entre 200 y 300 nm, que es considerada en la muestra sin dopar, como al menos la convolución de tres componentes, puede asociarse a mecanismos de transferencia de carga.<sup>7</sup>

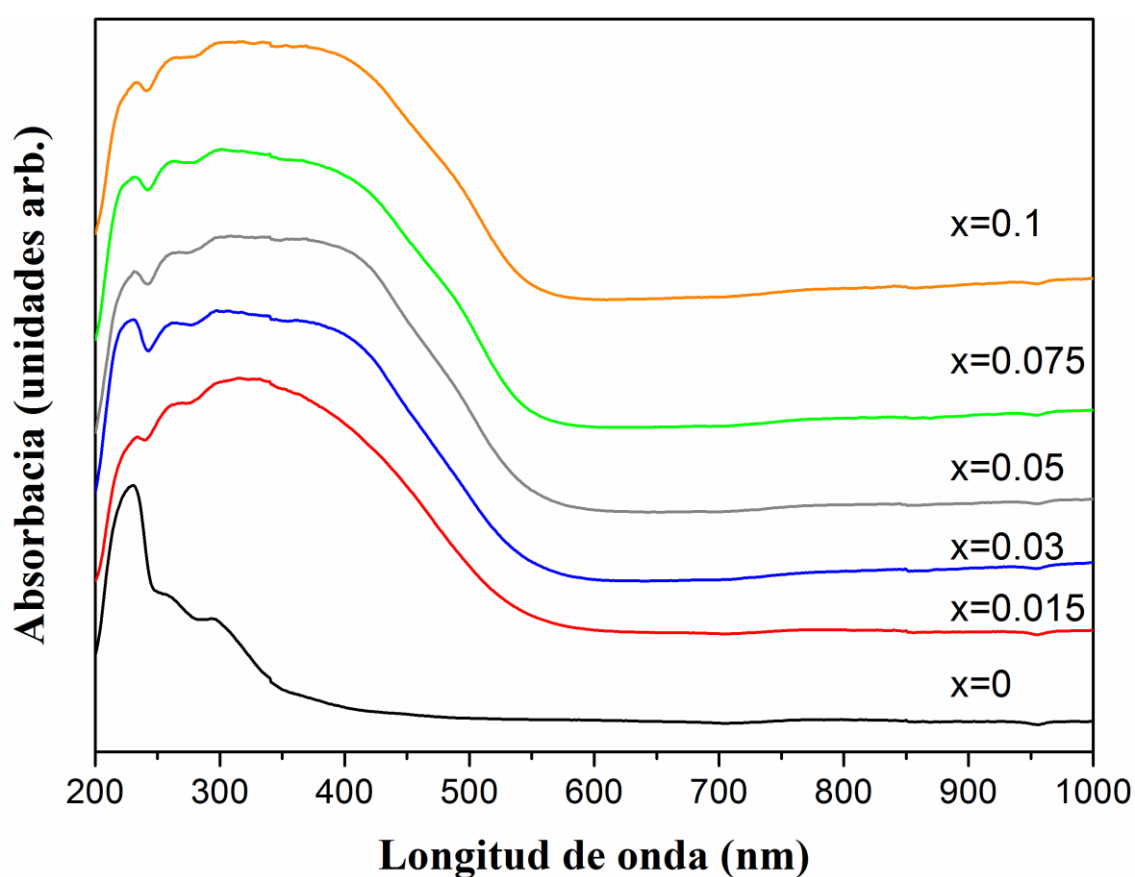


Figura 3.9. Espectro UV-Vis de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h.

En la fotografía mostrada en la figura 3.10 se pueden ver los colores de los nanopigmentos, tal cual se han obtenido (sin tratamiento térmico (80 °C)) y los tratados térmicamente a 800 °C durante 3 h. Como puede observarse,

exceptuando los pigmentos no dopados, los no tratados térmicamente tienen una coloración verde clara mientras que los tratados son de tonalidades amarillas intensas.

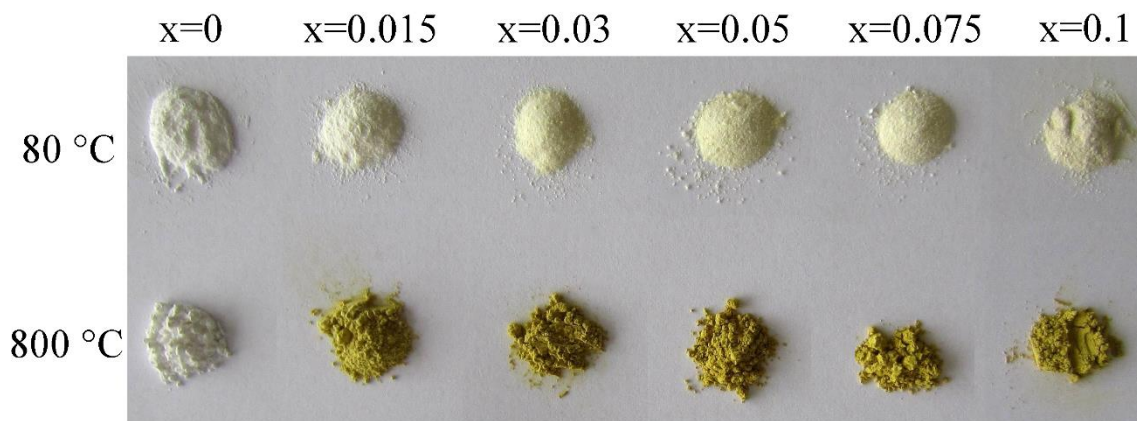


Figura 3.10. Fotografía de los nanopigmentos de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tal cual obtenidos y tratados térmicamente a 800 °C durante 3 h.

Para poder comparar más objetivamente los colores mostrados, en la figura 3.11 se encuentran los valores de las coordenadas cromáticas de los mismos. Puede observarse una tendencia que se repite en las dos series de pigmentos, los no tratados y los tratados térmicamente a 800 °C durante 3 h, un incremento en la cantidad de dopante produce una disminución en la luminosidad de los mismos, la componente  $a^*$  prácticamente no se ve afectada mientras que la  $b^*$  aumenta hasta valores de  $x=0.075$  y después disminuye. En las muestras dopadas tratadas a 800 °C durante 3 h, todos estos valores corresponden con colores amarillos que aumentan en intensidad hasta valores de  $x=0.075$  y son comparables con los de la bibliografía.<sup>31,32</sup>

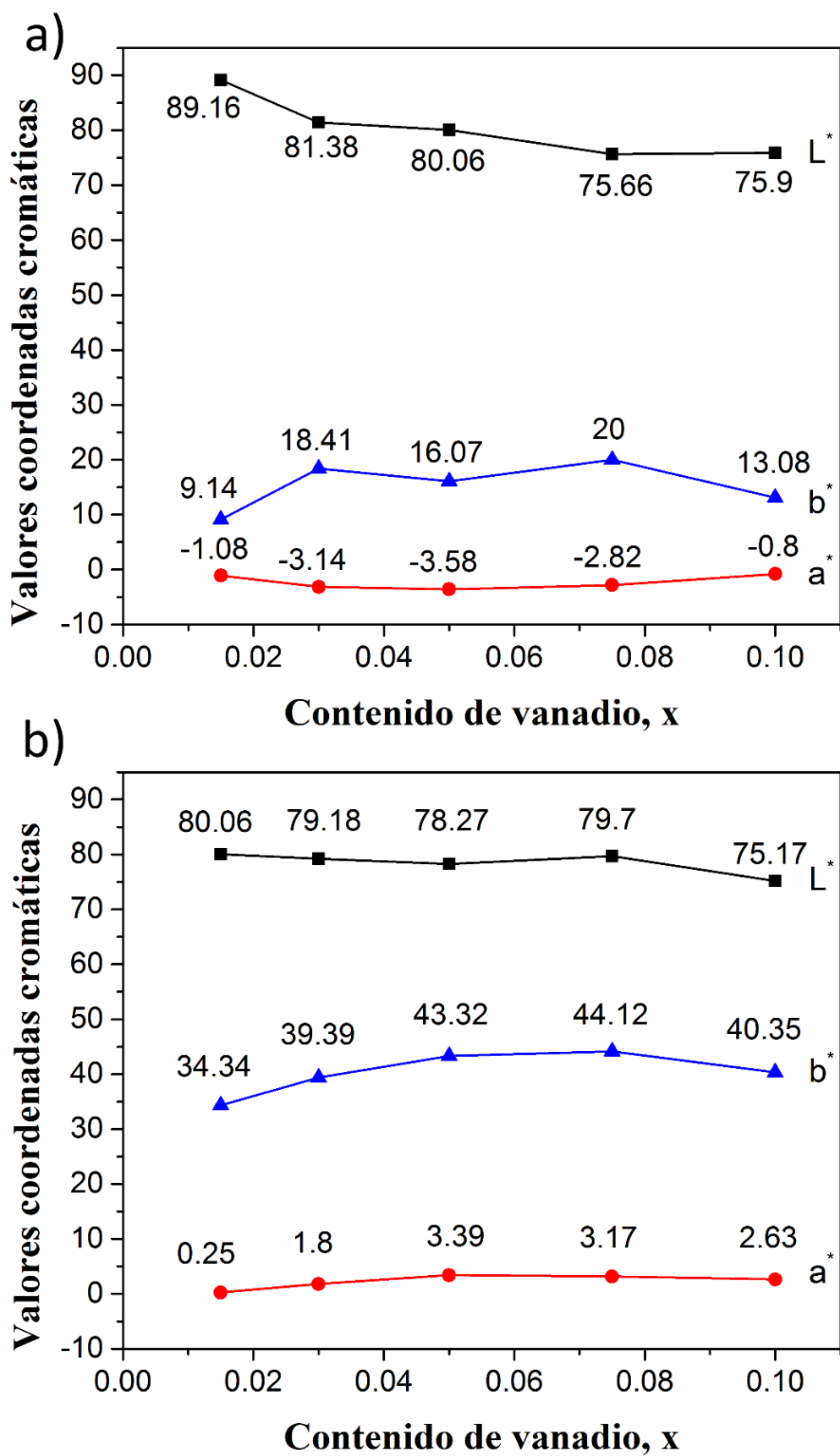


Figura 3.11. Coordenadas cromáticas de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: a) 80 °C y b) 800 °C durante 3 h.



La dispersabilidad de las partículas es un dato de interés para la posible aplicación en DOD-IJP. El potencial  $Z$ , que está relacionado con la carga superficial de las partículas, nos da una idea de a qué pH es más óptima su dispersabilidad, en la figura 3.12 se muestran los potenciales  $Z$  de las muestras  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h con valores de  $x=0$  y 0.05. Las dos muestras presentan valores de potencial  $Z$  muy parecidos poniendo de manifiesto que el dopante en este caso no tiene mucha influencia en su valor. Ambas muestras tienen un punto isoeléctrico (valor de pH donde la carga superficial está equilibrada) bajo, en pH 2.5, siendo los valores en el intervalo de 4 a 11 los más habituales.<sup>33,34</sup> En estos valores de pH por tanto es donde no se producirán repulsiones electrostáticas y no se contribuirá a la guardadispersabilidad, por el contrario, valores más grandes de 30 mV, tanto positivos como negativos, favorecen la dispersabilidad. En este caso a valores de pH en torno a 8 obtenemos valores de potencial  $Z$  más negativos que -30 mV, es por tanto a partir de este pH donde deberían prepararse las dispersiones.

### 3.3.2. Pruebas de esmaltado

Para comprobar el potencial uso como pigmentos cerámicos se empleó una frita comercial de composición CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>. Las pruebas de esmaltado fueron realizadas utilizando una mezcla de frita y pigmento (5% en peso). Para homogeneizar la mezcla se utilizó un mortero de ágata durante 20 minutos añadiendo pequeñas cantidades de EtOH, se secó en horno a 80 °C durante 30 minutos y se prensó con una prensa hidráulica en forma de pastillas. Finalmente se utilizó una rampa de 120 minutos para llegar a 950 °C y se mantuvo 5 minutos a esta temperatura.

Para llevar a cabo dicha tarea se utilizaron nanopigmentos de tres composiciones distintas,  $x=0.015$ , 0.05 y 0.1, así como tres temperaturas

distintas, las muestras sin tratar térmicamente (80 °C) y las tratadas a 800 °C y 1300 °C durante 3 h. A modo de referencia se utilizó también la frita comercial sin pigmento, etiquetada como “frita”.

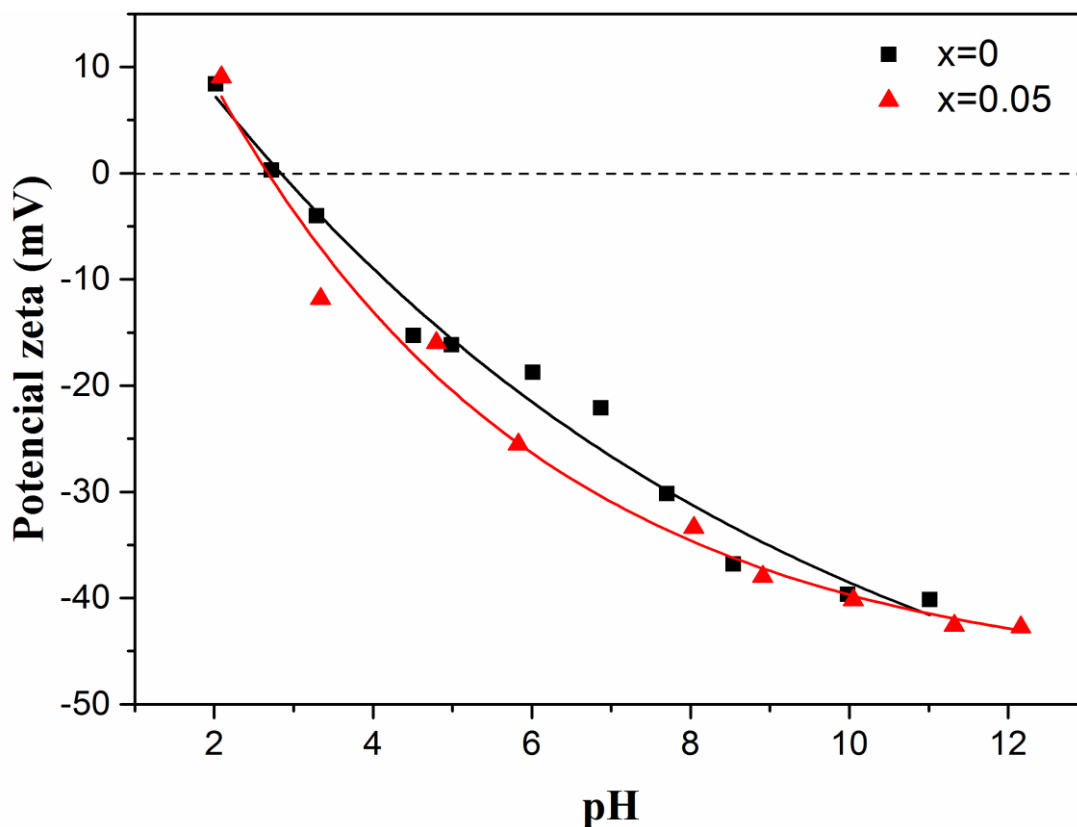


Figura 3.12. Potencial Zeta y punto isoeléctrico de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h : ■ x=0; ▲ x=0.05.

En la fotografía de la figura 3.13 se pueden ver los esmaltes obtenidos. Como puede verse a simple vista y con más detalle en la figura 3.14, donde se muestran los valores de las coordenadas cromáticas respectivas, dentro de cada temperatura el aumento de la cantidad de dopante no implica un cambio importante en la coloración. No siendo así con la temperatura a la que se encuentra tratado el pigmento, a mayor temperatura se observa mayor intensidad de coloración amarilla, los pigmentos no tratados térmicamente no

presentan coloración amarilla, la cual aparece en las muestras tratadas a 800 °C durante 3 h y aumenta en intensidad en las muestras tratadas térmicamente a 1300 °C durante 3 h, siendo los valores obtenidos parecidos a otros amarillos reportados.<sup>35,36</sup>

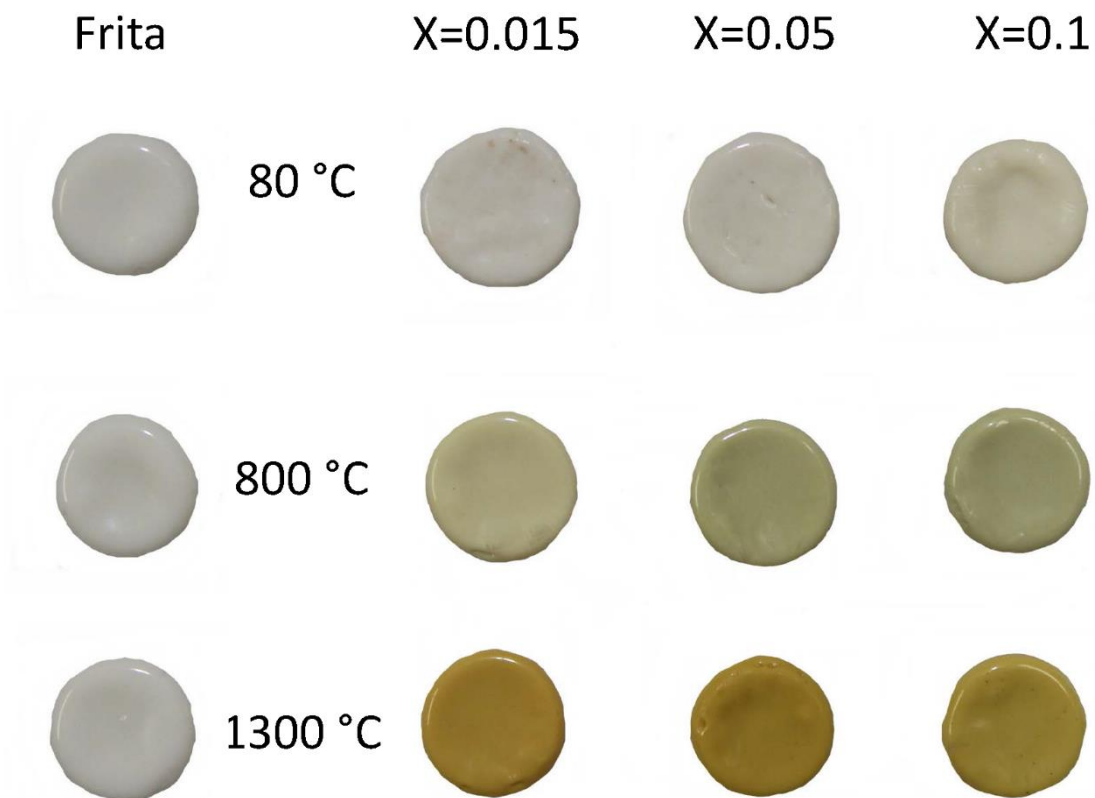


Figura 3.13. Fotografía de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de  $V_xZr_{1-x}O_2$  con composiciones  $x=0.015$ ,  $0.05$  y  $0.1$  tal cual obtenidos y tratados térmicamente a 800 y 1300 °C durante 3 h, así como solo la frita como referencia.

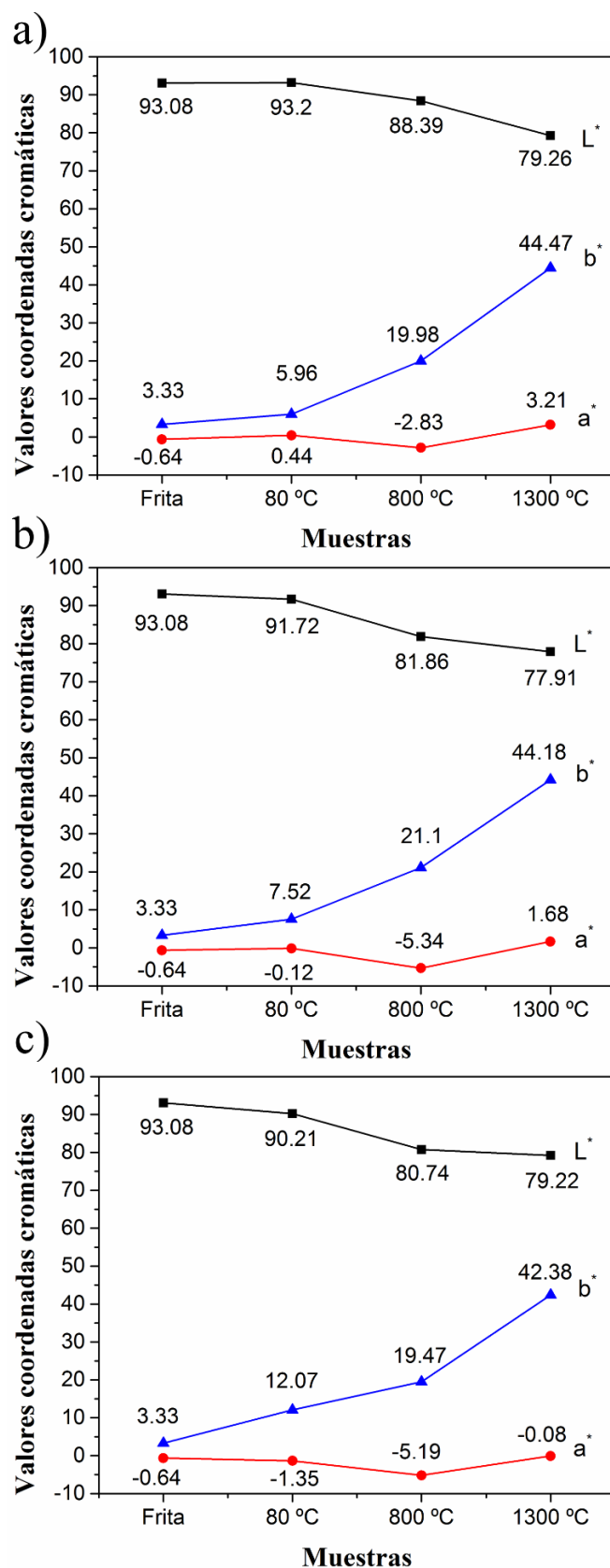


Figura 3.14. Coordenadas cromáticas de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratados térmicamente a distintas temperaturas durante 3 h: a) x=0.015; b) x= 0.05 y c) x= 0.1.

### 3.4 Conclusiones

Se han preparada una serie de nanopigmentos de  $V_xZr_{1-x}O_2$  con composición nominal  $0 \leq x \leq 0.1$  mediante el método del poliol utilizando EG como disolvente. Los precipitados obtenidos cuasi amorfos han sido tratados térmicamente a temperaturas de 800 y 1300 °C durante 3 h para obtener circona monoclinica como única fase cristalina presente en casi todos los casos, confirmándose mediante DRX y espectroscopia Raman.

Las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h fueron las que se caracterizaron en mayor profundidad, cabe destacar de las mismas:

Mediante la caracterización por DRX, DEX, IR y Raman se puede llegar a la conclusión de que el mecanismo de formación corresponde con el de una disolución sólida donde el Zr es sustituido por el V.

Las micrografías de MEB y MET muestran nanopartículas con tamaños entorno a los 100 nm, dispersas y con morfologías bien definidas. Los nanopigmentos obtenidos sin tratar térmicamente presentan una coloración verdosa que se transforma en amarillo intenso una vez tratados a 800 °C durante 3 h.

De las pruebas de esmaltado se llega a la conclusión de que es necesario, al menos con la frita comercial utilizada, el tratamiento térmico de los pigmentos a 800 °C durante 3 h para la obtención del color amarillo, siendo este muy intenso si se utilizan pigmentos tratados térmicamente a 1300 °C durante 3 h.

### 3.5. Bibliografía

- [1] A. Burgyan, R. A. Eppler, *Ceramic Bulletin*, 1983, 62, 1001-1003.
- [2] R. Sasikala, V. Sundarshan, T. Sakuntala, J. C. Sudakar, R. Naik and S. R. Bharadwaj, *Applied Catalysis A*, 2008, 350, 252-258.
- [3] A. Domenech, J. Alarcón, *Analytical Chemistry*, 2007, 79, 6742-6751.
- [4] A. Domenech, J. Alarcón, *Analytica Chimica Acta*, 2002, 452, 11-22.
- [5] F. T. Booth, G. N. Peel, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1962, 61, 359-400.
- [6] G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano and J. Alarcón, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1991, 90, 157-160.
- [7] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, 1825-1831.
- [8] P. Tartaj, C. J. Serna, J. Soria, M. Ocaña, *Journal of Materials Research*, 1998, 13, 413-420.
- [9] J. Alarcón, *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 1189-1195.
- [10] C. Valentín, J. V. Folgado, J. Alarcón, *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 1615-1627.
- [11] F. J. Torres, J. M. Amigó, J. Alarcón, *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 173, 40-44.
- [12] J. Merikhi, H-O. Jungk, C. Feldmann, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10, 1311-1314.
- [13] C. Feldmann, H-O. Jungk, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 359-362.

- 
- [14] C. Feldmann, *Advanced Materials*, 2001, 13, 1301-1303.
- [15] C. Feldmann, *Scripta Materialia*, 2001, 44, 2193-2196.
- [16] C. Feldmann, *Advanced Functional Materials*, 2003, 13, 101-107.
- [17] C. Feldmann, *Solid State Sciences*, 2005, 7, 868-873.
- [18] S. D. Meetei, Sh. D. Singh, V. Sudarsan, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 514, 174-178.
- [19] M. Siemons, U. Simon, *Sensors and Actuators B*, 2007, 126, 595-603.
- [20] W. Cai, J. Wan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 305, 366-370.
- [21] Y. Wang, Y. Zheng, C. Z. Huang, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 1941-1951.
- [22] J. M. Calatayud, P. Pardo, J. Alarcón, *RSC Advances*, 2015, 5, 58669-58678.
- [23] S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lü, Z. S. Yang, G. J. Zhou, H. P. Zhang, Y. Y. Zhou, S. M. Wang, *Optical Materials*, 2006, 28, 1222-1226.
- [24] B. Vlčková, B. Strauch, M. Horák, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1987, 52, 686-695.
- [25] D. Gazzoli, G. Mattei, M. Valigi, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38, 824-831.
- [26] E. F. Lopez, V. S. Escribano, M. Panizza, M. M. Carnasciali, G. Busca, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1891-1897.
- [27] B-K. Kim, H-O. Hamaguchi, *Physica Status Solidi (b)*, 1997, 203, 557-563.

- [28] J. T. Muya, I. K. Kajimini, O. E. Kasende, *Spectroscopy Letters*, 2014, 47, 107-113.
- [29] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, 1976, A32, 751-767.
- [30] E. C. Alyea, D. C. Bradley, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, 16, 2330-2333.
- [31] C. Dziubak, *Materials Science-Poland*, 2012, 30, 398-405.
- [32] M. Dondi, F. Matteucci, I. Zama, G. Cruciani, *Materials Research Bulletin*, 2007, 42, 64-76.
- [33] Y. Jia, C. Duran, Y. Hotta, K. Sato, K. Watari, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291, 292-295.
- [34] C. Renger, P. Kuschel, A. Kristoffersson, B. Clauss, W. Oppermann, W. Sigmund, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, 1467-1474.
- [35] R. Galindo, C. Gargori, N. Fas, M. Llusar, G. Monrós, *Ceramics International*, 2015, 41, 6364-6372.
- [36] R. Galindo, C. Gargori, M. Llusar, A. García, J. Badenes, G. Monrós, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2011, 50, 219-224.



## CAPÍTULO 4.

# Nanopigmentos de V-ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método hidrotermal

El contenido de este capítulo ha sido redactado en forma de artículo con el título:

**V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments prepared by**

**hydrothermal approach**, J. M. Calatayud, J. Alarcón, enviado a *Dyes and Pigments* y encontrándose en proceso de revisión.



## Resumen

En este capítulo se presenta la preparación de una serie de nanopigmentos de  $ZrO_2$  dopados con vanadio utilizando el método hidrotérmal. Una disolución acuosa conteniendo acetilacetona, nitrato de circonilo y metavanadato amónico fue sometida, previo ajuste a pH 7, a un proceso hidrotérmal de dos etapas, 100 °C durante 24 h y 140 °C durante 72 h, dando como resultado nanopartículas con fase cristalina monoclinica casi exclusivamente. Fueron preparadas composiciones estequiométricas nominales de  $V_xZr_{1-x}O_2$  con valores de  $0 \leq x \leq 0.1$ .

Con intención de obtener la circona monoclinica como única fase cristalina presente, las nanopartículas fueron tratadas térmicamente a distintas temperaturas de hasta 1200 °C durante 1 h. En torno a 700 °C la poca cantidad inicial de fase tetragonal presente dio paso a la fase cristalina monoclinica de forma exclusiva. La serie de muestras tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h fue analizada con diferentes técnicas. Finalmente, los nanopigmentos fueron ensayados con una frita comercial mediante un procesado rápido.



## 4.1. Introducción

Con el fin de optimizar diferentes aspectos de la síntesis de los nanopigmentos de V-ZrO<sub>2</sub> mediante el método del poliol, se va a utilizar el método hidrotermal, en el cual es habitual la obtención de nanopartículas discretas y morfológicamente bien definidas.

En este método, e incluso más ampliamente en el método solvotermal, habitualmente se parte de sales metálicas, óxidos, hidróxidos e incluso metales disueltos o suspendidos en agua u otros disolventes orgánicos. Las temperaturas de trabajo suelen ser de entre 100-200 °C y no suele ser necesario ningún tratamiento térmico posterior, aunque según las circunstancias puede ser interesante llevarlo a cabo.

En la última década muchas nanopartículas han sido preparadas mediante la técnica hidrotermal, incluyendo a veces ultrasonicación o irradiación con microondas.<sup>1-5</sup> En el caso concreto de las nanopartículas de circonita dopadas, es un método muy utilizado<sup>6-8</sup> aunque con mucha frecuencia implica la formación de circonita tetragonal o cúbica, que con un tratamiento térmico posterior a altas temperaturas puede dar lugar a la obtención de la circonita monoclinica. Parece interesante, no obstante, la obtención de la circonita monoclinica directamente en el proceso hidrotermal. En este sentido varios trabajos reportados<sup>9-12</sup> han tenido éxito en esta obtención, sintetizando nanopartículas con distintos tamaños y morfologías.

El objetivo de este capítulo va a ser la aplicación del método hidrotermal para la obtención de nanopartículas de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con valores  $0 \leq x \leq 0.1$  y fase cristalina monoclinica. Su caracterización y aplicación en un esmalte cerámico será también un objetivo. Se compararán los resultados con los obtenidos en el método del poliol, haciendo hincapié en sus diferencias.

## 4.2. Procedimiento experimental

### 4.2.1. Síntesis

Siguiendo el diagrama de flujo visto en el capítulo 1 (figura 1.12 b), se partió de una disolución de acetilacetona (acac) en agua, a la que se le añadió la cantidad necesaria de nitrato de circonilo ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ZnN, Sigma-Aldrich) siendo la relación molar ZnN/acac 1:1. A esta disolución se le añadió la cantidad estequiométrica de metavanadato amónico ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Probus), con una concentración final respecto al producto de 0.1 M, (en la tabla 4.1 se muestran los valores de x elegidos y las cantidades necesarias, utilizando un recipiente de teflón de 256 mL). Por último, el pH inicial (con valor aproximado de 1.6), se ajustó con  $\text{NH}_3$  acuoso a un pH final de 7. La disolución con todos los reactivos se colocó en un reactor autoclave, que se introduzco en un horno a 100 °C durante 24 h en una primera etapa, seguida de una segunda a 140 °C durante 72 h. Una vez enfriado a temperatura ambiente se separó por centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, se lavó tres veces con etanol y se secó en estufa a 80 °C.

Los tratamientos térmicos fueron realizados con una rampa de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada y después un periodo de una hora a dicha temperatura.

Tabla 4.1. Resumen de las cantidades de reactivo utilizadas en las distintas síntesis de  $V_xZr_{1-x}O_2$  en función del valor  $x$ .

$x$	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.065	0.08	0.1
acac (mL)	1.627	1.627	1.627	1.627	1.627	1.627	1.627	1.627	1.627
ZnN (g)	3.6203	3.5841	3.5479	3.5117	3.4755	3.4393	3.3850	3.3306	3.2582
$NH_4VO_3$ (g)	0	0.0181	0.0363	0.0544	0.0725	0.0907	0.1179	0.1451	0.1814
$H_2O$ (mL)	153.37	153.37	153.37	153.37	153.37	153.37	153.37	153.37	153.37

#### 4.2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas que fueron utilizadas para caracterizar las nanopartículas fueron: la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja (FTIR Agilent modelo Cary 630), espectroscopia Raman (Horiba modelo XploRA utilizando un láser de 532 nm), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, potencial Z y coordenadas cromáticas CIELab. Los equipos que fueron utilizados y las condiciones de trabajo se encuentran detallados en el apartado 1.7 del capítulo 1, entre paréntesis se especifica el modelo de equipo utilizado en el caso de que hubiera varios.

### 4.3. Resultados y discusiones

#### 4.3.1. Caracterización de los nanopigmentos

En la figura 4.1 se muestran los espectros de DRX de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  con valores  $x=0$ , 0.05 y 0.1 tratadas térmicamente a distintas temperaturas de hasta 1200 °C durante 1 hora. Con el método hidrotermal

empleado, a diferencia del método del poliol, el producto obtenido presenta cristalinidad, tratándose de circonita monoclinica casi exclusivamente, tal y como puede verse en las figuras 4.1 a, b y c. Los picos que aparecen a valores de  $2\theta^\circ$  alrededor de 17.5, 24.1, 24.5, 28.1, 31.6, 34.1, 35.3, 38.6, 41.0, 44.9, 49.3, 50.2, 54.3, 55.4, 59.9 y 63.1 se atribuyen a la circonita monoclinica (PDF 00-037-1484). Se puede observar además un pequeño pico adicional con valor de  $2\theta^\circ$  a 30, que podría corresponder a la circonita tetragonal y/o cúbica (PDF 01-088-1007 y 00-049-1642 respectivamente). Aunque por los resultados obtenidos por microscopia Raman para las muestras no tratadas térmicamente se puede atribuir a la circonita tetragonal.<sup>13</sup>

Este pico adicional de la circonita tetragonal desaparece cuando tratamos térmicamente a 700 °C durante 1 h, a esta temperatura tenemos tan solo circonita monoclinica como única fase presente, aunque a diferencia de lo que sucedía en el método del poliol, a cantidades de dopante por encima de  $x=0.05$ , aparecen picos con valores de  $2\theta^\circ$  de 20.2, 22.7 y 24.9 que corresponden a ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 01-087-0562). Este compuesto desaparece con el aumento de la temperatura en el tratamiento térmico.

Del mismo modo que en el método del poliol se han caracterizado las nanopartículas tratadas térmicamente a 800 °C durante 3 h con mayor profundidad, en el caso del método hidrotermal se caracterizarán las nanopartículas tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h, considerándose en cada método dicho tratamiento térmico como óptimo para la obtención de la fase cristalina monoclinica.

En la figura 4.2 se muestran los espectros de DRX de toda la serie de muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h, puede observarse la fase cristalina monoclinica como la única presente en todas las composiciones, aunque a partir de valores de  $x=0.05$  y hasta  $x=0.1$  se presenta de forma minoritaria el compuesto de ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



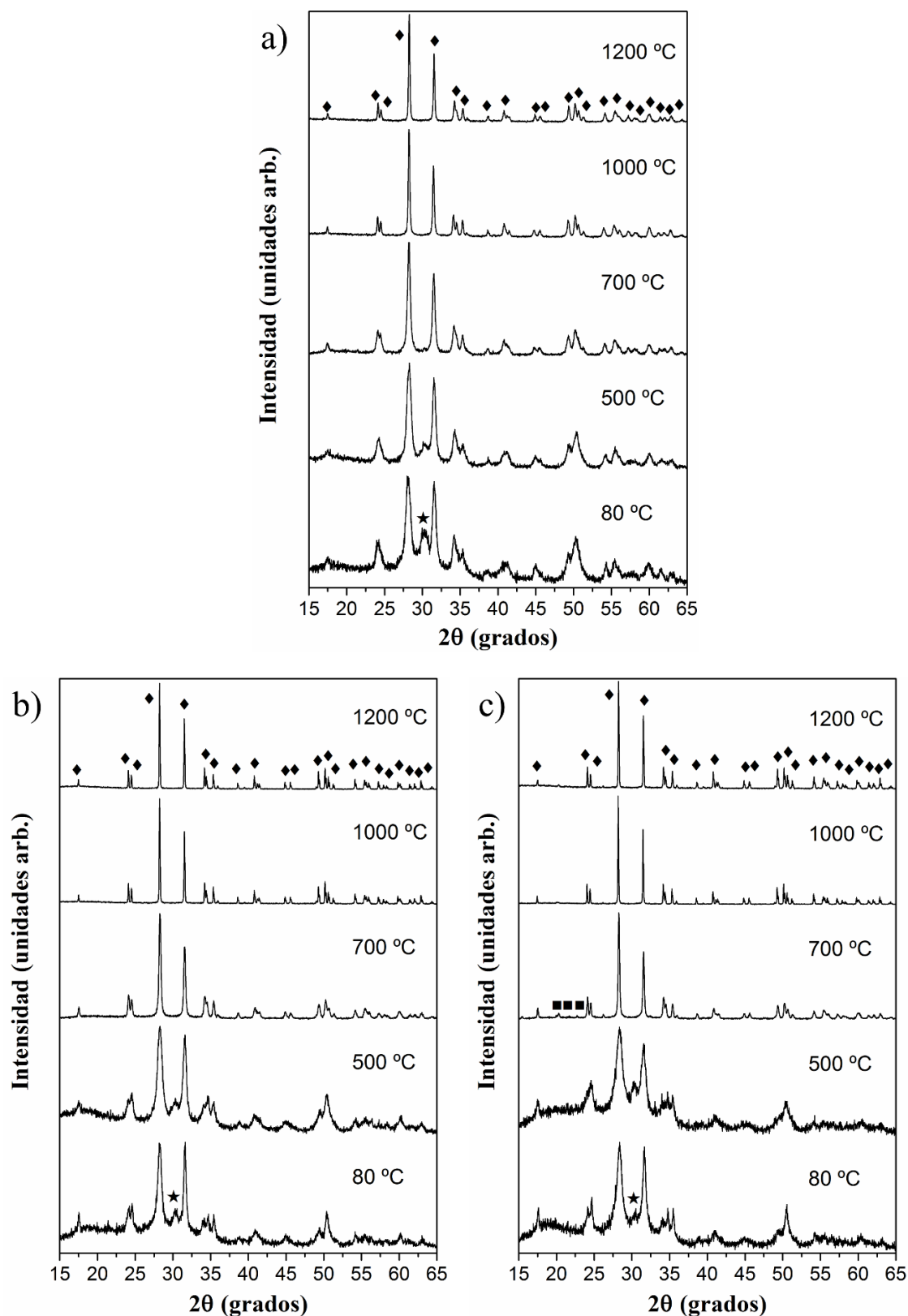


Figura 4.1. Patrones de DRX de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h, siendo a)  $x=0$ ; b)  $x=0.05$  y c)  $x=0.1$ . ◆ indica circona monoclinica, ★ circona tetragonal y ■  $ZrV_2O_7$ .

Fijándose en los picos más intensos (28.1 y 31.6 2θ°) de toda la serie se aprecia una disminución de la anchura de los mismo con el aumento de la cantidad de dopante. Esta tendencia, ya observada en el caso del poliol, indica un crecimiento en el tamaño de cristalito (a mayor anchura de pico menor tamaño de cristalito teórico).

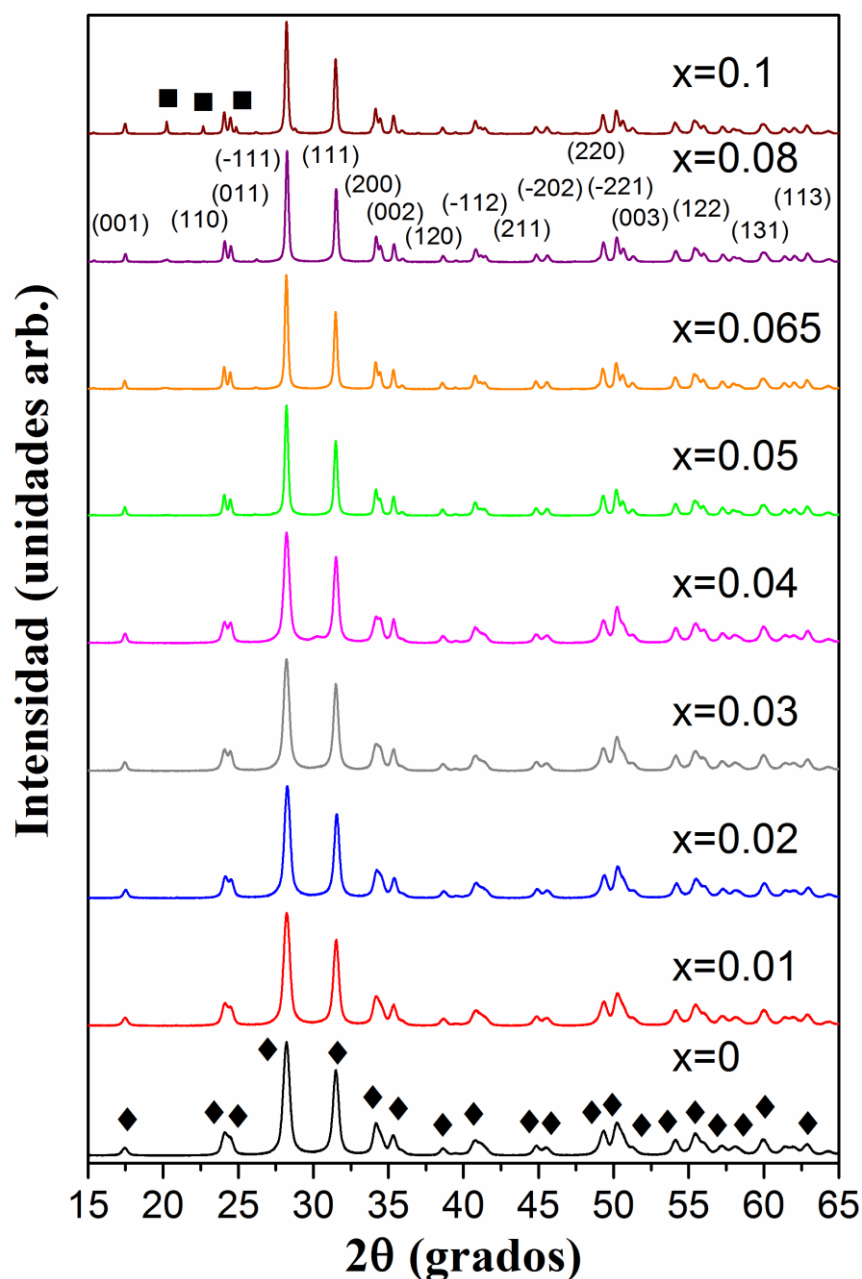


Figura 4.2. Patrones de DRX de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h. ◆ indica circonita monoclinica y ■ ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Los espectros de IR y Raman de las muestras tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h se muestran en las figuras 4.3 y 4.4 respectivamente, con estos espectros se trata de confirmar los resultados obtenidos en DRX, es decir, confirmar la presencia de circona monoclinica y de  $ZrV_2O_7$ .

En la figura 4.3, donde se muestran los espectros de IR, se pueden observar las bandas características de la circona monoclinica<sup>14</sup> sobre 420, 500, 575 y 745  $cm^{-1}$ . La banda sobre 1015  $cm^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace V=O.<sup>15</sup>

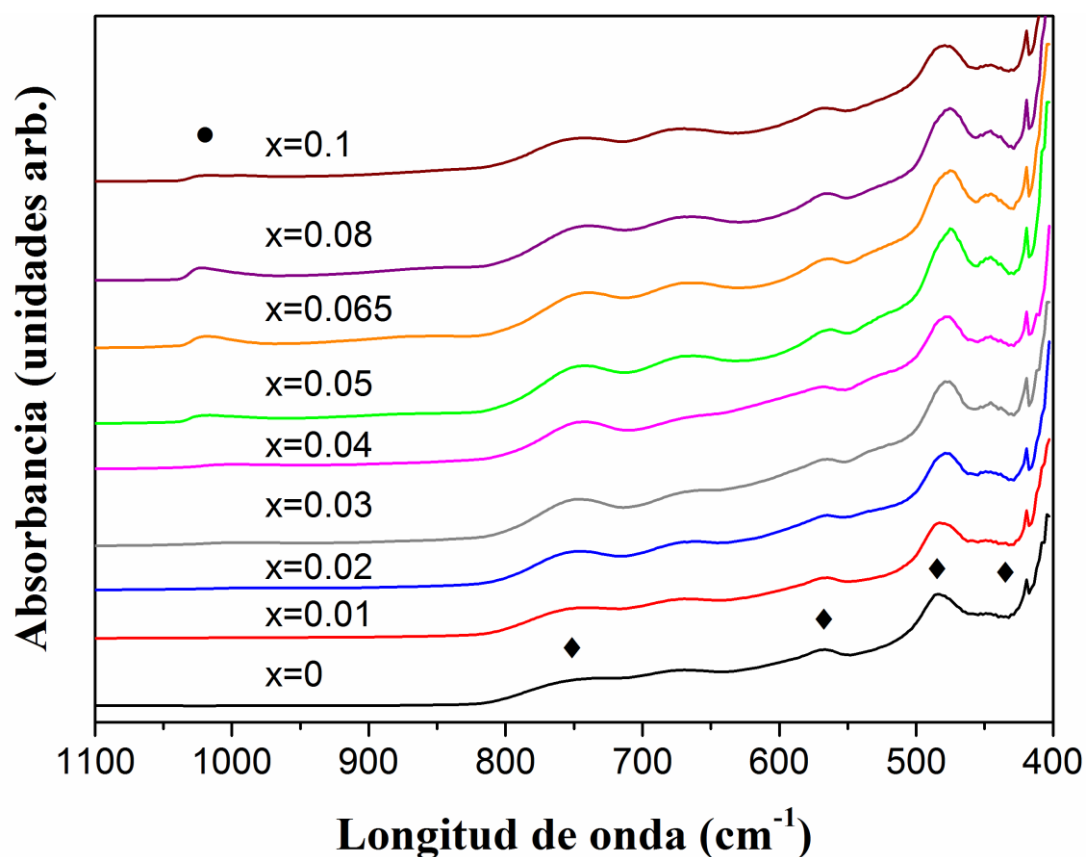


Figura 4.3. Espectro IR de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h. ◆ indica circona monoclinica y ● enlace V=O.

De los espectros Raman mostrados en la figura 4.4 se pueden observar bandas situadas a 180, 190, 220, 305, 335, 345, 380, 475, 500, 540, 560, 615

y 640 cm<sup>-1</sup> que se atribuyen a distintos modos Raman de la circona monoclinica.<sup>16-18</sup> Las bandas que aparecen a 286, 406, 706 y 991 cm<sup>-1</sup> corresponden a los enlaces V=O<sup>18</sup> y son observables a partir de valores de x=0.05. Además, una banda adicional aparece a 769 cm<sup>-1</sup> que se atribuye según la bibliografía<sup>20,21</sup> a ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, compuesto previamente detectado por DRX. En este caso, a diferencia de en el caso del poliol, no tenemos ninguna banda correspondiente a la circona tetragonal.

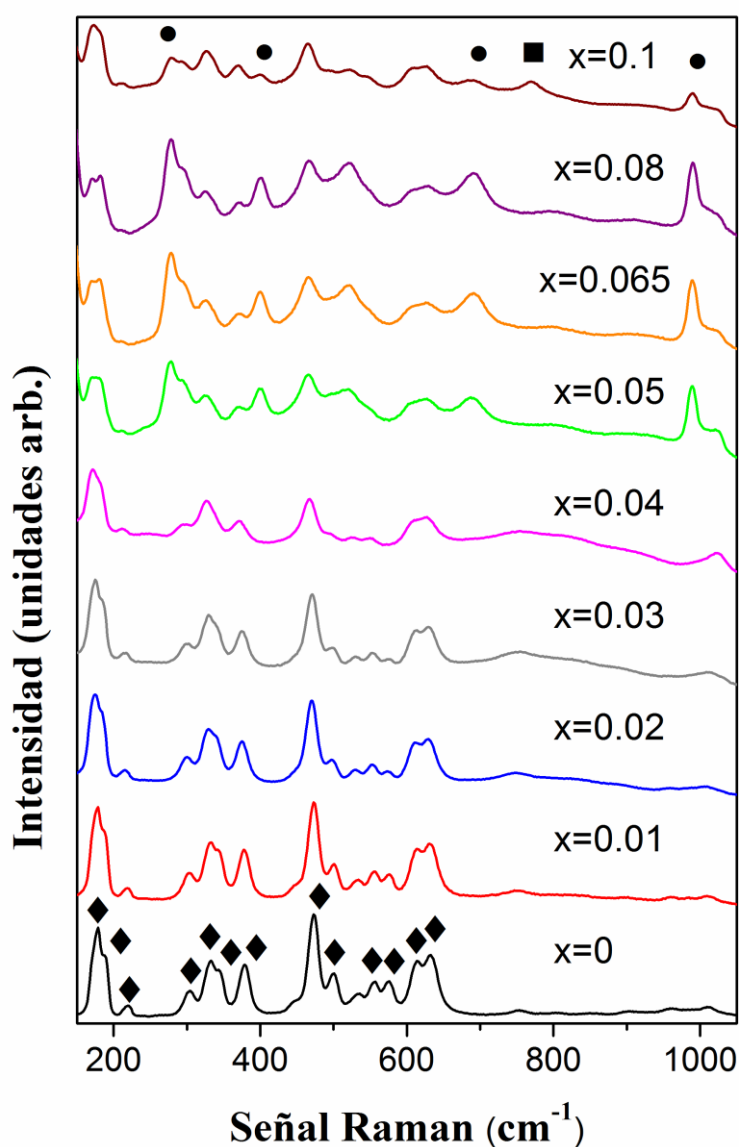


Figura 4.4. Espectro Raman de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h. ◆ indica circona monoclinica, ■ ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y ● enlace V=O.

En la tabla 4.2 se muestra el tamaño de cristalito de las muestras tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h, los tamaños se calcularon mediante el software X'Pert Highscore Plus teniendo en cuenta la corrección de la anchura instrumental usando LaB<sub>6</sub> como estándar. Se puede observar un aumento de tamaño de cristalito con el aumento de la cantidad de dopante, presentando una discontinuidad a partir de valores de x=0.05. Los tamaños en este caso son ligeramente más pequeños que los obtenidos con el método del poliol.

Tabla 4.2. Tamaño de cristalito de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño cristalito (nm)</b>
x=0	20 (3)
x=0.01	21 (3)
x=0.02	23 (3)
x=0.03	24 (3)
x=0.04	25 (3)
x=0.05	43 (2)
x=0.065	47 (2)
x=0.08	50 (2)
x=0.1	53 (2)

Estos tamaños de cristalito se pueden observar también en las micrografías de MEB y MET de las figuras 4.5 y 4.6 respectivamente, en ellas se muestran las composiciones con x=0.05 y 0.1 tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h. Se pueden ver partículas menores a los 100 nm, poco agregadas y con una morfología bien definida, incluso más regular que las obtenidas con el método del poliol.

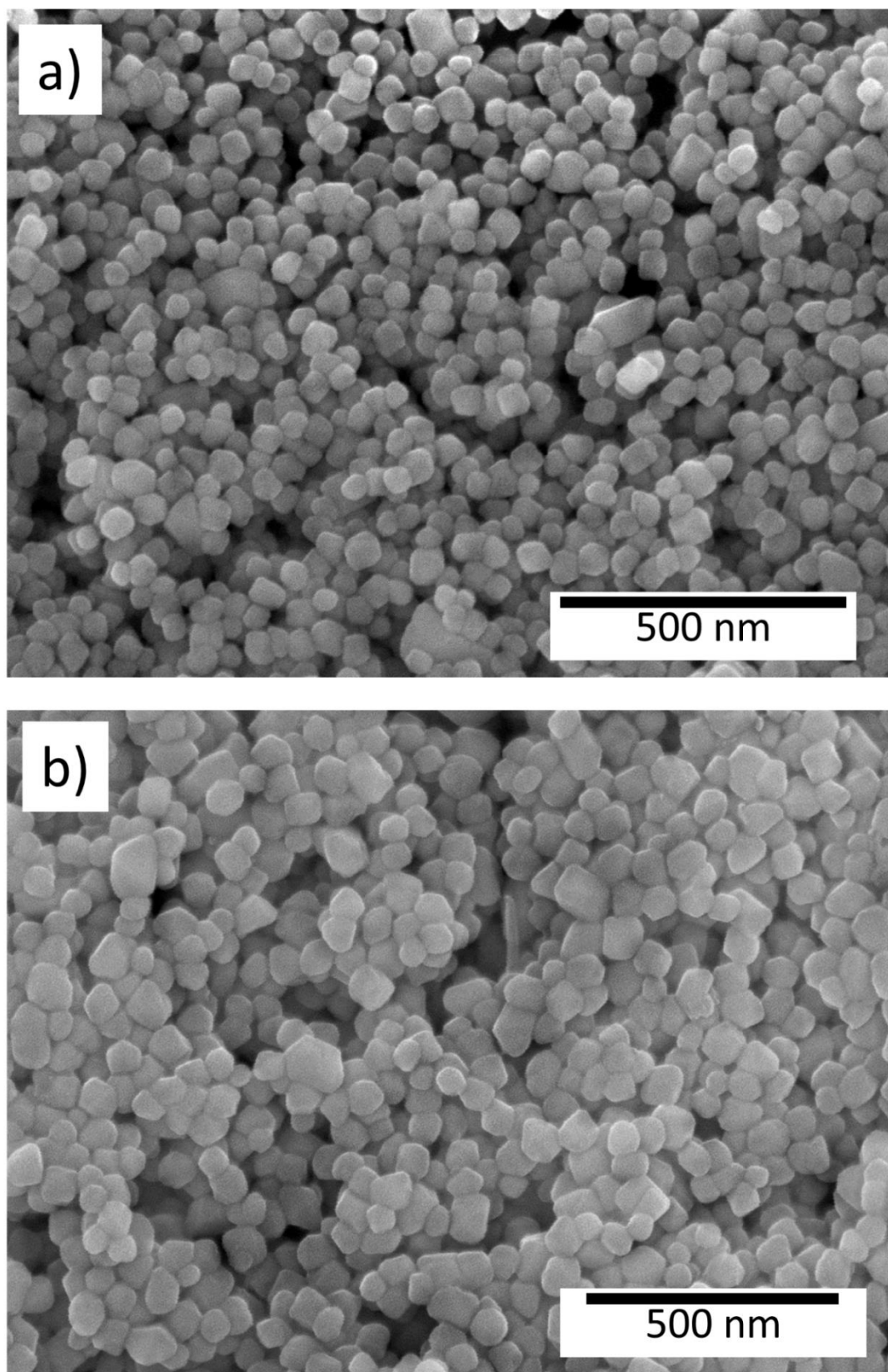


Figura 4.5. Micrografía de MEB de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h con: a) x=0.05 y b) x=0.1.

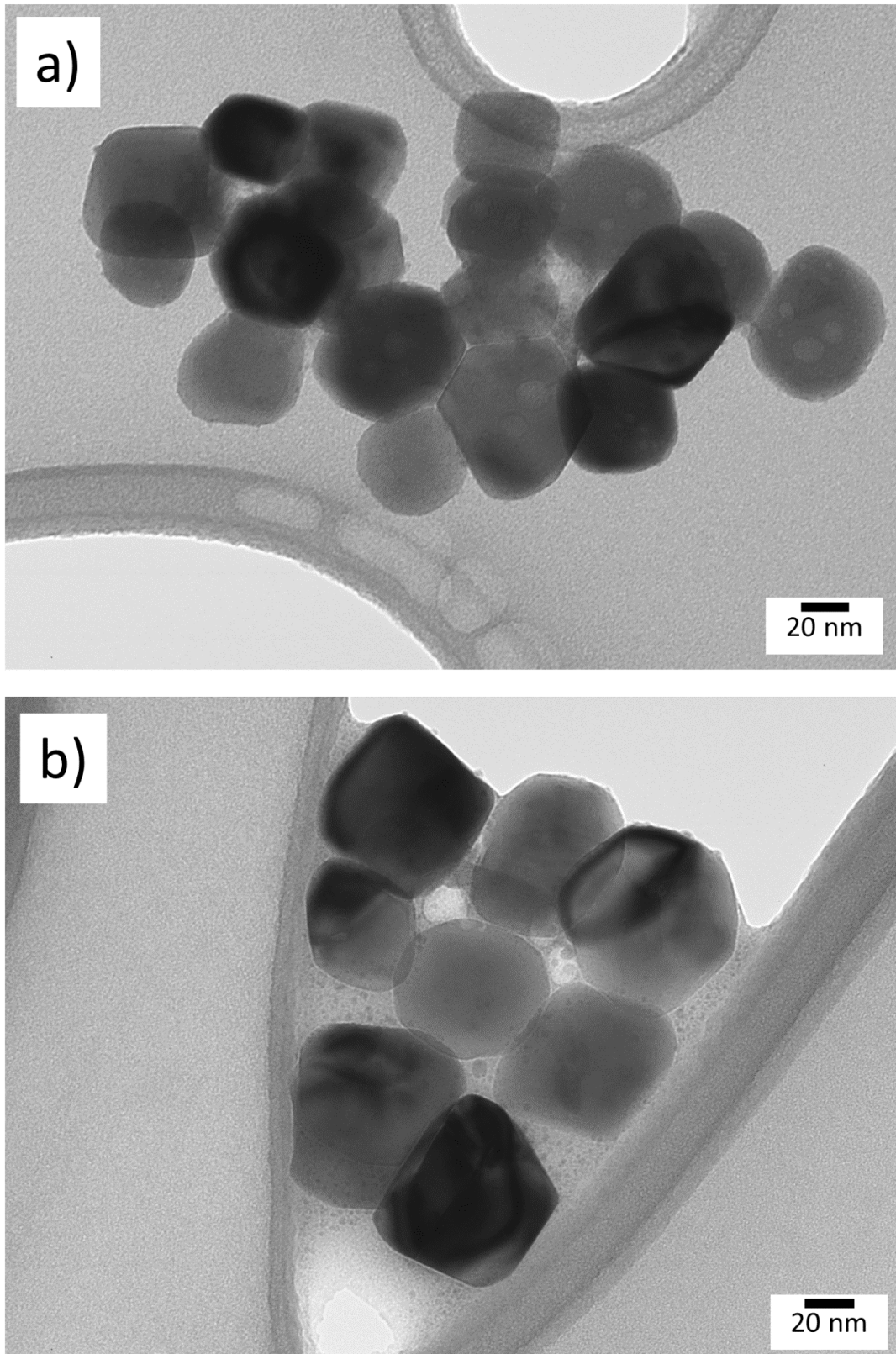


Figura 4.6. Micrografía de MET de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h con: a)  $x=0.05$  y b)  $x=0.1$ .

Los parámetros de red de las muestras tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h fueron calculados utilizando el software X'Pert Highscore Plus. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4 y la representación del volumen de celda frente a la cantidad de dopante en la figura 4.8, se puede observar el descenso del volumen de celda con el aumento de la cantidad de dopante. De estos datos se confirma el mecanismo de formación de disolución sólida inferido en el capítulo 3, donde el catión Zr<sup>4+</sup> es sustituido por V<sup>4+</sup>. Este descenso en el volumen de celda sufre una alteración en x=0.05 para seguidamente estabilizarse, esta alteración no es casual, sino que puede estar causada por la formación del compuesto de ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Por tanto, el límite de solubilidad del V en la red huésped se encuentra en torno a valores de x=0.05.

Tabla 4.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento Rietveld de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å <sup>3</sup> )	R <sub>exp</sub>	WRp	GoF
x=0	5.1482 (1)	5.2015 (1)	5.3196 (1)	99.221 (1)	140.610 (5)	3.77	6.44	2.93
x=0.01	5.1463 (1)	5.1998 (1)	5.3203 (1)	99.211 (1)	140.533 (5)	3.81	6.59	3.00
x=0.02	5.1451 (1)	5.2009 (1)	5.3184 (1)	99.229 (1)	140.473 (5)	3.95	7.25	3.38
x=0.03	5.1442 (1)	5.2008 (2)	5.3180 (2)	99.221 (2)	140.438 (8)	3.84	7.7	4.02
x=0.04	5.1433 (2)	5.2013 (2)	5.3177 (2)	99.206 (2)	140.428 (9)	3.89	6.69	2.96
x=0.05	5.1432 (1)	5.2053 (1)	5.3157 (1)	99.189 (1)	140.483 (5)	3.77	6.56	3.03
x=0.065	5.1432 (1)	5.2049 (1)	5.3162 (1)	99.181 (1)	140.489 (5)	3.85	7.94	4.26
x=0.08	5.1432 (1)	5.2045 (1)	5.3170 (1)	99.173 (1)	140.503 (5)	3.94	9.1	5.33
x=0.1	5.1430 (1)	5.2037 (1)	5.3176 (1)	99.163 (1)	140.498 (5)	3.94	8.67	4.84



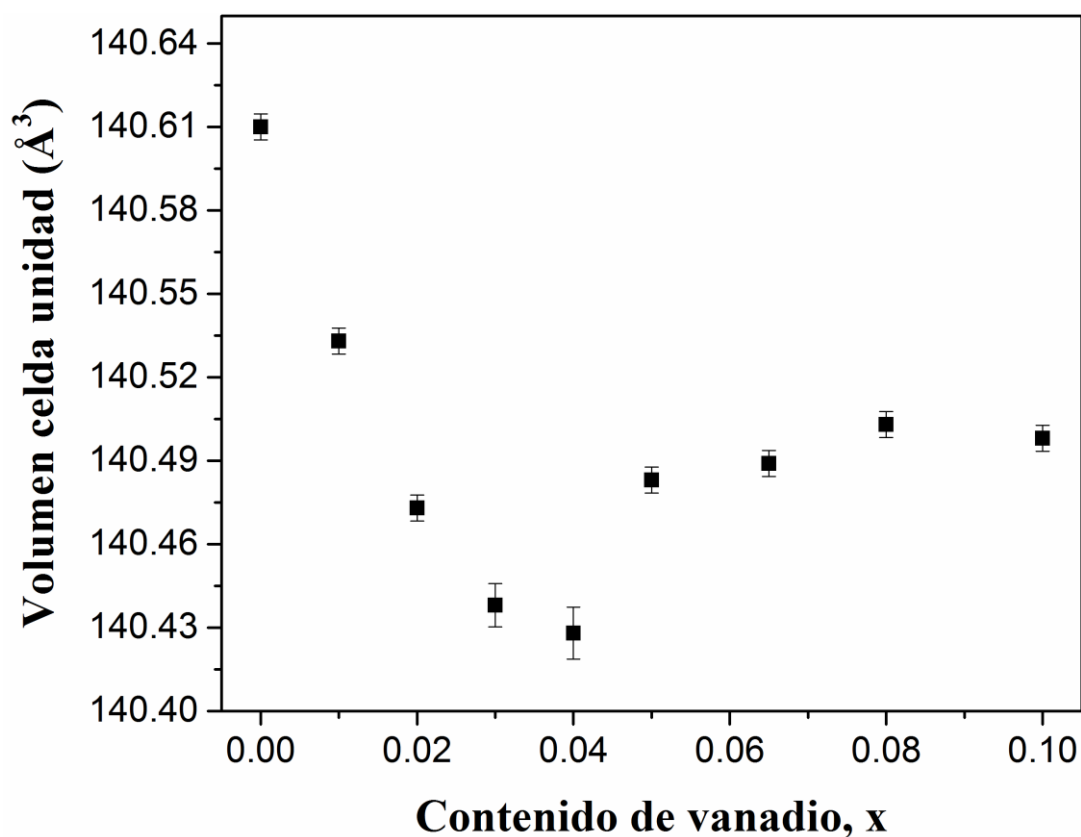


Figura 4.7. Volumen de la celda unidad de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h.

Los espectros DEX de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$ , tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h y con valores de  $x=0.02$ , 0.05 y 0.1 se muestran en la figura 4.8. La tendencia que se observa es la misma que en el caso del polioliol, es decir, se produce un aumento del vanadio detectado con el aumento de la cantidad nominal. En este caso, además, para el valor de  $x=0.1$  se puede observar un incremento mayor que el detectado en el caso del polioliol, achacable a la presencia del  $ZrV_2O_7$ .

En la figura 4.9 se muestran los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa, de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h. Los espectros son prácticamente idénticos a los obtenidos en el método del polioliol, aunque con una mayor definición de las bandas.

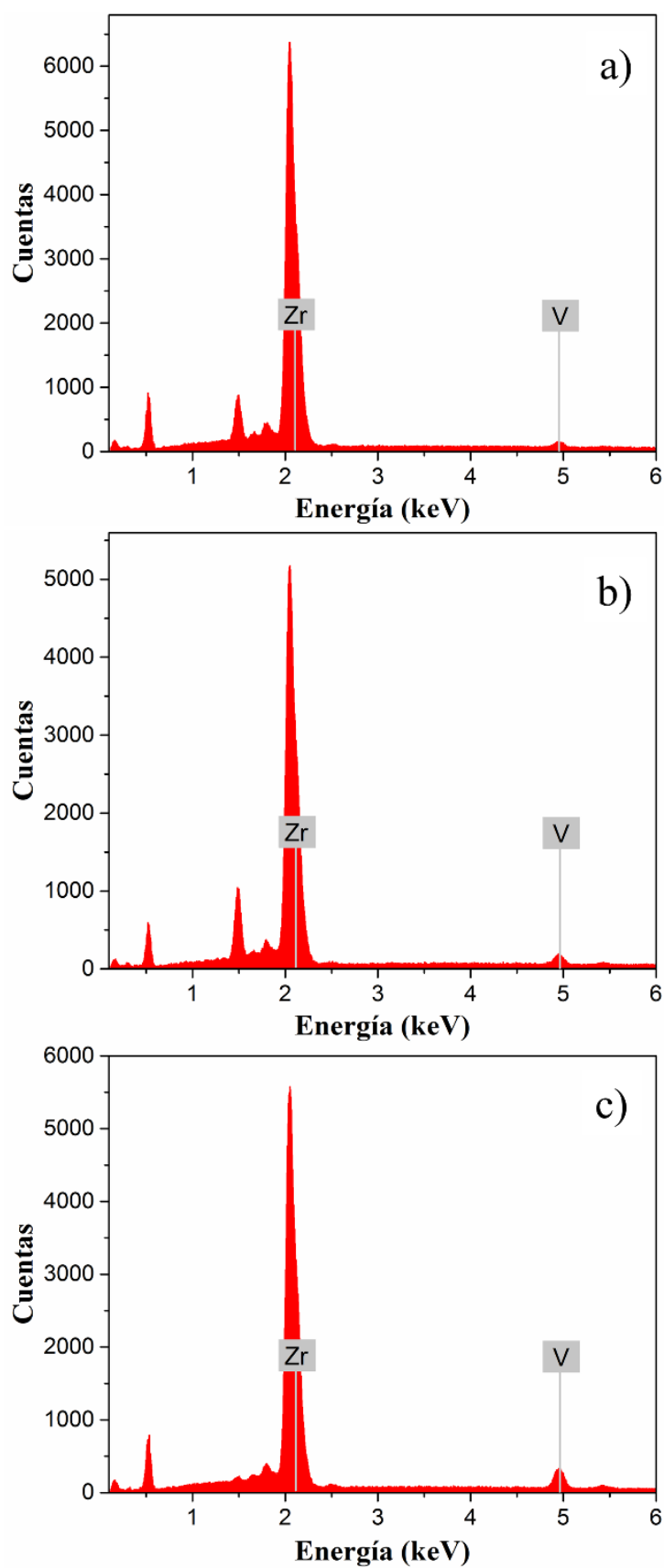


Figura 4.8. Espectros DEX de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h: a) x=0.015; b) x=0.05; c) x=0.1.

La asignación de las bandas va a ser la misma que se vio en el método del poliol. La banda intensa entre 200 y 300 nm, que es considerada en la muestra sin dopar, como al menos la convolución de tres componentes, puede asociarse a mecanismos de transferencia de carga.<sup>22</sup> Las muestras dopadas, además, presentan una banda situada en torno a 350-400 nm, la cual se encuentra reportada para algunos compuestos de V(IV) como el V(OBut)<sub>4</sub>.<sup>23</sup>

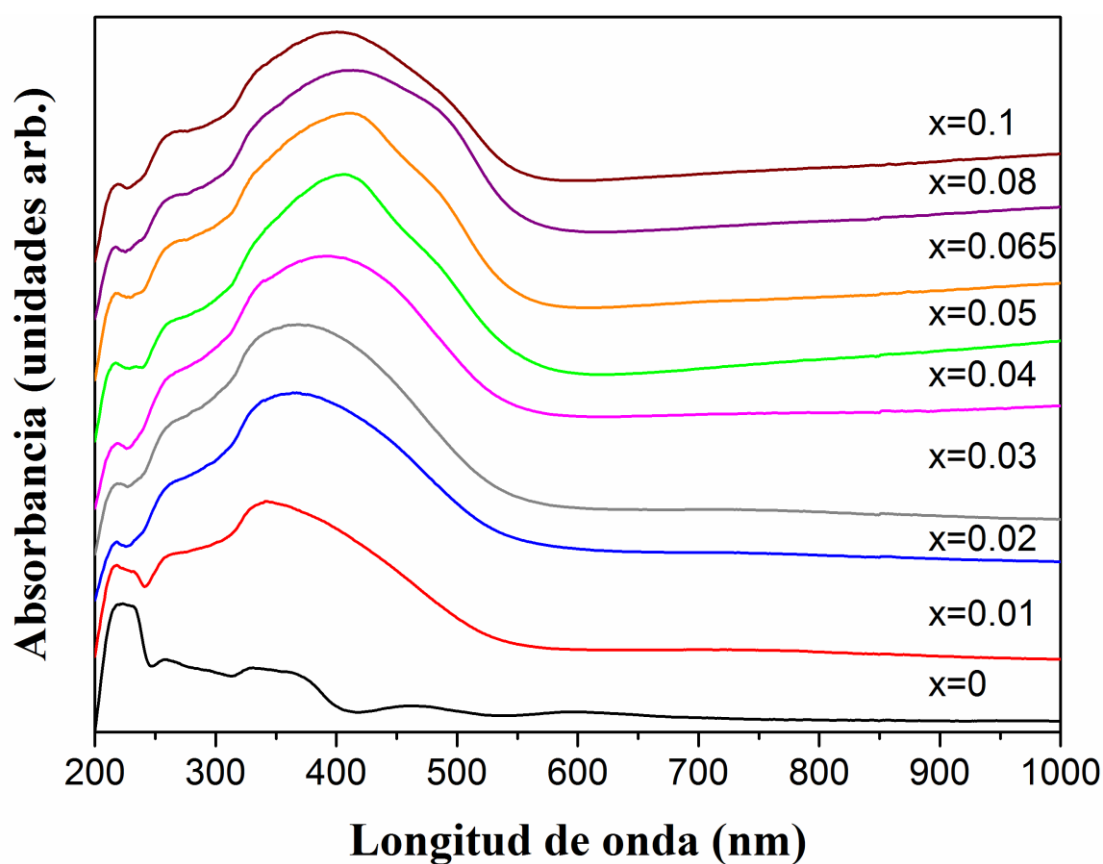


Figura 4.9. Espectro UV-Vis de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$  tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h.

En la figura 4.10 se puede observar una fotografía de los nanopigmentos tal cual se han obtenido (sin tratamiento térmico (80 °C)) y los tratados térmicamente a 700 °C durante 1 h.

Si se comparan los resultados obtenidos, con los del método del poliol, visualmente queda muy claro el efecto que produce la obtención del producto con fase cristalina monoclinica directamente. Mientras que con éste método se obtienen coloraciones amarillas, en el método del poliol se obtenían pigmentos verdes claros. Una vez tratados térmicamente en los dos casos se desarrollan coloraciones amarillas intensas.

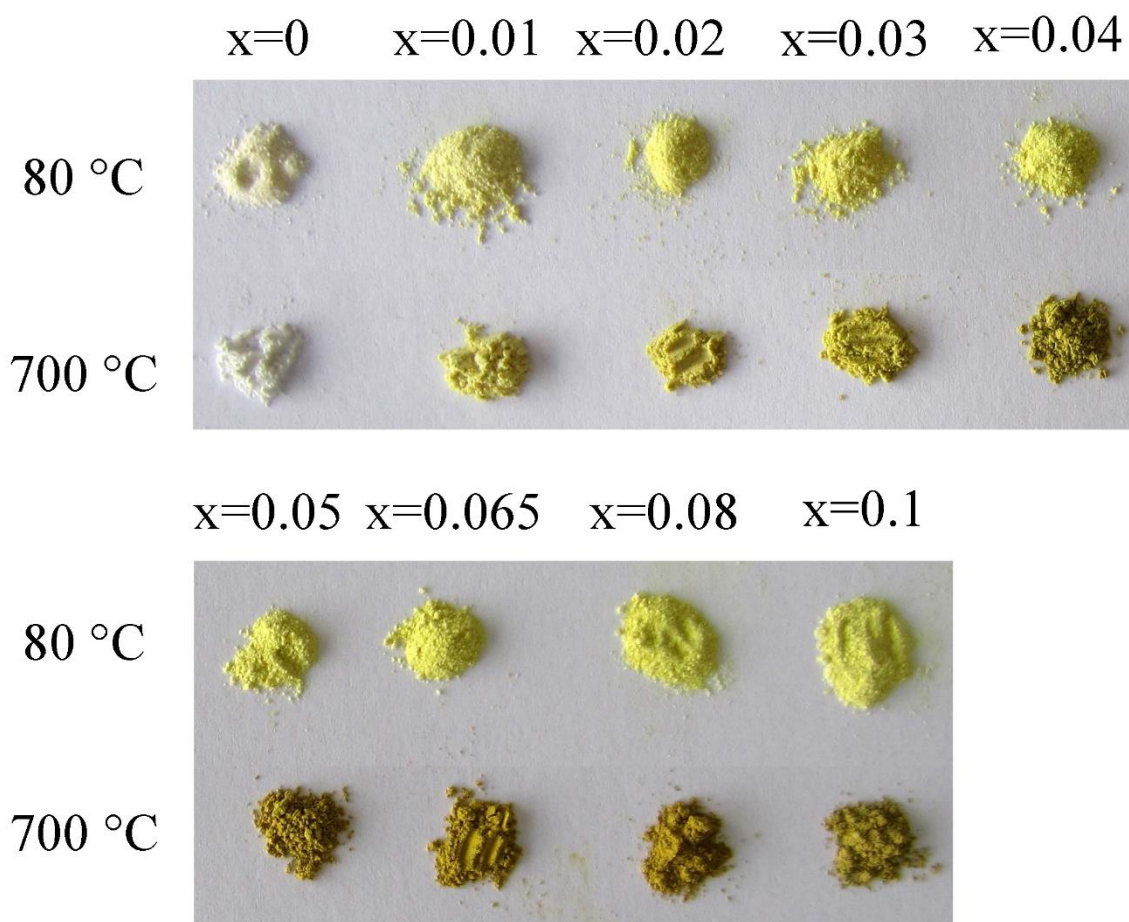


Figura 4.10. Fotografía de los nanopigmentos de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tal cual obtenidos (80 °C) y tratados térmicamente a 700 °C durante 1 h.

Las coordenadas cromáticas de las dos series de muestras se pueden ver en la figura 4.11. En las muestras sin tratar térmicamente (80 °C) se puede apreciar el incremento del parámetro b\* respecto al método del poliol, mientras

que en el caso de las que están tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h todos los parámetros son muy parecidos en los dos casos.

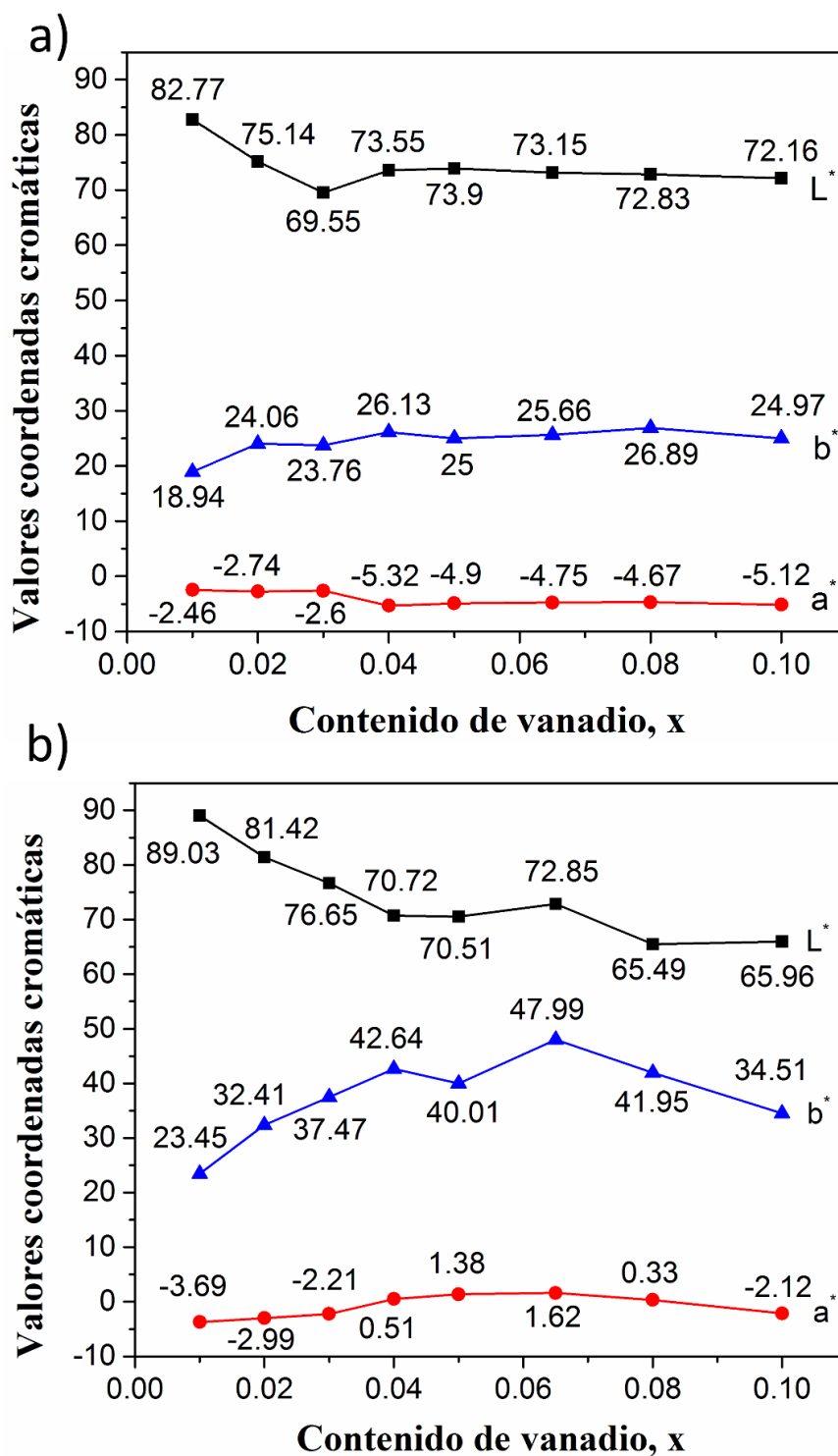


Figura 4.11. Coordenadas cromáticas de las muestras de  $V_xZr_{1-x}O_2$ : a) Sin tratar térmicamente y b) tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h.

En la figura 4.12 se representan los valores de potencial Z de las muestras V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h con valores de x=0 y 0.05. El punto isoeléctrico se encuentra en valores de pH sobre 3 para la muestra dopada y sobre 5.5 en la no dopada, poniendo de manifiesto una cierta dependencia del punto isoeléctrico con el dopante. En cualquier caso, la muestra sin dopar se encuentra en el rango habitual reportado en la bibliografía<sup>24,25</sup>, que se sitúa entre valores de 4 y 11. La muestra dopada se encuentra un poco por debajo (sobre pH 3), como ocurría en el caso del método del poliol, donde las dos muestras ensayadas presentan puntos isoeléctricos sobre pH 2.5. A partir de valores de pH alrededor de 8, para la muestra dopada, se obtienen valores más negativos de potencial Z (menores de -30 mV), la muestra no dopada presenta valores más pequeños, llegando a -30 mV a valores de pH de 12.

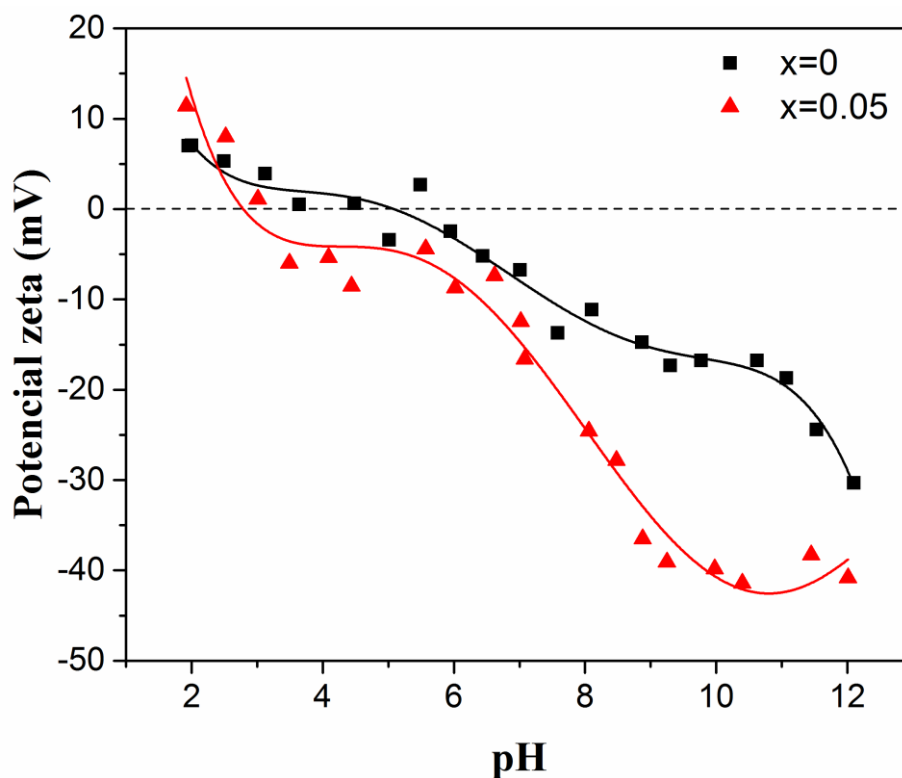


Figura 4.12. Potencial Zeta y punto isoeléctrico de las muestras de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h : ■ x=0; ▲ x=0.05.

#### 4.3.2. Pruebas de esmaltado

Con intención de comparar los resultados obtenidos con este método de preparación, con los vistos con anterioridad en el método del poliol, se realizaron pruebas de esmaltado en las mismas condiciones, es decir, se empleó la misma frita comercial de composición  $\text{CaO-ZnO-SiO}_2$ , utilizando una mezcla de frita y pigmento (5% en peso). Para homogeneizar la mezcla se utilizó un mortero de ágata durante 20 minutos añadiendo pequeñas cantidades de EtOH, se secó en horno a 80 °C durante 30 minutos y se prensó con una prensa hidráulica en forma de pastillas. Finalmente se utilizó una rampa de 120 minutos para llegar a 950 °C y se mantuvo 5 minutos a esta temperatura.

En este caso se utilizaron nanopigmentos con las composiciones  $x=0.02$ , 0.05 y 0.1, así como dos temperaturas de tratamiento térmico de los pigmentos distintas (700 y 1200 °C durante 1 h) y las muestras sin tratar térmicamente (80 °C). A modo de referencia se utilizó también la frita comercial sin pigmento, etiquetada como “frita”.

En la figura 4.13 se muestra una fotografía de los esmaltes obtenidos, a simple vista, el cambio más importante observado, respecto a los esmaltes obtenidos con las muestras del método del poliol, se encuentra cuando se emplean los pigmentos sin tratar térmicamente (80 °C). En el método hidrotermal se obtienen esmaltes con una ligera coloración amarilla, incrementando el tono hasta valores de  $x=0.05$ , mientras que en el caso del método del poliol no se obtenía ninguna coloración, siendo prácticamente igual a la frita de referencia. En la figura 4.14, en la que se muestran los valores de las coordenadas cromáticas correspondiente, se pueden comparar estos valores.

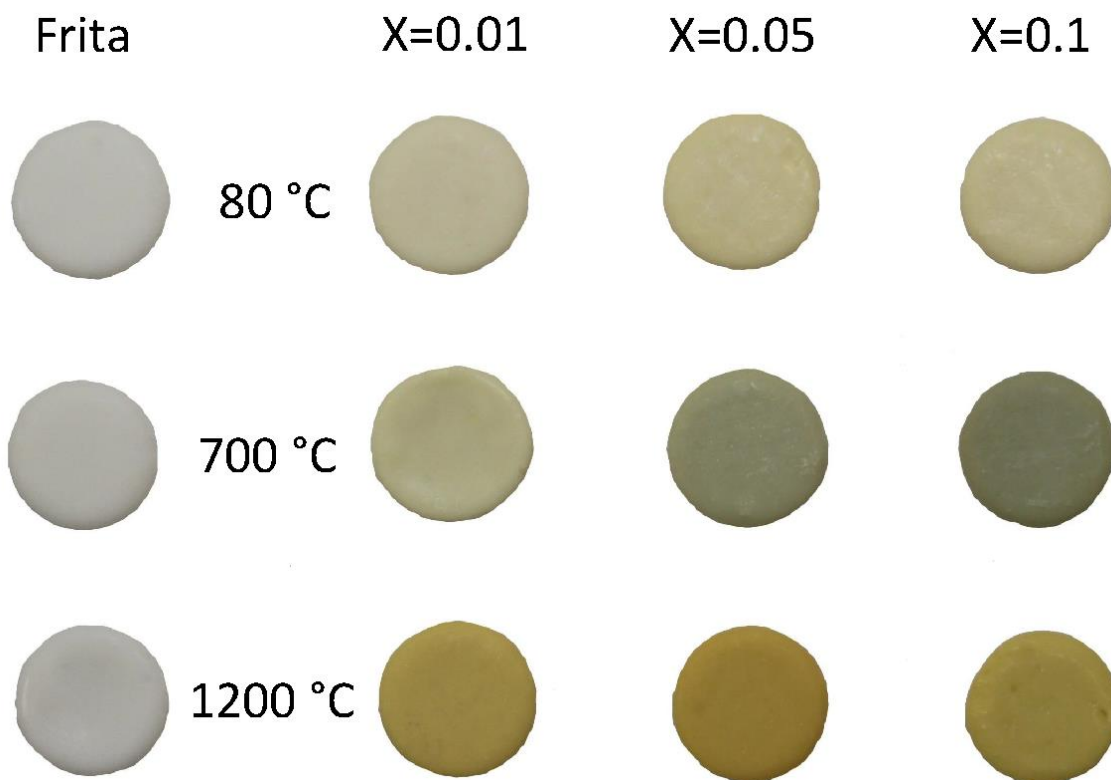


Figura 4.13. Fotografía de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con composiciones x=0.02, 0.05 y 0.1 tal cual obtenidos (80 °C) y tratados térmicamente a 700 y 1200 °C durante 1 h, así como solo la frita como referencia.

En los casos de las muestras tratadas térmicamente a 700 y 1200 °C durante 1 h, los valores obtenidos por los dos métodos son bastante parecidos, presentando valores de la componente b\* ligeramente mayores en el caso del método del poliol, aunque es necesario tener en cuenta las diferentes temperaturas y tiempos de los tratamientos térmicos de los pigmentos utilizados, 700 y 1200 °C durante 1 h en el caso del método hidrotermal; 800 y 1300 °C durante 3 h en el caso del método del poliol. En el caso de los pigmentos tratados térmicamente a 1200 °C durante 1 h se obtienen valores de color amarillo parecidos a los reportados en la bibliografía.<sup>26,27</sup>



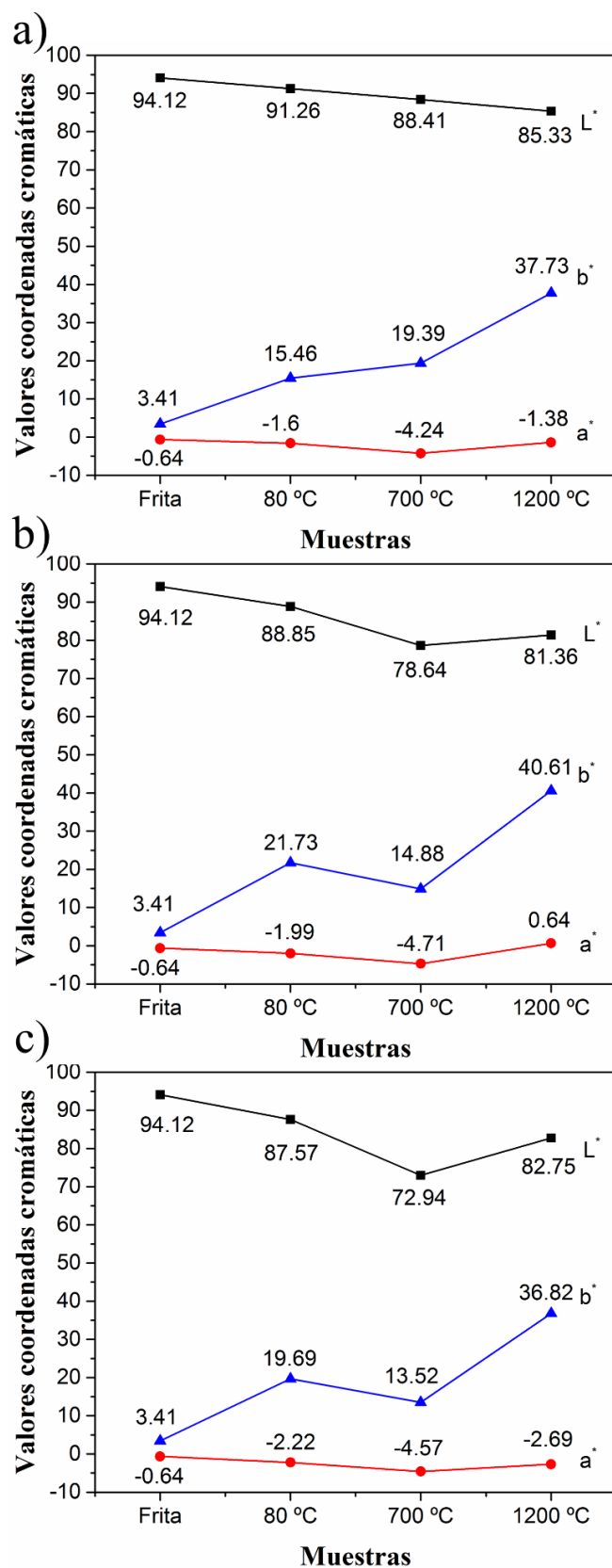


Figura 4.14. Coordenadas cromáticas de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de  $V_xZr_{1-x}O_2$  sin ningún tratamiento térmico (80 °C) y tratados térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h: a)  $x=0.02$ ; b)  $x=0.05$  y c)  $x=0.1$ .

#### 4.4. Conclusiones

Se han preparada una serie de nanopigmentos de V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con composición nominal  $0 \leq x \leq 0.1$  mediante el método hidrotermal. Los nanopigmentos obtenidos presentan fase monoclinica mayoritariamente junto con una fase minoritaria tetragonal. Para obtener únicamente la fase cristalina monoclinica y realizar un estudio de la evolución de los mismos fueron tratados a temperaturas de hasta 1200 °C durante 1 h.

Con un tratamiento térmico de 700 °C durante 1 h se obtiene la circona monoclinica como única fase cristalina, aunque se forma también un compuesto minoritario de ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a partir de valores  $x=0.05$  hasta  $x=0.1$ .

Las principales características de estas muestras tratadas térmicamente a 700 °C durante 1 h son:

El mecanismo de formación corresponde con el de una disolución sólida donde el Zr es sustituido por el V, igual al observado en el caso del método del poliol, aunque en este caso la formación del compuesto de ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> provoca cierta alteración en los datos de volumen de celda unidad obtenidos. La morfología observada por MEB y MET muestra nanopartículas con tamaños por debajo de los 100 nm, bien definidas y dispersas. La coloración de los nanopigmentos sin tratar térmicamente es amarilla clara, a diferencia de los del método del poliol que son verdes claros. Una vez tratados térmicamente a 700 °C durante 1 h tienen una coloración parecida. En las pruebas de esmaltado, con la frita comercial utilizada, se pueden utilizar los pigmentos obtenidos directamente sin ningún tratamiento térmico, obteniendo coloración amarilla muy clara y obteniéndose colores más intensos mediante tratamiento térmico.

## 4.5. Bibliografía

- [1] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, W. Zhong, *Materials Letters*, 2002, 55, 281-284.
- [2] S. Obata, M. Kato, H. Yokoyama, Y. Iwata, M. Kikumoto, O. Sakurada, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2011, 119 [3], 208-213.
- [3] J-H. Kim, B-R. Son, D-H. Yoon, K-T. Hwang, H-G. Noh, W-S. Cho, U-S. Kim, *Ceramics International*, 2012, 38, 5707-5712.
- [4] M. Jovaní, M. Domingo, T. R. Machado, E. Longo, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, *Dyes and Pigments*, 2015, 116, 106-113.
- [5] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai, S. Ke, *Ceramics International*, 2015, 41, 12515-12528.
- [6] C. Guiot, S. Grandjean, S. Lemonnier, J. P. Jolivet, P. Batail, *Crystal Growth & Design*, 2009, 9, 2548-3550.
- [7] S. D. Meetei, S. D. Singh, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587, 143-147.
- [8] T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Matsushita, M. Yoshimura, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 14, 2054-2057.
- [9] X. Jiao, D. Chen, L. Xiao, *Journal of Crystal Growth*, 2003, 258, 158-162.
- [10] D. Qin, H. Chen, *Journal of Materials Science*, 2006, 41, 7059-7063.
- [11] T. M. Arantes, G. P. Mambrini, D. G. Stroppa, E. R. Leite, E. Longo, A. J. Ramirez, E. R. Camargo, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12, 3105-3110.

- [12] Z. Wang, Y. Lu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao, M. Zhang, W. Deng, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 396, 9-15.
- [13] J.M. Calatayud, J. Alarcón, *Dyes and Pigments*, en proceso de revisión, disponible en el anexo.
- [14] S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lü, Z. S. Yang, G. J. Zhou, H. P. Zhang, Y. Y. Zhou, S. M. Wang, *Optical Materials*, 2006, 28, 1222-1226.
- [15] B. Vlčková, B. Strauch, M. Horák, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1987, 52, 686-695.
- [16] D. Gazzoli, G. Mattei, M. Valigi, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38, 824-831.
- [17] E. F. Lopez, V. S. Escribano, M. Panizza, M. M. Carnasciali, G. Busca, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1891-1897.
- [18] B-K. Kim, H-O. Hamaguchi, *Physica Status Solidi (b)*, 1997, 203, 557-563.
- [19] J. T. Muya, I. K. Kajimini, O. E. Kasende, *Spectroscopy Letters*, 2014, 47, 107-113.
- [20] U. L. C. Hemamala, F. El-Ghusein, D. V. S. Muthu, A. M. Krogh Andersen, S. Carlson, L. Ouyang, M. B. Kruger, *Solid State Communications*, 2007, 141, 680-684.
- [21] T. Sakuntala, A. K. Arora, V. Sivasubramanian, R. Rao, S. Kalavathi, S. K. Deb, *Physical Review B*, 2007, 75, 174119,1-6.
- [22] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, 1825-1831.
- [23] E. C. Alyea, D. C. Bradley, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, 16, 2330-2333.

[24] Y. Jia, C. Duran, Y. Hotta, K. Sato, K. Watari, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291, 292-295.

[25] C. Renger, P. Kuschel, A. Kristoffersson, B. Clauss, W. Oppermann, W. Sigmund, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, 1467-1474.

[26] R. Galindo, C. Gargori, N. Fas, M. Llusar, G. Monrós, *Ceramics International*, 2015, 41, 6364-6372.

[27] R. Galindo, C. Gargori, M. Llusar, A. García, J. Badenes, G. Monrós, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2011, 50, 219-224.



## **CAPÍTULO 5.**

# **Nanopigmentos de Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método del polioliol**

El contenido de este capítulo ha sido publicado en:

**Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> inorganic orange nano-pigments prepared by a relative long hydrocarbon chain polyol**, J. M. Calatayud, P. Pardo, J. Alarcón, *Dyes and Pigments*, 2016, 134, 1-8.





## Resumen

En este capítulo se presenta la preparación de una serie de nanopigmentos de  $\text{TiO}_2$  dopados con cromo y antimonio mediante el método del poliol utilizando trietilenglicol. Mediante el calentamiento a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  de una disolución de acetato de antimonio, acetilacetonato de cromo y butóxido de titanio en trietilenglicol, se obtuvieron nanopartículas amorfas con composiciones estequiométricas nominales de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  con valores de  $0 \leq x \leq 0.2$ . Para obtener nanopartículas cristalinas se trató térmicamente a distintas temperaturas de hasta  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Dependiendo de la cantidad de dopante la transición de fase de anatasa a rutilo ocurre entre  $500$  y  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Para obtener rutilo como única fase presente en todas las composiciones fue necesario tratar térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h y siendo estas las muestras que se caracterizaron en mayor profundidad. Finalmente, los nanopigmentos fueron probados con una frita comercial en un proceso de vidriado.



## 5.1. Introducción

Los pigmentos cerámicos convencionales basados en rutilo son ampliamente utilizados en la industria cerámica.<sup>1</sup> De hecho, son una de las categorías de la clasificación CPMA (vista en el capítulo 1) con mayor número de pigmentos cerámicos. Una de las características más importantes de este sistema pigmentante es su distribución de tamaño de partículas en el rango de 1-10  $\mu\text{m}$ , que tal y como se ha visto son demasiado grandes para su aplicación en DOD-IJP si se desea evitar los problemas de obstrucción de los cabezales de inyección.

Un pigmento cerámico naranja ampliamente utilizado, basado en titanio, es el rutilo dopado con cromo y antimonio. Este pigmento ha sido sintetizado y caracterizado por distintos enfoques sintéticos.<sup>2-5</sup> Así Matteuci y col. muestran la evolución de las composiciones de fase durante el proceso de tratamiento térmico de una mezcla de  $\text{TiO}_2$  (anatasa),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  con estequiometría nominal  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$ .<sup>2</sup> Además, estos autores dan algunos parámetros estructurales como las distancias Ti-O y la distorsión de la posición octaédrica que influye directamente en la coloración. En la segunda parte de dicho trabajo, Dondi y col. elucidan el mecanismo responsable de la coloración del pigmento, resaltando la influencia relativa del contraión Sb, junto con la valencia del catión de cromo.<sup>3</sup> Huguenin y Chopin en muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  preparadas por reacción en estado sólido en una amplia gama de composiciones,  $0 \leq x \leq 0.2$  estudiaron los procesos que ocurren durante el tratamiento térmico y su influencia sobre la homogeneidad de la disolución sólida final y la calidad del pigmento.<sup>4</sup> Más recientemente, Gargori y col. comunicaron resultados sobre la preparación de estos pigmentos por diferentes técnicas no convencionales para una muestra con la

composición Cr<sub>0.015</sub>Sb<sub>0.015</sub>Ti<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub> y su posterior evaluación como pigmento cerámico, añadido a gres porcelánico esmaltado y como tintas cerámicas para serigrafía de gres porcelánico.<sup>5</sup> En los últimos años algunos trabajos indican la preparación de amarillo de (Ti,Cr,Sb)O<sub>2</sub> por el llamado método CERCOL.<sup>6-8</sup> De hecho, estos nanopigmentos se prepararon en un medio orgánico por medio de un procedimiento de poliol modificado como suspensiones para DOD-IJP. También recientemente se han presentado nuevos enfoques sintéticos. Así, Jovani y col. prepararon Cr<sub>0.015</sub>Sb<sub>0.0015</sub>Ti<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub> por una vía solvotermal asistida por microemulsión y probaron su uso potencial para DOD-IJP sobre cerámica.<sup>9</sup>

Teniendo en cuenta tanto los conocimientos básicos actuales sobre el sistema de pigmentación cerámica TiO<sub>2</sub> dopado con Cr y Sb, y la actual necesidad industrial de disponibilidad de nanopartículas, todavía hay aspectos en estos nanopigmentos que necesitan más investigación. Por lo tanto, parece interesante buscar la viabilidad de usar como disolvente polioles de cadena hidrocarbonada relativamente larga y el estudio de las propiedades estructurales y espectroscópicas de los nanopigmentos preparados en una amplia gama de composiciones, así como la dependencia de las coordenadas cromáticas tanto del contenido de dopante como del tamaño de cristalito de las nanopartículas.

El principal objetivo, por lo tanto, en el presente capítulo es la preparación de este nanopigmento cerámico y la obtención de algunos detalles fundamentales del mismo, utilizando el método sintético del poliol para obtener productos finales bien definidos y probar su posible uso en un esmalte cerámico.

## 5.2. Procedimiento experimental

### 5.2.1. Síntesis

Teniendo en cuenta la bibliografía vista anteriormente<sup>6-11</sup> y después de distintos ensayos previos,<sup>12</sup> el procedimiento experimental utilizado para la preparación de las muestras con estequiometría nominal  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  con valores de  $0 \leq x \leq 0.2$  por el método del poliol y que se consideró como el más óptimo fue como se describe:

Siguiendo el diagrama de flujo visto en el capítulo 1 (figura 1.11), se partió de butóxido de titanio ( $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , TBu, Aldrich) que se disolvió en una disolución de acetilacetona (acac) en trietilenglicol (TEG). A esta disolución se añadió las cantidades estequiométricas de acetato de antimonio ( $\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3$ , Sac, Sigma-Aldrich), acetilacetonato de cromo ( $\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$ , Cacac, Fluka) y finalmente agua con una relación molar TBu:acac:H<sub>2</sub>O de 1:0.15:10 respectivamente y con una concentración final respecto al producto de 0.1 M (en la tabla 5.1 se muestran los valores de x elegidos y las cantidades necesarias utilizando un matraz de fondo redondo de 500 mL). Por último, la disolución con todos los reactivos se calentó en un sistema de reflujo a 180 °C durante 2 h, apareciendo un precipitado a los 10 minutos de alcanzar esta temperatura. Una vez enfriado a temperatura ambiente se separó por centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, se lavó tres veces con etanol y se secó en estufa a 80 °C. Se tuvo la precaución de trabajar en atmósfera de nitrógeno con los compuestos hidrolizables como el de titanio y antimonio.

Los tratamientos térmicos fueron realizados con una rampa de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada y después un periodo de una hora a dicha temperatura.

Tabla 5.1. Resumen de las cantidades de reactivo utilizadas en las distintas síntesis de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> en función del valor x.

<b>x</b>	<b>0</b>	<b>0.0125</b>	<b>0.025</b>	<b>0.05</b>	<b>0.1</b>	<b>0.125</b>	<b>0.15</b>	<b>0.2</b>
TEG (mL)	340.56	340.95	341.42	342.39	344.34	345.34	346.32	348.62
acac (mL)	0.554	0.540	0.525	0.498	0.443	0.415	0.388	0.332
TBu (mL)	12.49	12.19	11.88	11.25	10.00	9.38	8.75	7.50
Sac (g)	0	0.1345	0.2690	0.5398	1.0760	1.3450	1.6139	2.1520
Cacac (g)	0	0.1572	0.3144	0.6288	1.3973	1.5718	1.8862	2.5152
H <sub>2</sub> O (mL)	6.48	6.31	6.15	5.83	5.18	4.86	4.53	3.89

### 5.2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización que fueron utilizadas para caracterizar las nanopartículas fueron: la difracción de rayos X, espectroscopia Raman (Horiba modelo XploRA con láser de 638 nm), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DR), microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, potencial Z y coordenadas cromáticas CIELab. Los equipos que fueron utilizados y las condiciones de trabajo se encuentran detallados en el apartado 1.7 del capítulo 1, entre paréntesis se especifica el modelo de equipo utilizado en el caso de que hubiera varios.

## 5.3. Resultados y discusiones

### 5.3.1. Caracterización de los nanopigmentos

El procedimiento de preparación de los nanopigmentos finales consta de dos etapas consecutivas. La primera permite obtener nanopartículas verdosas y pobremente cristalizadas de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> mediante calentamiento de la disolución de partida, con todos los reactivos en TEG, a 180 °C durante 2 h, tal y como se ha descrito previamente. En la figura 5.1, que muestra los

patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a distintas temperaturas y con distintos valores de  $x$ , se puede observar la pobre cristalinidad observada en los productos obtenidos (80 °C), debido a esto es necesaria una segunda etapa que pretende mejorar la cristalinidad y la morfología de las nanopartículas finales, mediante un tratamiento térmico de 1 h a diferentes temperaturas.

Volviendo a la figura 5.1, fijándonos en la muestra sin dopar (a), se puede observar que el precipitado inicial amorfo da paso a temperaturas de 400 °C a una fase cristalina con picos anchos a 25.3, 36.9, 37.7, 38.5, 48.0, 53.84, 55.1 y 62.7 ( $2\theta^\circ$ ) que corresponden a la fase cristalina anatasa (PDF 00-021-1272), a partir de 800 °C aparece otra fase cristalina con picos a 27.4, 36.0, 39.2, 41.2, 44.0, 54.3, 56.6, 62.8, y 64.1 ( $2\theta^\circ$ ) que corresponden a la fase cristalina rutilo (PDF 00-021-1276). En las muestras dopadas (b, c y d) el cambio de fase de anatasa a rutilo se produce a menor temperatura, 600 °C, siendo en la muestra  $x=0.2$  no detectable la fase anatasa. Por tanto, es a partir de 800 °C donde en toda la serie de muestras se encuentra presente el rutilo como única fase cristalina, por tanto, las muestras a 800 °C se caracterizarán más exhaustivamente tal y como se verá a continuación.

En la figura 5.2 se muestran los patrones de DRX de toda la serie de muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, se puede observar cómo tan solo es detectado el rutilo como única fase presente, también se observa un ensanchamiento de los picos con el aumento de la cantidad de dopante, dato relacionado con el tamaño de cristalito, a mayor ensanchamiento de los picos, menor tamaño teórico de cristalito.

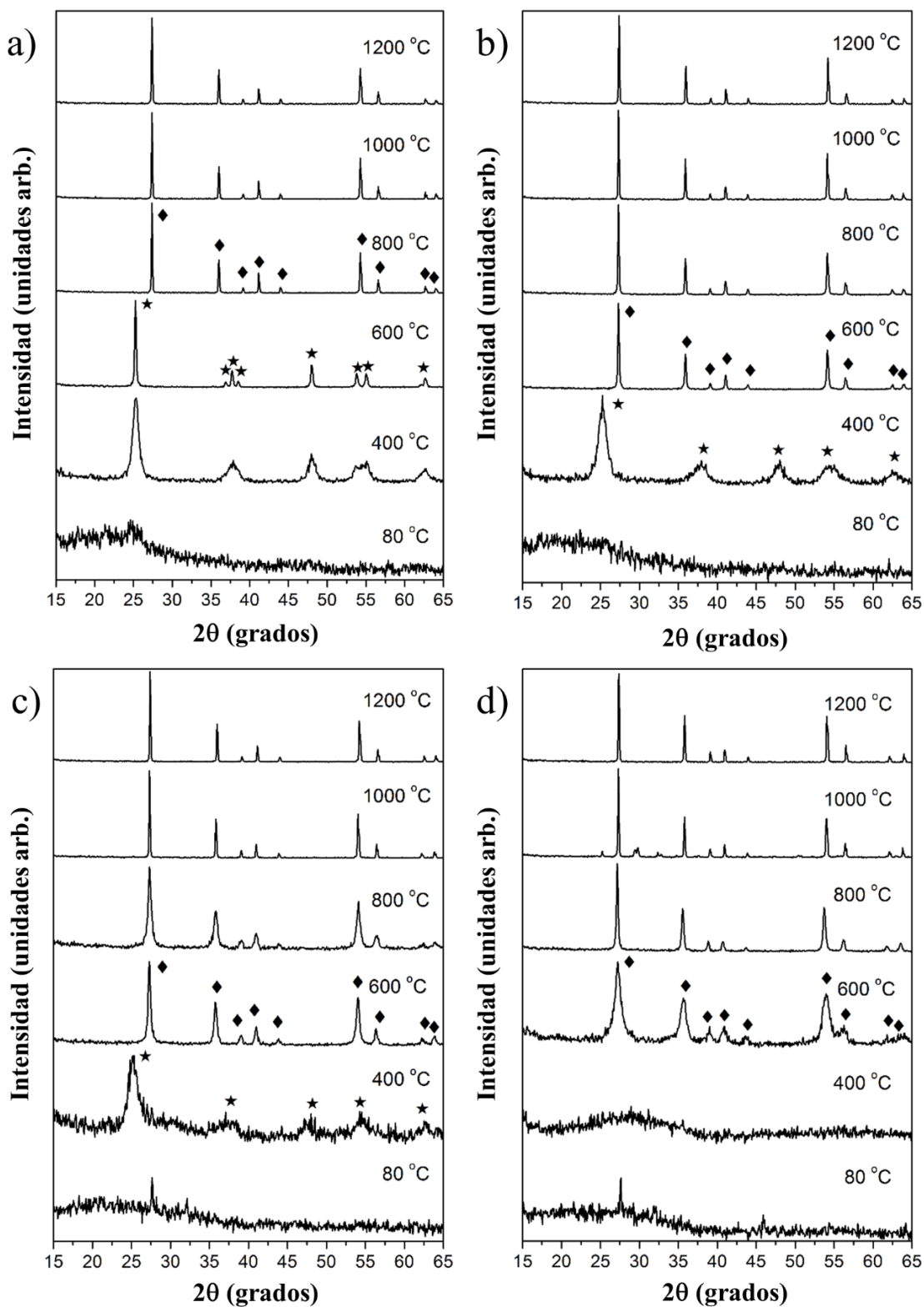


Figura 5.1. Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h, siendo a)  $x=0$ ; b)  $x=0.05$ , c)  $x=0.125$  y d)  $x=0.2$ .  $\blacklozenge$  indica rutilo y  $\star$  anatasa.



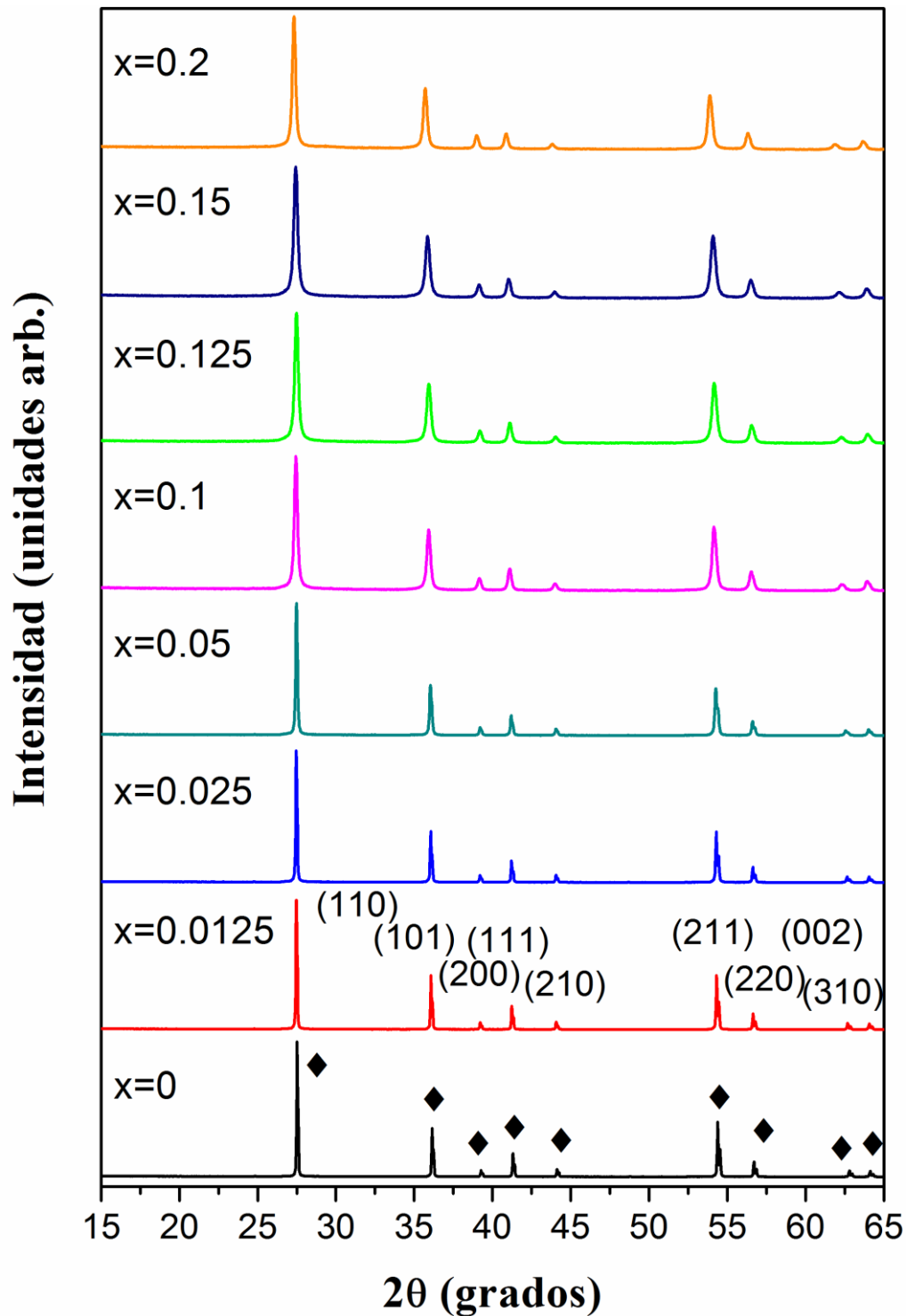


Figura 5.2. Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h. ◆ indica rutilo.

En la figura 5.3 se muestran los patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, tanto a valores de bajo como alto

ángulo  $2\theta^\circ$ , se puede observar un desplazamiento de los picos con el aumento de la cantidad de dopante, lo que está en concordancia con la formación de una disolución sólida.

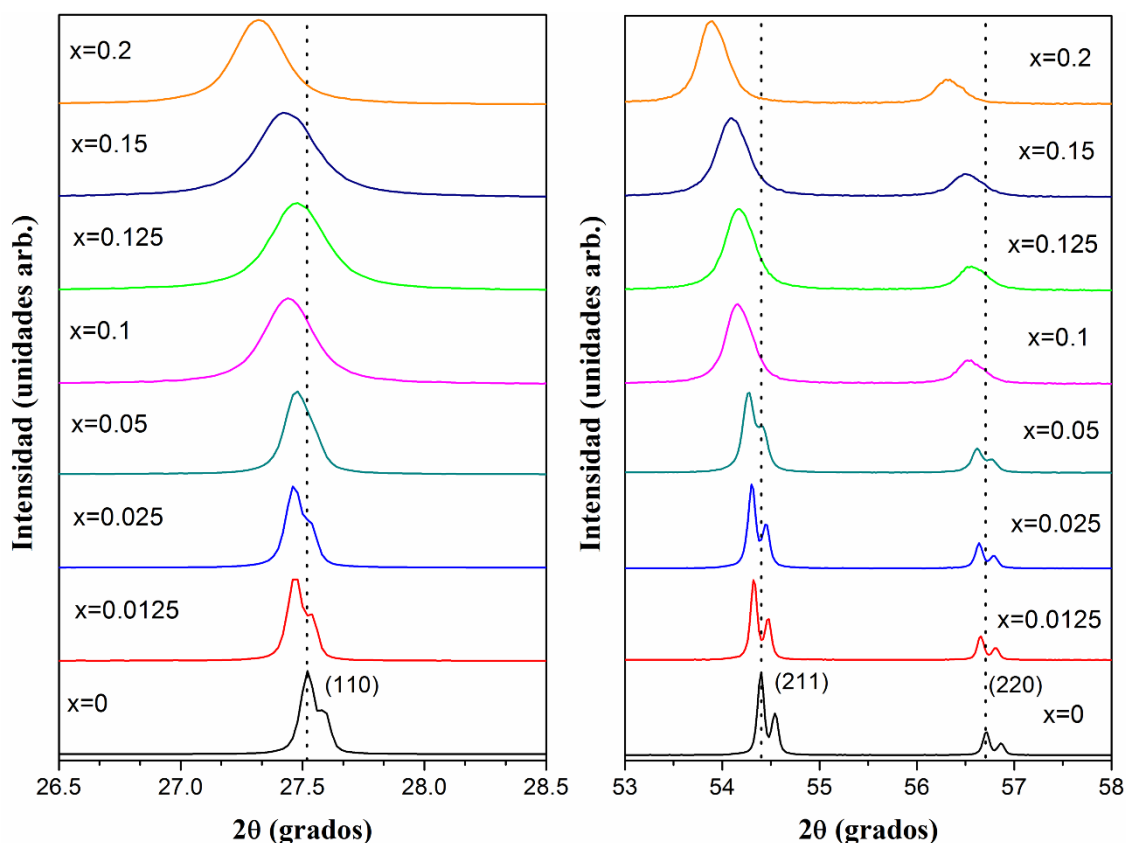


Figura 5.3. Patrones de DRX a bajos y altos ángulos  $2\theta^\circ$  de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 h. Todos los picos pertenecen a rutilo.

Los espectros Raman de las muestras tratadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 h también confirman la formación de la fase cristalina rutilo, tal y como puede verse en la figura 5.4, donde se observan bandas a  $234$ ,  $448$  y  $609\text{ cm}^{-1}$  asociadas al rutilo, las dos últimas a los modos  $E_g$  y  $A_{1g}$  respectivamente.<sup>13</sup> Con el aumento de la cantidad de dopante se observa además un incremento en la

asimetría del pico y un descenso de la intensidad, lo cual está asociado a una disminución en el tamaño de cristalito según la bibliografía.<sup>14</sup>

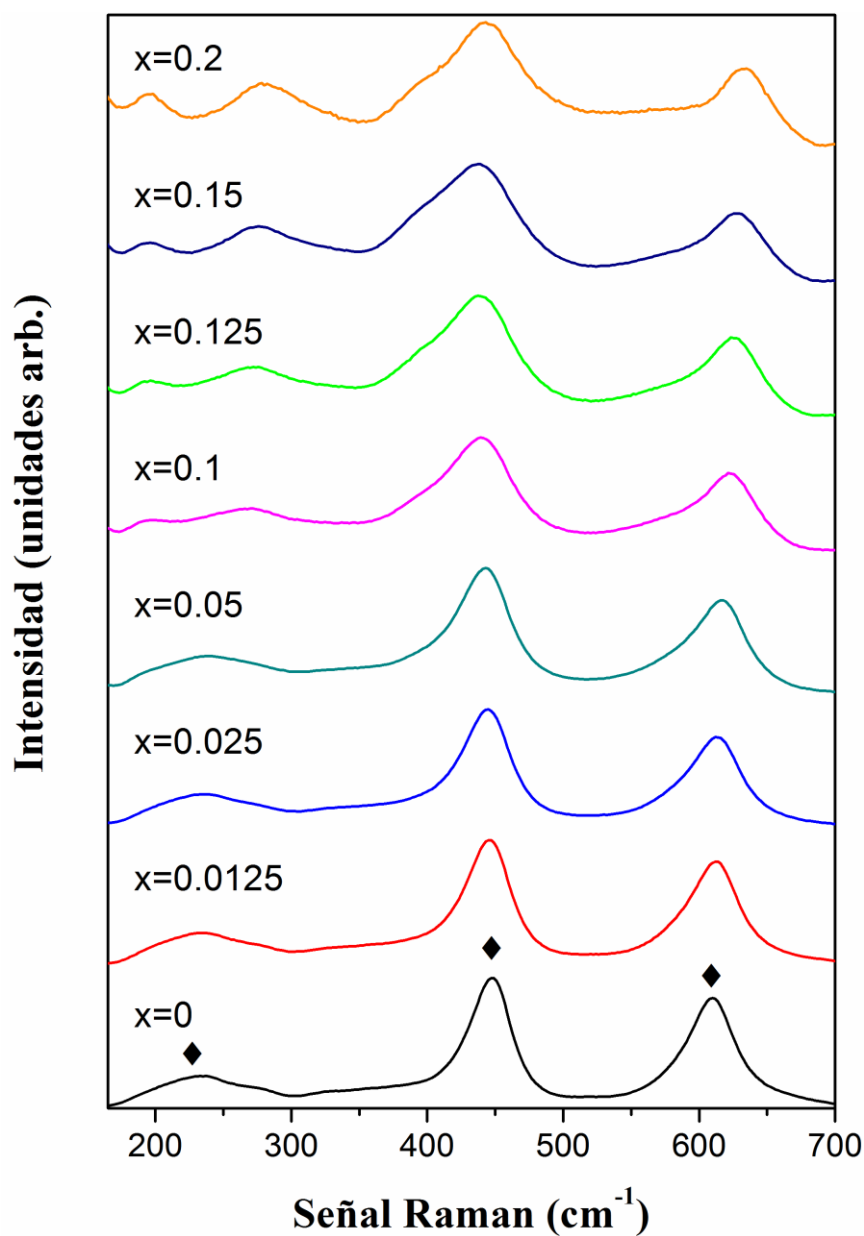


Figura 5.4. Espectro Raman de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h. ◆ indica rutilo.

El cálculo del tamaño de cristalito se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer, en esta metodología el tamaño de cristalito se refiere a el tamaño de

los dominios cristalinos que difractan coherentemente. Para ello se tuvo en cuenta la corrección de la anchura instrumental usando LaB<sub>6</sub> como estándar y se utilizó la dirección [101] de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, se puede observar, figura 5.5, que el aumento de la cantidad de dopante causa un descenso continuo del tamaño de cristalito hasta valores de x=0.15.

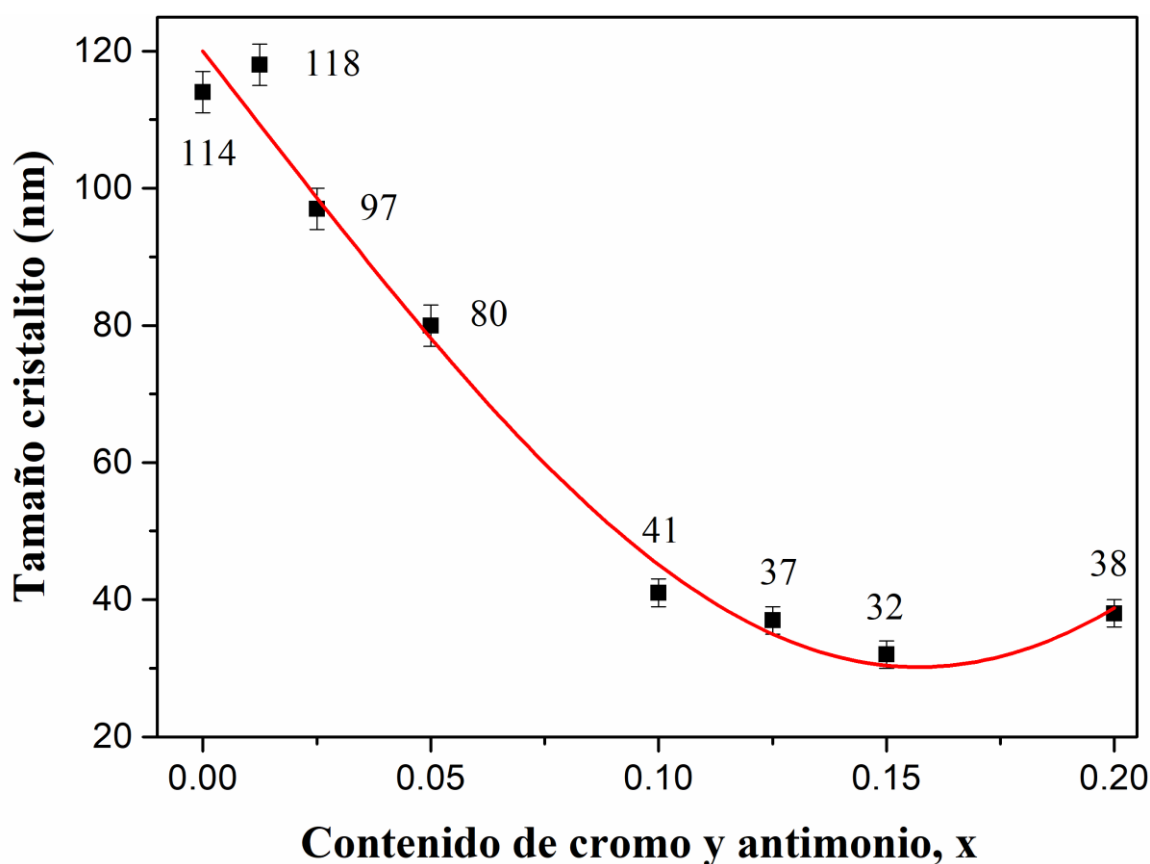


Figura 5.5. Tamaño de cristalito de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h.

La microestructura de las muestras Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> con x=0.1 y 0.15 tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h. Se puede ver en las micrografías de MEB y MET, figuras 5.6 y 5.7 respectivamente, en ellas se observan

partículas nanométricas con tamaños inferiores a los 100 nm, poco agregadas y de forma pobremente definida.

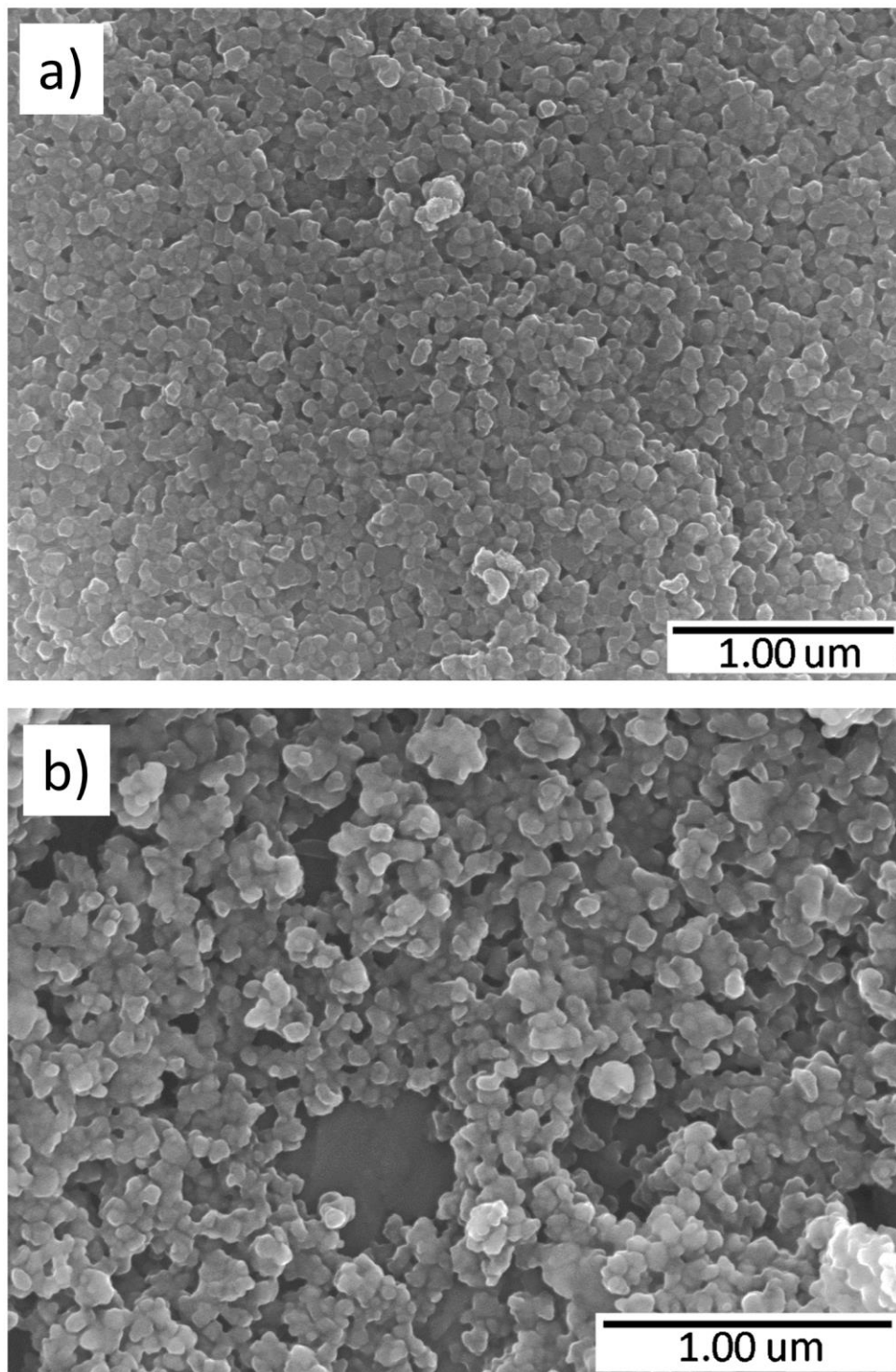


Figura 5.6. Micrografía de MEB de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h con a)  $x=0.1$  y b)  $x=0.15$ .

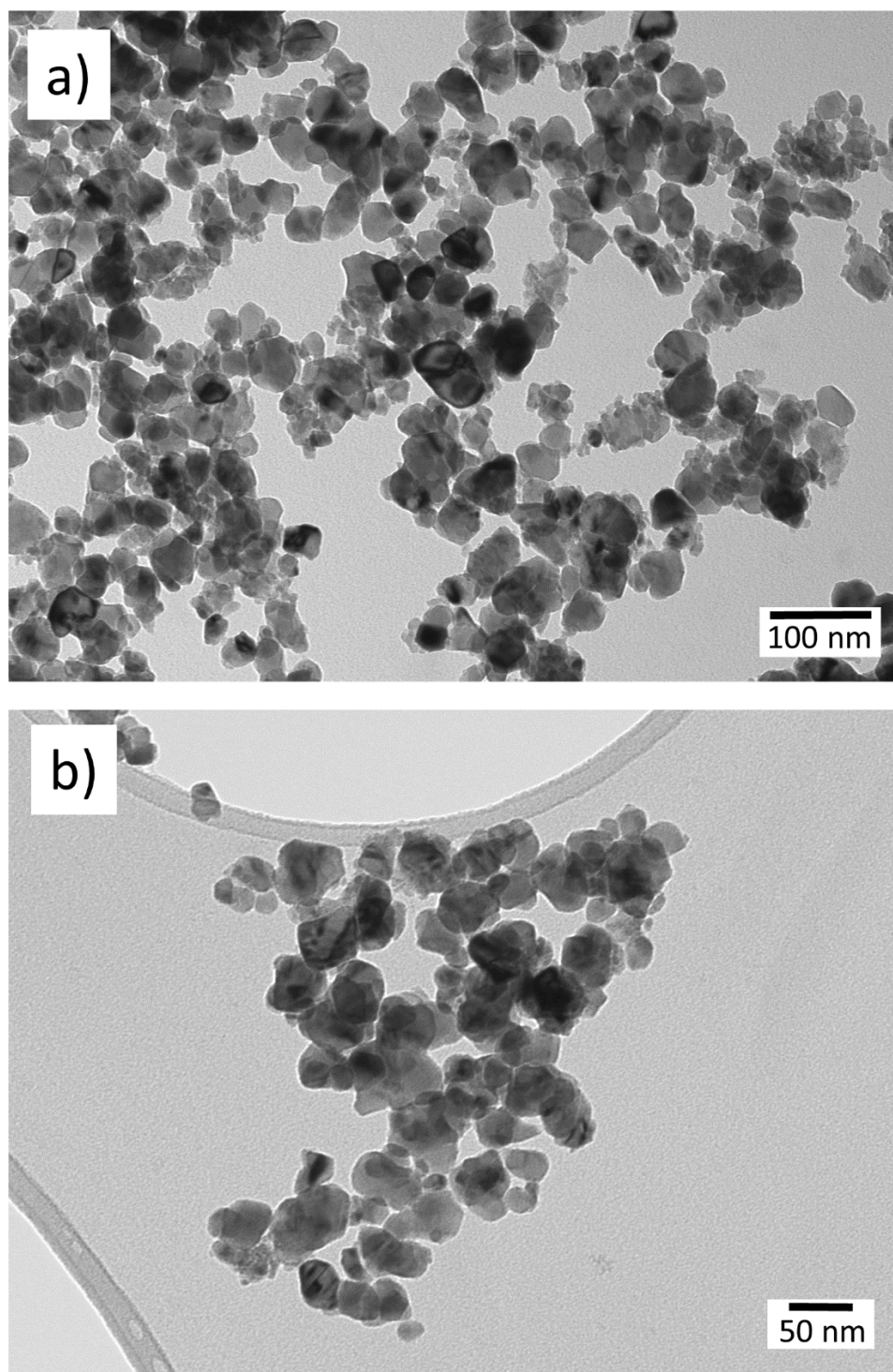


Figura 5.7. Micrografía de MET de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h con a) x=0.1 y b) x=0.15.

Una vez vista la microestructura se va a proponer un posible mecanismo por el que tienen lugar las reacciones, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de los parámetros de red utilizando el software PowderX. En la

figura 5.8 y tabla 5.2, se muestran los valores de volumen de celda unidad y los parámetros de red de las muestras  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Puede verse que el volumen de la celda sufre un incremento casi lineal con el incremento de la cantidad de dopante, este incremento se encuentra en concordancia con un mecanismo de disolución sólida donde el  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.605\text{ \AA}$ ) es sustituido por el Cr y Sb, con radios iónicos mayores, de ahí el aumento en el volumen de la celda unidad. Ahora bien, el Cr puede estar como  $\text{Cr}^{3+}$  ( $0.615\text{ \AA}$ ),  $\text{Cr}^{4+}$  ( $0.55\text{ \AA}$ ) e incluso  $\text{Cr}^{5+}$  ( $0.49\text{ \AA}$ ), y el Sb como  $\text{Sb}^{3+}$  ( $0.76\text{ \AA}$ ) y  $\text{Sb}^{5+}$  ( $0.6\text{ \AA}$ ), siendo los valores entre paréntesis los radios iónicos correspondientes a índices de coordinación VI en todos los casos.<sup>15</sup> Una combinación favorable debido a que proporciona la electroneutralidad es  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ , por tanto, un mecanismo razonable observando los resultados obtenidos es la sustitución de  $2\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ .

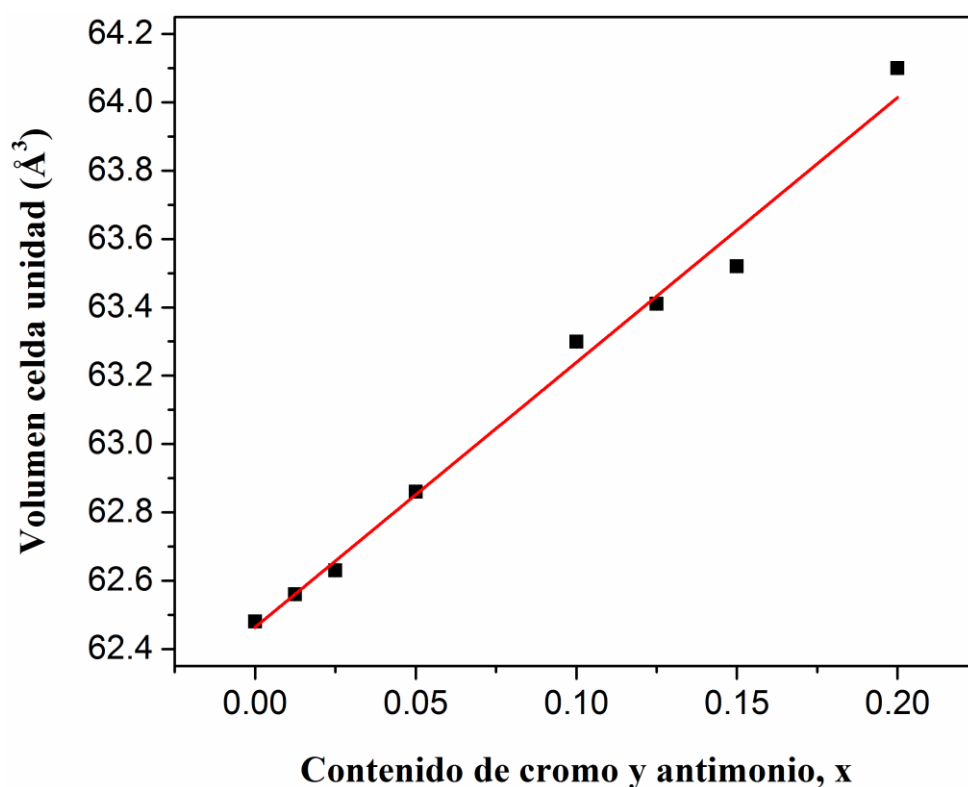


Figura 5.8. Volumen de la celda unidad de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

Tabla 5.2. Parámetros de red y figura de mérito de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h.

<b>x</b>	<b>a=b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>F(20)</b>
0	4.59404(5)	2.96061(2)	62.480(1)	2434.3
0.0125	4.59460(3)	2.96325(3)	62.560(1)	2508.4
0.025	4.59604(4)	2.96504(3)	62.630(1)	1625.7
0.05	4.60022(5)	2.97049(4)	62.860(1)	1316.4
0.1	4.6075(2)	2.9817(2)	63.300(5)	262
0.125	4.6091(4)	2.9849(4)	63.41(1)	165.4
0.15	4.6091(5)	2.9900(4)	63.52(1)	125
0.2	4.6229(3)	2.9991(4)	64.10(1)	189.1

No obstante por otra parte, si observamos los espectros DEX de las muestras Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub>, con x=0.05, 0.1 y 0.2 tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, mostradas en la figura 5.9, se observa que las cantidades de Cr y Sb no aumentan en igual proporción, es decir, parece que hay mayor proporción de Sb en cantidades estequiométricas de dopante altas (x=0.1 y 0.2 sobre todo) que de Cr, algo que a simple vista entra en contradicción con el aumento progresivo del volumen de celda, ya que el Sb<sup>5+</sup> tiene un radio prácticamente igual al del Ti<sup>4+</sup>, y sería el Cr<sup>3+</sup> el responsable del aumento. Una posible explicación a este hecho se encuentra en la bibliografía donde, cuando hay un exceso de Sb en el sistema Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> coexisten el Sb<sup>5+</sup> y el Sb<sup>3+</sup> de acuerdo con la estequiometría Cr<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub><sup>3+</sup>Sb<sub>x+y</sub><sup>5+</sup>Ti<sub>1-2x-2y</sub>O<sub>2</sub>.<sup>16</sup> Esto permite explicar el aumento en el volumen, ya que el Sb<sup>3+</sup> tiene un radio mayor incluso que el Cr<sup>3+</sup>, y además permitiría mantener la electroneutralidad.

En la figura 5.10 se muestran los espectros de UV-Vis de las muestras Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h. Si nos fijamos en la muestra sin dopar, sobre 400 nm aparece una banda intensa que se atribuye al proceso de transferencia de carga O<sup>2-</sup> → Ti<sup>4+</sup> que se produce en el rutilo.<sup>17</sup>



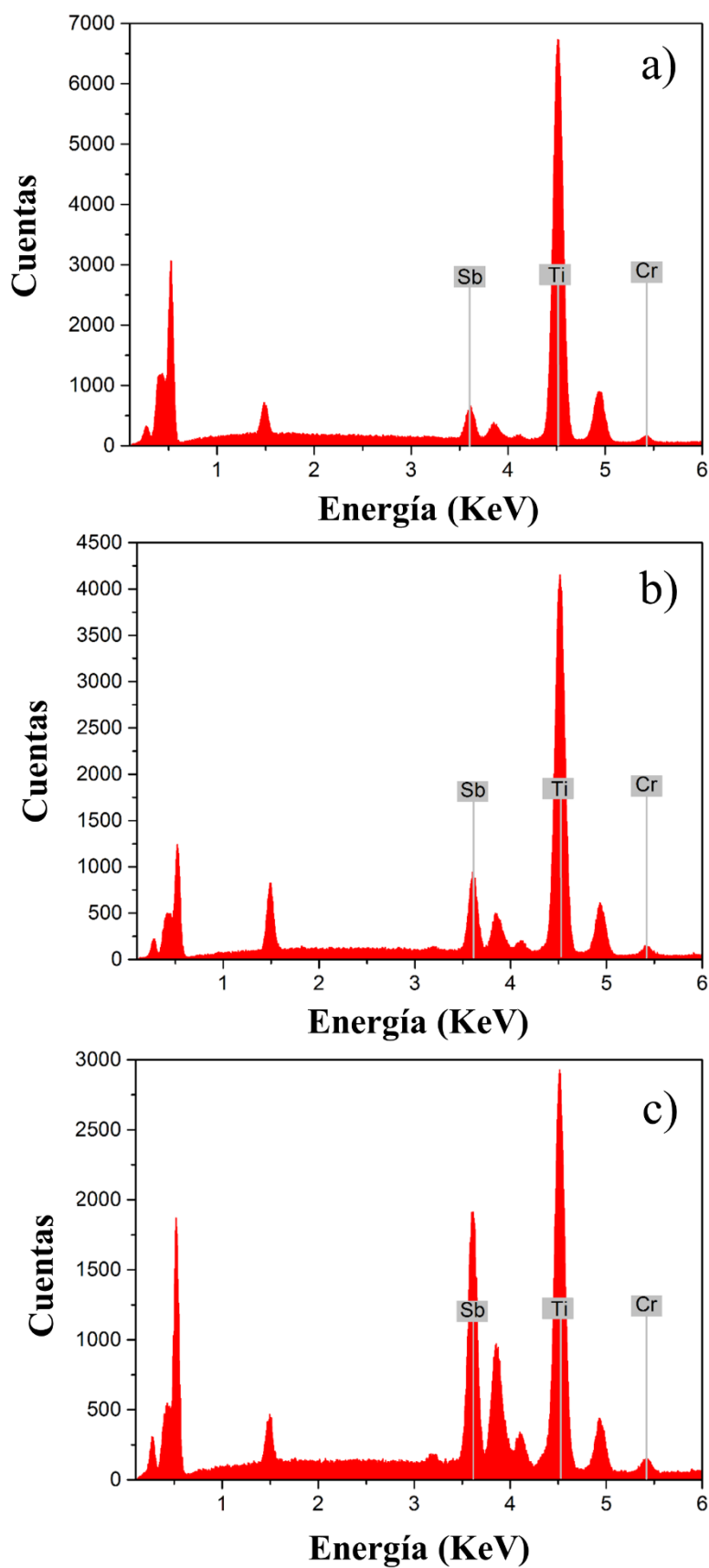


Figura 5.9. Espectros DEX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h: a)  $x=0.05$ ; b)  $x=0.1$  y c)  $x=0.2$ .

En las demás muestras dopadas aparecen dos bandas adicionales en torno a 470 y 720 nm. La primera, bastante intensa, que aparece después de la banda de transferencia de carga, ha sido asociada en la literatura a la transferencia de carga Cr<sup>3+</sup> → Ti<sup>4+</sup>.<sup>18</sup> El catión Cr<sup>3+</sup> en coordinación de óxido octaédrico, como en el caso del espectro de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muestra dos bandas alrededor de 460 y 600 nm asociadas según el diagrama de Tanabe-Sugano con transiciones permitidas de espín  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  y  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ .<sup>19</sup> Por lo tanto, una cierta contribución de la absorción debida a la transición  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  aparece en la absorción centrada alrededor de 470 nm mientras que la banda a 720 nm es causada por la transición  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ , un poco desplazada a energías inferiores a las del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

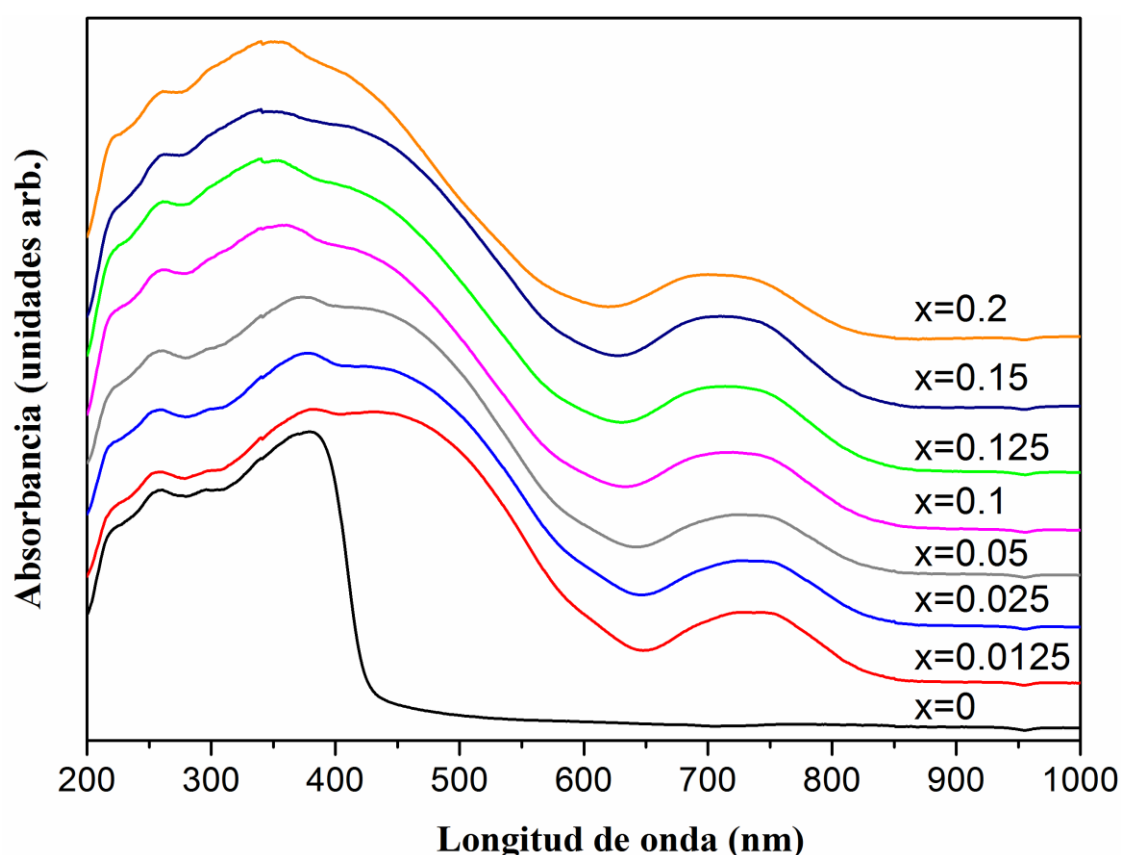


Figura 5.10. Espectro UV-Vis DR de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h.

En la figura 5.11 se muestra una fotografía donde se puede apreciar los colores de todas las composiciones de las muestras  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 800, 1000 y 1200 °C durante 1 h. En prácticamente todos los casos, excepto obviamente en  $x=0$ , se obtienen colores naranjas brillantes con distintas tonalidades.

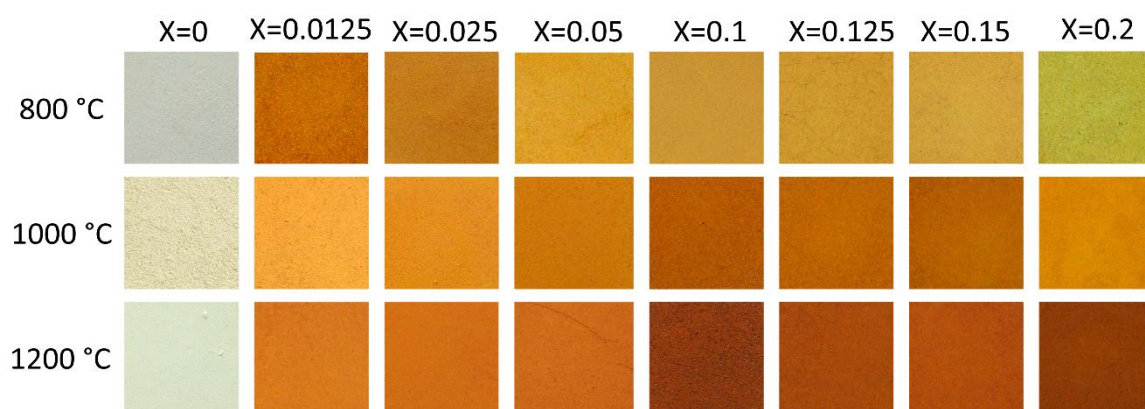


Figura 5.11. Fotografía de los nanopigmentos de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratados térmicamente a 800, 1000 y 1200 °C durante 1 h.

Además, en la figura 5.12 se encuentran representadas las coordenadas cromáticas de toda la serie de muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  a 800, 1000 y 1200 °C durante 1 h. Si analizamos las muestras de 800 °C se puede observar que todas presentan una luminosidad ( $L^*$ ) alta, sobre 70, el componente amarillo, parámetro  $b^*$ , prácticamente no varía al largo de la serie y el componente rojo, parámetro  $a^*$ , va disminuyendo progresivamente. Las series de 1000 y 1200 °C tienen una tendencia parecida entre ellas hasta valores de  $x=0.15$ . Los valores del parámetro  $a^*$  son muy similares mientras que la luminosidad y el parámetro  $b^*$  son más bajos en general en 1200 °C.

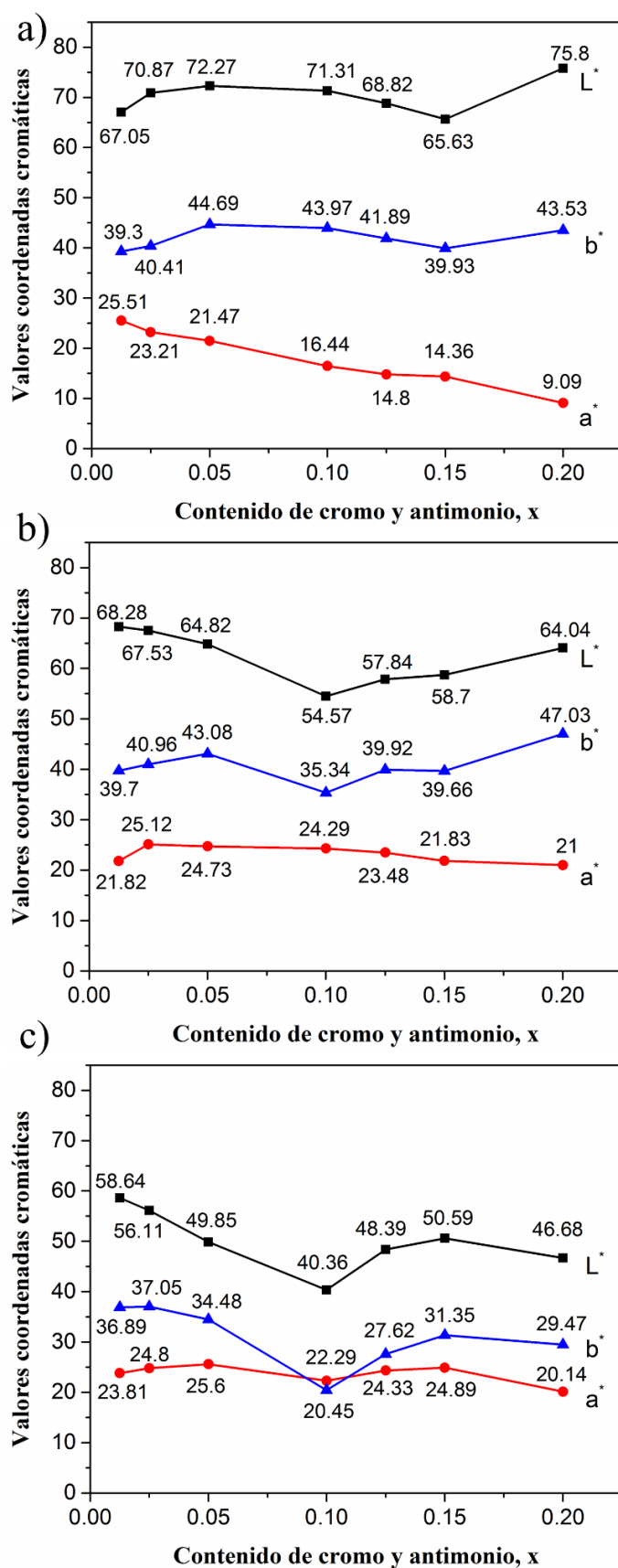


Figura 5.12. Coordenadas cromáticas de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente durante 1h a: a) 800 °C, b) 1000 °C y c) 1200 °C.

Es interesante obtener información de la dispersabilidad que tienen estas partículas para que permita su aplicación en DOD-IJP. El potencial Z, que está relacionado con la carga superficial de las partículas, nos da una idea de a qué pH es más óptima su dispersabilidad. En la figura 5.13 se muestran los potenciales Z de las muestras  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h con valores de  $x=0$  y  $x=0.1$ . Se puede observar que los valores de los puntos isoeléctricos (valor de pH donde la carga superficial está equilibrada) son 4.2 y 6.5 respectivamente, valores que se encuentran dentro del rango reportado en la bibliografía.<sup>20-22</sup>

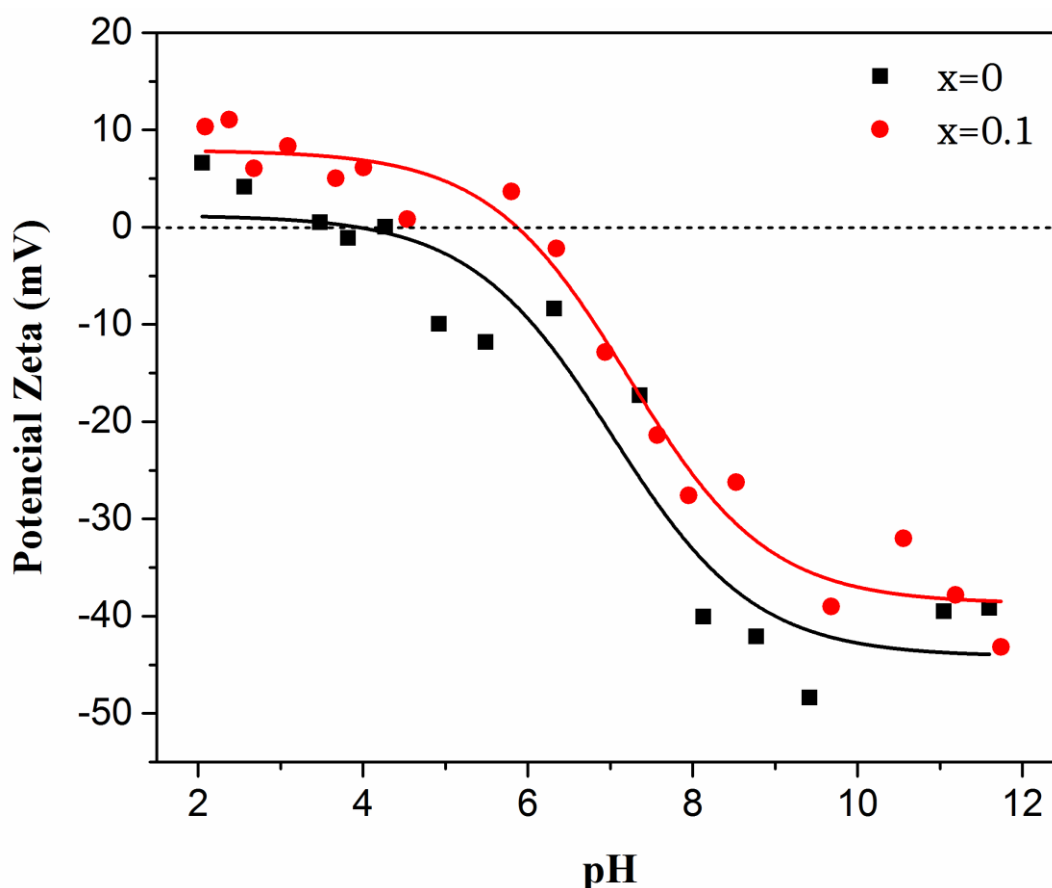


Figura 5.13. Potencial Zeta y punto isoeléctrico de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h : ■  $x=0$ ; ●  $x=0.1$

Por lo que es en estos valores de pH donde no se producirán repulsiones electrostáticas y no se contribuirá a la dispersabilidad, por el contrario, valores más grandes de 30 mV, tanto positivos como negativos, favorecen la dispersabilidad. En nuestro caso a valores de pH en torno a 8 obtenemos valores de potencial Z más negativos que -30 mV, es por tanto a partir de este pH donde deberían prepararse las dispersiones.

### 5.3.2. Pruebas de esmaltado

Finalmente se pasó a comprobar el potencial uso como pigmentos cerámicos con una frita comercial, para lo que se empleó una frita comercial de composición CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>, utilizando una mezcla de frita y pigmento (5% en peso). Para homogeneizar la mezcla se utilizó un mortero de ágata durante 20 minutos añadiendo pequeñas cantidades de EtOH, se secó en horno a 80 °C durante 30 minutos y se prensó con una prensa hidráulica en forma de pastillas. Finalmente se utilizó una rampa de 50 minutos para llegar a 1050 °C y se mantuvo 5 minutos a esta temperatura.

En la figura 5.14 se muestra una fotografía de los esmaltes obtenidos, con el pigmento de Cr<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> sin tratar térmicamente y tratado a distintas temperaturas durante 1 h (800, 1000 y 1200 °C), así como la frita sola utilizada como referencia. Se puede observar que en todos los casos, incluso en el que no está tratado térmicamente, los nanopigmentos pueden ser utilizados directamente en el proceso de esmaltado, obteniendo distintas coloraciones, en la figura 5.15 se muestran los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes, valores que son parecidos a los reportados en la literatura.<sup>9</sup>

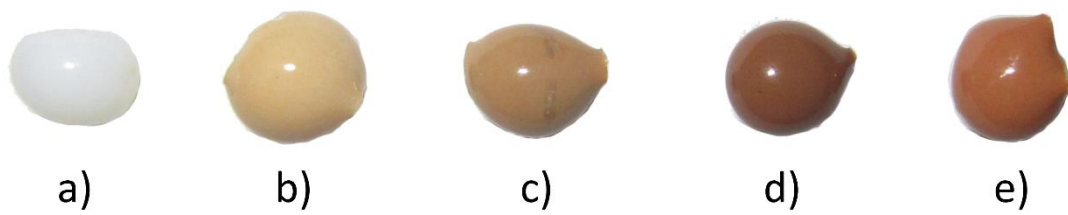


Figura 5.14. Fotografía de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$  tratados térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h: a) solo fritita; b) precipitado sin tratar; c) 800 °C; d) 1000 °C y e) 1200 °C.

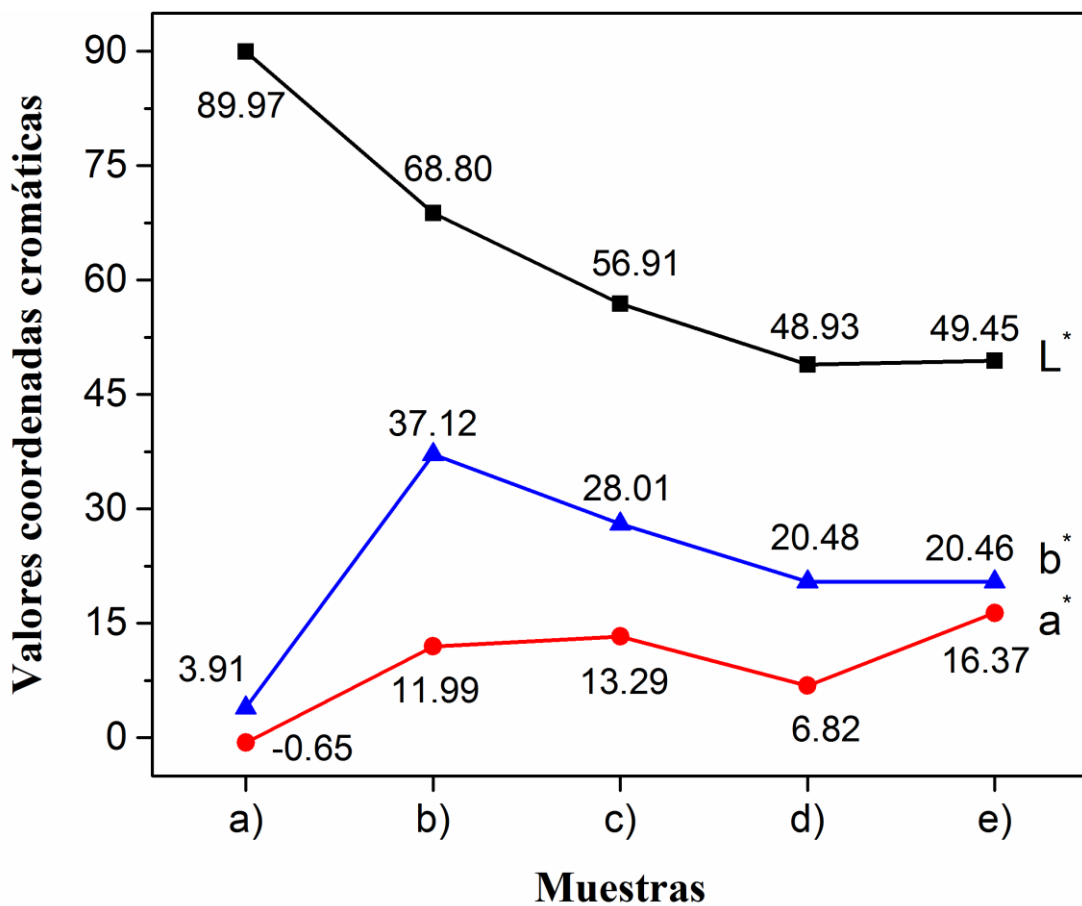


Figura 5.15. Coordenadas cromáticas de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$  tratados térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h: a) solo fritita; b) precipitado sin tratar; c) 800 °C; d) 1000 °C y e) 1200 °C.

## 5.4. Conclusiones

Se han preparada una serie de nanopigmentos de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> con composición nominal  $0 \leq x \leq 0.2$  mediante el método del poliol utilizando TEG. Los precipitados obtenidos cuasi amorfos han sido tratados térmicamente a temperaturas de 800 hasta 1200 °C durante 1 h para obtener rutilo como única fase cristalina presente, confirmándose mediante DRX y espectroscopia Raman. El mecanismo que se propone correspondiente a una disolución sólida donde el Ti es sustituido por Cr y Sb concuerda con los datos obtenidos para el volumen de celda unidad, los espectros UV-Vis, DRX, DEX y Raman de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h.

Mediante las MEB y MET podemos ver que las nanopartículas tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h son partículas de menos de 100 nm, discretas y con formas pobremente definidas.

Los nanopigmentos obtenidos tratados térmicamente desde 800 a 1200 °C durante 1 h presentan una coloración naranja con distintas tonalidades en todo el intervalo  $0 \leq x \leq 0.2$ , obteniendo coloración además en pruebas de esmaltado, lo que junto a valores de potencial Z satisfactorios los hacen, a falta de pruebas posteriores, viables para su uso como nanopigmentos cerámicos.

No obstante, hace falta mejorar por una parte la morfología de las nanopartículas, es decir, obtener nanopartículas con mayor definición y por otra, intentar que la cantidad de Cr y Sb que entra en las nanopartículas se encuentre más equilibrada, es decir, que no entre más cantidad de uno que de otro.



## 5.5. Bibliografía

- [1] A. Burgyan, R. A. Eppler, *Ceramic Bulletin*, 1983, 62, 1001-1003.
- [2] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, M. Raimondo, *Ceramics International*, 2006, 32, 385-392.
- [3] M. Dondi, G. Cruciani, G. Guarini, F. Matteucci, M. Raimondo, *Ceramics International*, 2006, 32, 393-405.
- [4] D. Huguenin, T. Chopin, *Dyes and Pigments*, 1998, 37 (2), 129-134.
- [5] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, G. Monrós, *Ceramics International*, 2010, 36, 23-31.
- [6] G. Baldi, M. Bitossi, A. Barzanti, *Ceramic colorants in the form of nanometric suspensions*, 2008, US Patent 7316741 B2.
- [7] P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, *Dyes and Pigments*, 2009, 80, 226-232.
- [8] D. Gardini, M. Dondi, A. L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi, C. Galassi, G. Baldi, E. Cinotti, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8, 1979-1988.
- [9] M. Jovaní, M. Domingo, T. R. Machado, E. Longo, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, *Dyes and Pigments*, 2015, 116, 106-113.
- [10] W. Cai, J. Wan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 305, 366-370.
- [11] Y. Wang, Y. Zheng, C. Z. Huang, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 1941-1951.

- [12] J. M. Calatayud, P. Pardo, J. Alarcón, *Dyes and Pigments*, 2016, 134, 1-8.
- [13] Y. Zhang, C. X. Harris, P. Wallenmeyer, J. Murowchick, X. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 24015-24022.
- [14] V. Swamy, *Physical Review B*, 2008, 77, 195414, 1-4.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, 1976, A32, 751-767.
- [16] H. Kato, A. Kudo, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106, 5029-5034.
- [17] A. S. Marfunin, *Physics of minerals and inorganic materials. An introduction*. 1<sup>a</sup> edición. Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [18] B. Tian, C. Li, J. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191, 402-409.
- [19] J. Carda, G. Monrós, P. Escribano, J. Alarcón, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72 (1), 160-162.
- [20] D. Lee, D. Omolade, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 1427-1433.
- [21] T. H. Tran, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 25525-25531.
- [22] M. Pacia, P. Warszyński, W. Macyk, *Dalton Transactions*, 2014, 43, 12480-12485.

## **CAPÍTULO 6.**

# **Nanopigmentos de Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante el método hidrotermal**

El contenido de este capítulo ha sido publicado en:

**Hydrothermal-mediated synthesis of orange Cr, Sb-containing TiO<sub>2</sub> nano-pigments with improved microstructure**, J. M. Calatayud, P. Pardo, J. Alarcón, *Dyes and Pigments*, 2017, 139, 33-41.



## Resumen

En este capítulo se presenta la preparación de una serie de nanopigmentos de  $\text{TiO}_2$  dopados con cromo y antimonio mediante el método hidrotermal. Una disolución acuosa conteniendo trietanolamina, tetraisopropil ortotitanato, acetato de antimonio y acetilacetonato de cromo fue sometida a un proceso hidrotermal de dos etapas,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h y  $140\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 h, dando como resultado nanopartículas con fase cristalina anatasa. Fueron preparadas composiciones estequiométricas nominales de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  con valores de  $0 \leq x \leq 0.2$ .

Con intención de obtener la fase cristalina rutilo, las nanopartículas fueron tratadas térmicamente a distintas temperaturas de hasta  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. En torno a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tiene lugar el cambio de fase de anatasa a rutilo, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  todas las muestras dopadas presentan rutilo como única fase cristalina presente. La serie de muestras tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h fue analizada con diferentes técnicas. Finalmente, los nanopigmentos fueron ensayados con una fritada comercial incluidas en un procesado rápido.



## 6.1. Introducción

Con el fin de mejorar los resultados obtenidos en el capítulo 5 para la obtención de nanopigmentos de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  mediante el método del poliol, se va a utilizar el método hidrotermal.

En la última década muchos nanopigmentos han sido preparados mediante la técnica hidrotermal,<sup>1-5</sup> aunque rara vez se ha utilizado para la preparación de nanopigmentos basados en rutilo. Recientemente se ha reportado la preparación utilizando un método solvotermal mediado por microemulsión.<sup>4</sup> En este trabajo, Jovani y col., sintetizan una disolución sólida de  $\text{Cr}_{0.015}\text{Sb}_{0.015}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$  usando un tensoactivo y cotensoactivo, y ciclohexano como fase orgánica, obteniendo esferas de anatasa o rutilo monofásicas, con tamaños de alrededor de 600 nm, en función de las condiciones de síntesis. Si bien es cierto que hay bastante bibliografía en la obtención hidrotermal de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con distintas formas cristalinas, morfologías y tamaños.<sup>6-12</sup> Hasta donde sabemos, no hay resultados reportados sobre la preparación de nanopigmentos basados en rutilo por un enfoque hidrotermal, donde al menos dos cationes dopantes (Sb y Cr) tienen lugar en el proceso de formación del nanopigmento. Se sabe que la preparación hidrotermal de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  normalmente produce anatasa nanométrica, por lo que se requerirá un procesamiento térmico adicional, tal y como sucedía en el método del poliol, para estabilizar la estructura de rutilo.

El principal objetivo de este capítulo es la utilización de este método sintético para la obtención de una serie de composiciones de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  con valores  $0 \leq x \leq 0.2$ , su caracterización y aplicación en un esmalte cerámico. Otro objetivo será la comparación de los resultados de este método con los resultados obtenidos en el método del poliol, visto en el capítulo 5.

## 6.2. Procedimiento experimental

### 6.2.1. Síntesis

Una vez revisada la bibliografía,<sup>6-12</sup> las condiciones de trabajo utilizadas, para la preparación de las muestras con estequiometría nominal Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> con valores de  $0 \leq x \leq 0.2$ , van a ser similares a las reportadas por Sugimoto:<sup>6</sup>

Siguiendo el diagrama de flujo visto en el capítulo 1 (figura 1.12 a), se partió de una disolución de trietanolamina (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>, TEOA, Sigma-Aldrich) en agua, a la que se le añadió la cantidad necesaria de tetraisopropil ortotitanato (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, TiP, Sigma-Aldrich) siendo la relación molar TiP/TEOA 1:2. A esta disolución se le añadió las cantidades estequiométricas de acetato de antimonio (Sb(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sac, Sigma-Aldrich) y acetilacetonato de cromo (Cr(O<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Cacac, Fluka), con una concentración final respecto al producto de 0.25 M, (en la tabla 6.1 se muestran los valores de x elegidos y las cantidades necesarias utilizando un recipiente de teflón de 256 mL). Por último, la disolución con todos los reactivos se colocó en un reactor autoclave que se introduzco en un horno a 100 °C durante 24 h en una primera etapa, que fue seguida de una segunda a 140 °C durante 72 h.

Una vez enfriado a temperatura ambiente se separó por centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, se lavó tres veces con etanol y se secó en estufa a 80 °C. Se tuvo la precaución de trabajar en atmósfera de nitrógeno con los compuestos hidrolizables como el de titanio y antimonio.

Los tratamientos térmicos fueron realizados con una rampa de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada y después un periodo de una hora a dicha temperatura.



Tabla 6.1. Resumen de las cantidades de reactivo utilizadas en las distintas síntesis de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  en función del valor  $x$ .

<b>x</b>	<b>0</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.1</b>	<b>0.125</b>	<b>0.15</b>	<b>0.2</b>
TEOA(mL)	10.29	10.29	10.29	10.29	10.29	10.29	10.29
TiP (mL)	11.41	10.73	10.27	9.13	8.56	7.99	6.85
Sac (g)	0	0.3475	0.5791	1.1580	1.4480	1.7373	2.3164
Cacac (g)	0	0.4061	0.6768	1.3560	1.6920	2.0304	2.7073
H <sub>2</sub> O (mL)	133.22	133.98	134.38	135.60	136.20	136.72	137.86

### 6.2.2. Técnicas de caracterización

En la caracterización de las nanopartículas fueron empleadas las siguientes técnicas: la difracción de rayos X, espectroscopia Raman (Horiba modelo XploRA con láser de 638 nm), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DR), microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, potencial Z y coordenadas cromáticas CIELab. Los equipos que fueron utilizados y las condiciones de trabajo se encuentran detallados en el apartado 1.7 del capítulo 1, entre paréntesis se especifica el modelo de equipo utilizado en el caso de que hubiera varios.

## 6.3. Resultados y discusiones

### 6.3.1. Caracterización de los nanopigmentos

De igual forma que sucedía en la preparación de los nanopigmentos de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  por el método del poliol, visto en el capítulo 5, es necesario un tratamiento térmico para la obtención de los nanopigmentos finales. Con el fin

de estudiar la evolución de los pigmentos se realizaron varios tratamientos térmicos desde 350 a 1000 °C, todos ellos de una hora de duración. Tal y como queda patente en la figura 6.1, donde se muestra este estudio, realizado para las composiciones Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> con valores de x: a) x=0; b) x=0.05, c) x=0.125 y d) x=0.2, a diferencia del método del poliol, con el método hidrotermal obtenemos directamente, sin tratar térmicamente, nanopartículas cristalinas, con estructura anatasa, en todas las composiciones (PDF 00-021-1272, picos en 25.3, 36.9, 37.7, 38.5, 48.0, 53.84, 55.1 y 62.7 (2θ)).

Para altos valores de x, además, se detectan picos pertenecientes a rutilo. Dependiendo de la composición, desde 600 a 800 °C tiene lugar el cambio de fase, apareciendo picos a valores 2θ en 27.4, 36.0, 39.2, 41.2, 44.0, 54.3, 56.6, 62.8, y 64.1 correspondientes todos ellos a rutilo (PDF 00-021-1276). A 800 °C, exceptuando la muestra que no está dopada (x=0), todas las muestras presentan rutilo como única fase cristalina, siendo ésta la única fase presente incluso a temperaturas de hasta 1200 °C<sup>13</sup> tal y como ocurría en el método del poliol. Una diferencia remarkable respecto al método del poliol es el hecho de que para todas las composiciones se obtenga anatasa, ya que en el método del poliol, como se vio, para composiciones altas de dopante con el tratamiento térmico evolucionaba de amorfo a rutilo sin pasar por anatasa.

En la figura 6.2 se muestran los patrones de DRX de toda la serie de muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, exceptuando la no dopada (x=0) que está tratada a 1000 °C durante 1 h, se puede destacar la presencia de rutilo como única fase cristalina en todas las composiciones, además, el aumento de la cantidad de dopante causa un ensanchamiento de los picos, lo cual es indicativo de un menor tamaño de cristalito, efecto observado de forma análoga en las muestras obtenidas por el método del poliol.

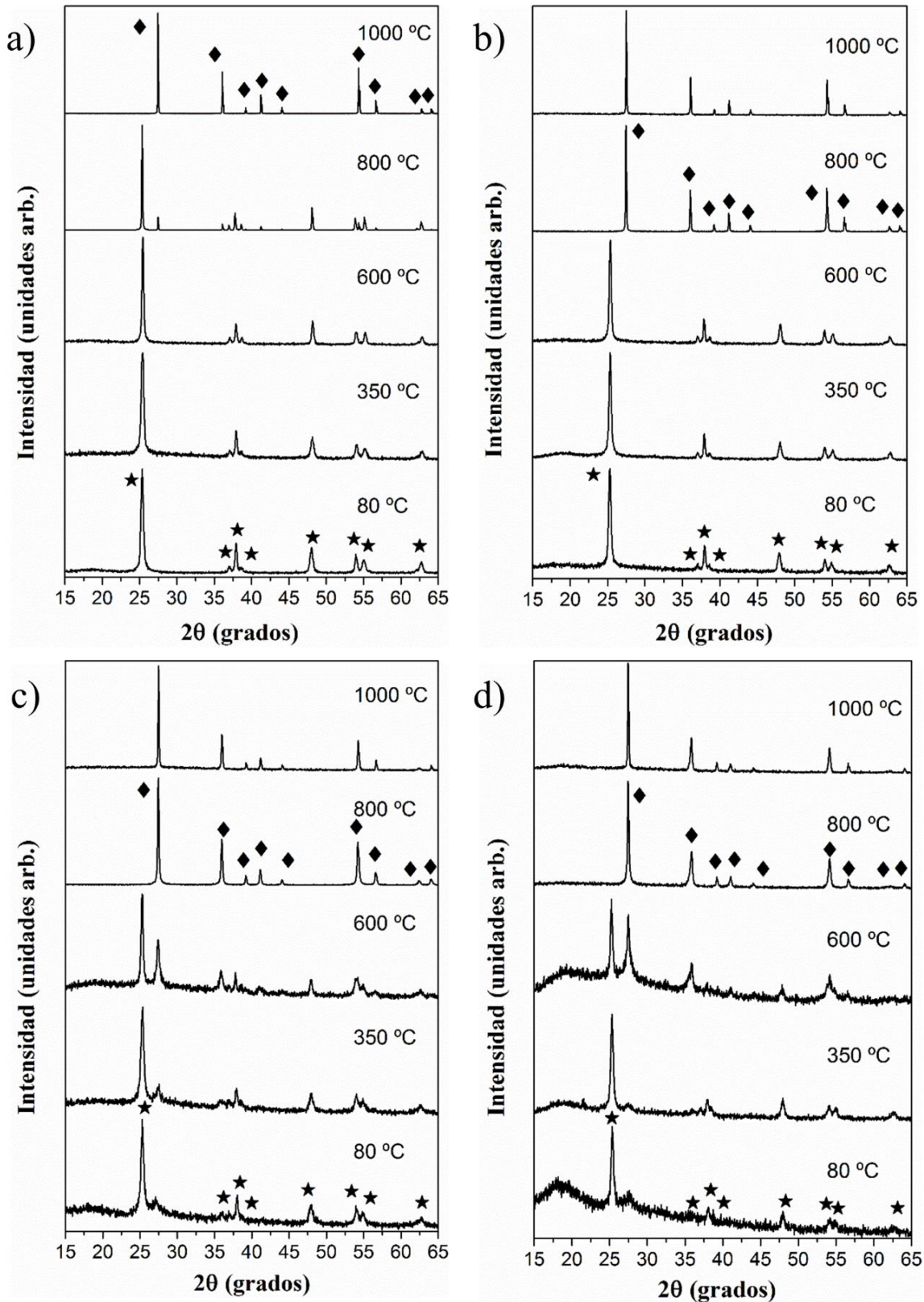


Figura 6.1. Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h, siendo a)  $x=0$ ; b)  $x=0.05$ , c)  $x=0.125$  y d)  $x=0.2$ .  $\blacklozenge$  indica rutilo y  $\star$  anatasa

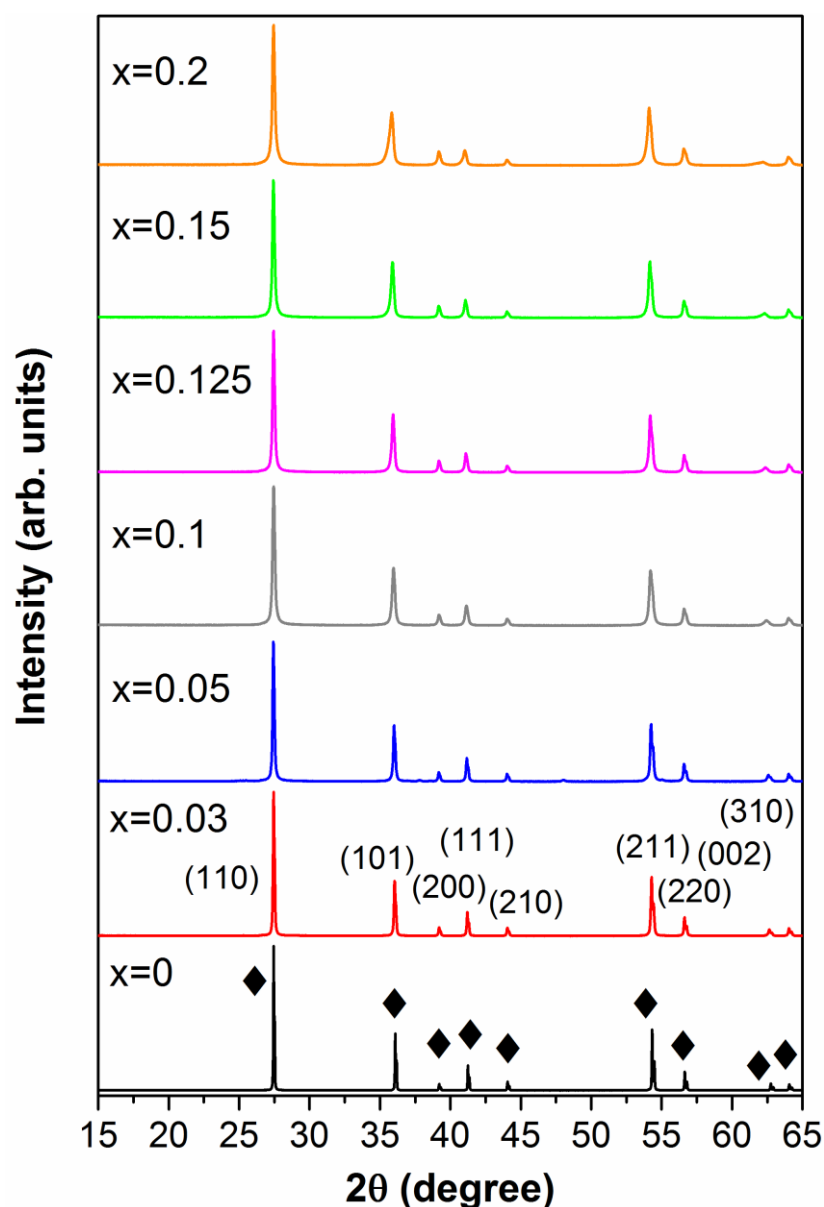


Figura 6.2. Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente durante 1 h a 800 °C excepto  $x=0$  que está tratada a 1000 °C.  $\blacklozenge$  indica rutilo.

En la figura 6.3 se muestra una magnificación a alto y bajo ángulo  $2\theta$  de los patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente durante a 1 h a 800 °C, exceptuando la muestra sin dopar ( $x=0$ ) tratada a 1000 °C. Se puede observar un desplazamiento de los picos con el aumento de la cantidad de dopante, hecho que está en concordancia con la formación de una disolución

sólida, además se puede ver con mayor claridad el ensanchamiento de pico con el aumento de la cantidad de dopante comentado anteriormente.

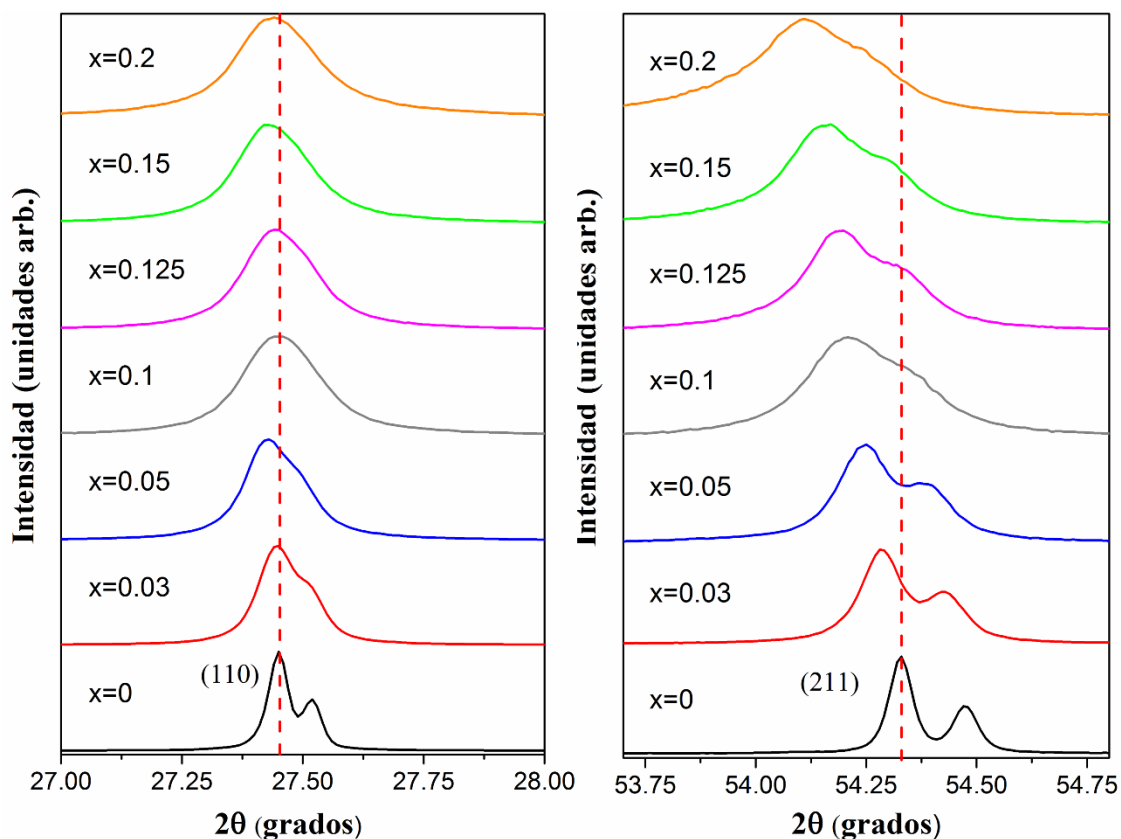


Figura 6.3. Patrones de DRX a bajos y altos ángulos  $2\theta^\circ$  de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente durante 1 h a  $800^\circ\text{C}$ , excepto  $x=0$  tratada a  $1000^\circ\text{C}$ . Todos los picos pertenecen a rutilo.

Mediante espectroscopia Raman también se confirma la presencia de rutilo en las muestras tratadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 h. En la figura 6.4 se muestran los correspondientes espectros, en los que pueden verse las bandas características del rutilo en torno a  $234$ ,  $448$  y  $609\text{ cm}^{-1}$  asociadas las dos últimas a los modos  $E_g$  y  $A_{1g}$  del rutilo.<sup>14</sup> Igual que sucedía en el caso del poliol, se aprecia un incremento de la asimetría de las bandas con el aumento de la

cantidad de dopante, así como un descenso en su intensidad, lo cual está asociado a una disminución en el tamaño de cristalito.<sup>15</sup>

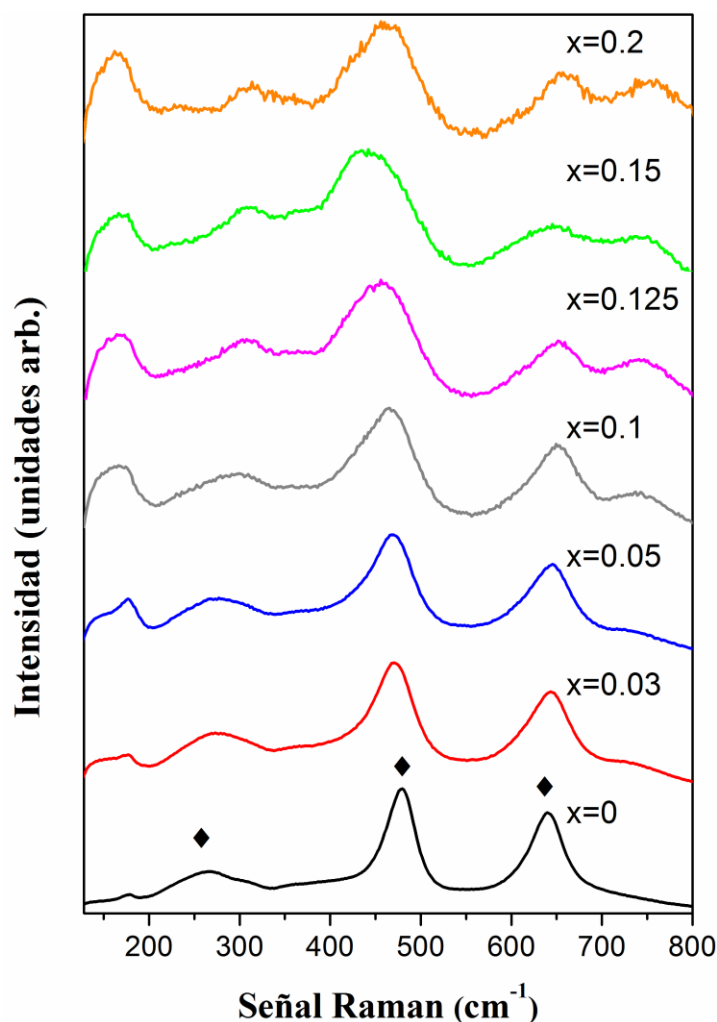


Figura 6.4. Espectro Raman de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h. ◆ indica rutilo.

En la figura 6.5 se muestra el tamaño de cristalito obtenido aplicando la ecuación de Scherrer, se tuvo en cuenta la corrección de la anchura instrumental usando LaB<sub>6</sub> como estándar y se utilizó la dirección [101] de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h. La variación obtenida se comporta de forma similar a la obtenida para el método del poliol,

descendiendo el tamaño de cristalito con el aumento de la cantidad de dopante, aunque con tamaños de cristalito ligeramente mayores que en el caso del poliol.

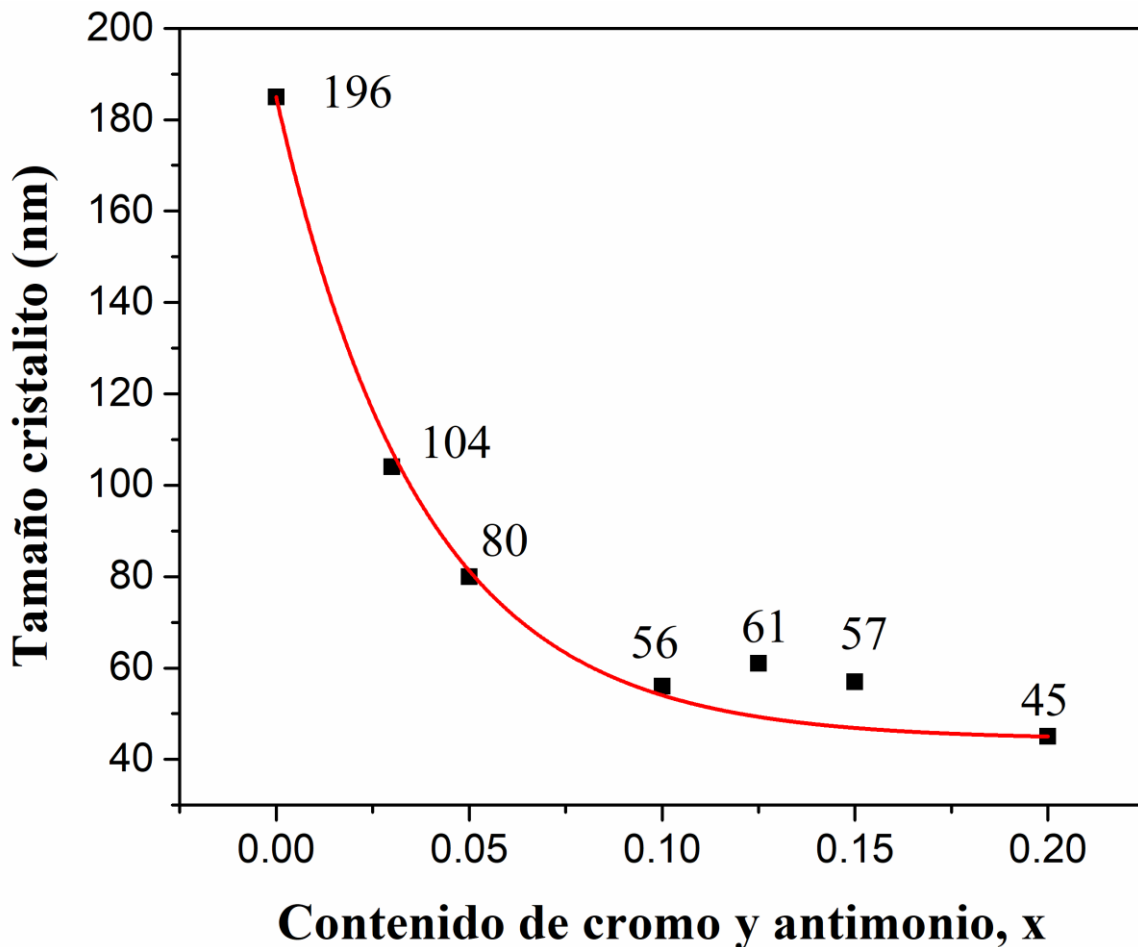


Figura 6.5. Tamaño de cristalito de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

Una importante mejora conseguida con el método hidrotermal respecto al método del poliol es en la microestructura de los nanopigmentos, en las figuras 6.6 y 6.7 se muestran las micrografías de MEB y MET respectivamente, de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h con a)  $x=0.1$  y b)  $x=0.15$ . En este caso se obtienen partículas con tamaños inferiores a los 100 nm, poco agregadas y de forma bien definida. En la muestra con  $x=0.15$  además se observa la formación de una distribución bimodal con dos tamaños diferenciados de partículas.

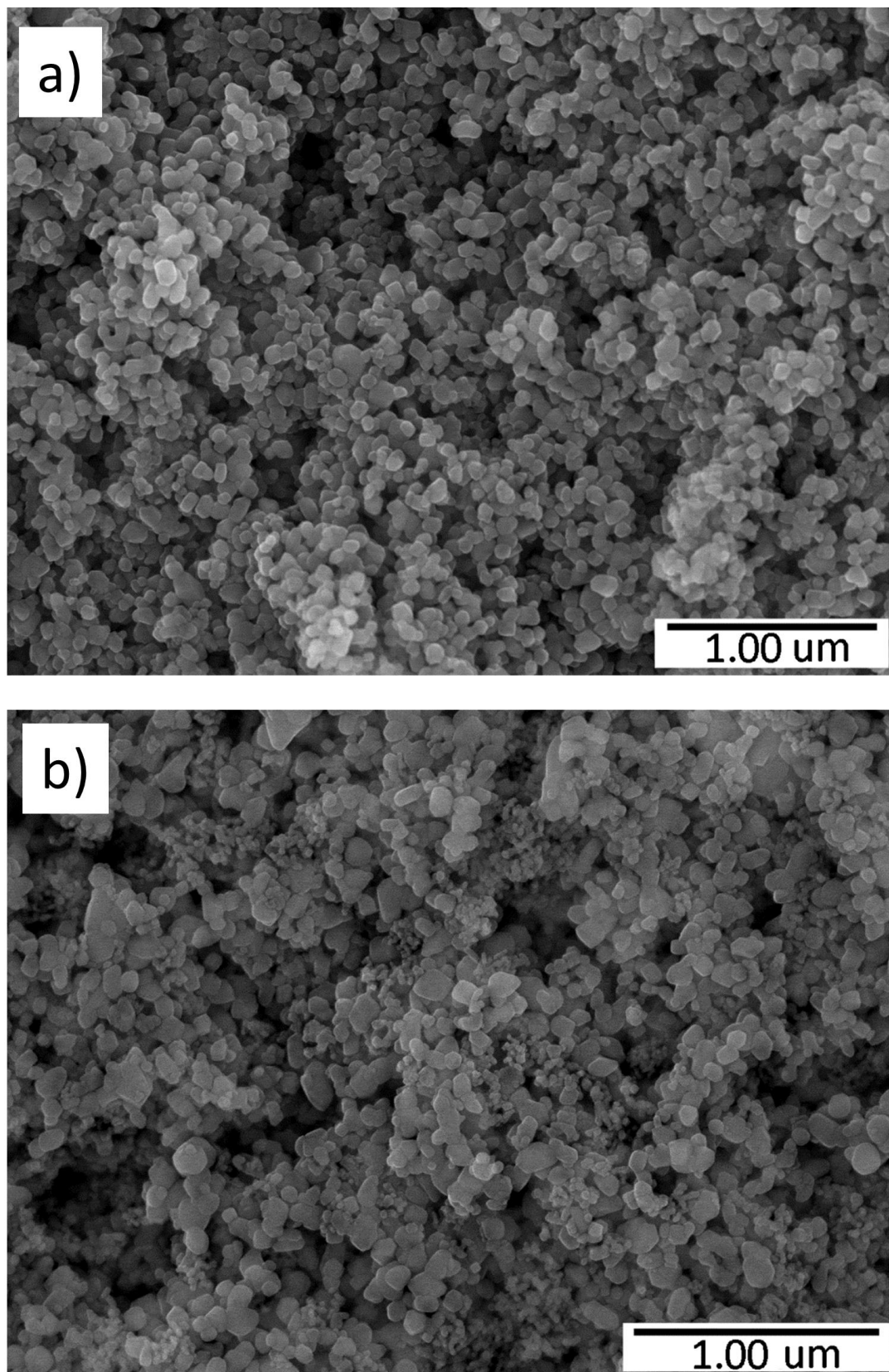


Figura 6.6. Micrografía de MEB de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h con a) x=0.1 y b) x=0.15.



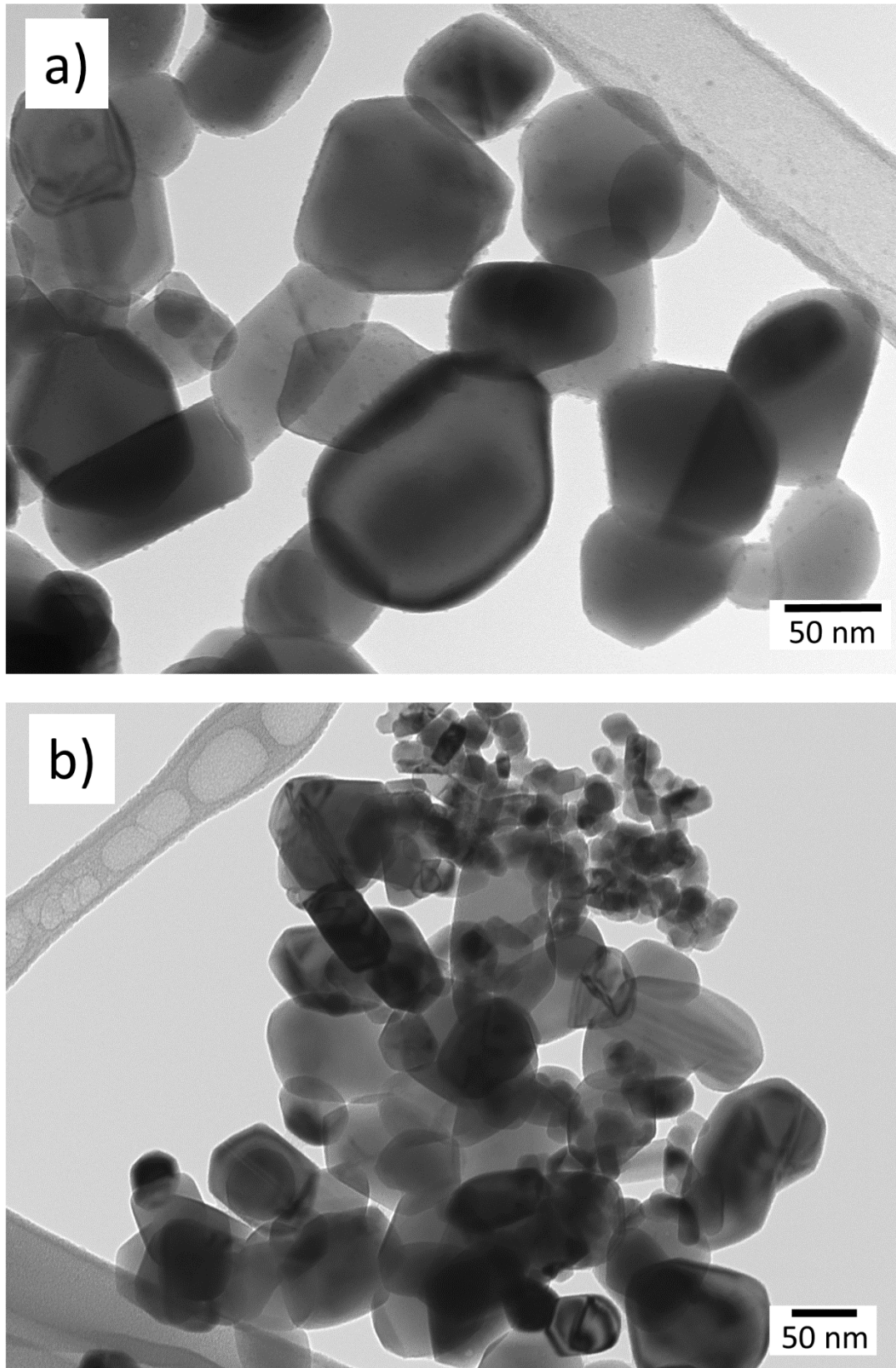


Figura 6.7. Micrografía de MET de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h con a)  $x=0.1$  y b)  $x=0.15$ .

Los valores de los parámetros de red de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, que se obtuvieron utilizando el software PowderX, se muestran en la figura 6.8 y en la tabla 6.2. De forma equivalente a lo que sucede en el caso del poliol, el volumen de celda sufre un incremento casi lineal con el incremento de la cantidad de dopante, lo que permite proponer el mismo mecanismo de disolución sólida argumentado en el capítulo 5, donde 2Ti<sup>4+</sup> son sustituidos por Cr<sup>3+</sup> y Sb<sup>5+</sup>, de radios iónicos mayores,<sup>16</sup> y por tanto son los responsables del aumento del volumen de la celda unidad.

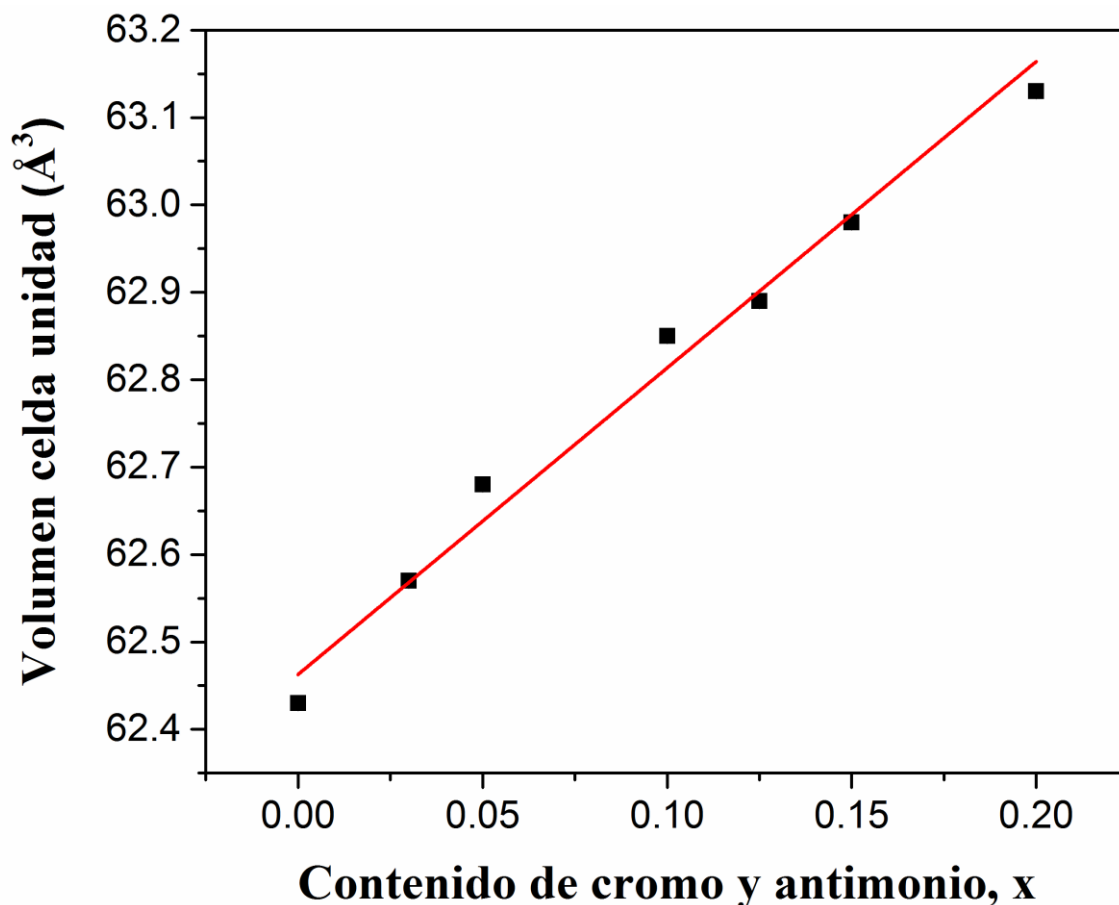


Figura 6.8. Volumen de la celda unidad de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h.

Tabla 6.2. Parámetros de red y figura de mérito de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h.

<b>x</b>	<b>a=b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>F(20)</b>
0	4.5933(1)	2.9591(1)	62.430(2)	356
0.03	4.5946(1)	2.9639(1)	62.570(2)	612
0.05	4.5960(1)	2.9671(1)	62.680(2)	397
0.1	4.5971(2)	2.9739(2)	62.850(4)	125
0.125	4.5965(1)	2.9765(1)	62.890(2)	244
0.15	4.5969(1)	2.9802(2)	62.980(3)	146
0.2	4.5983(2)	2.9858(3)	63.130(5)	151

En este caso, a diferencia de lo que sucede en el método del poliol, todo indica que las cantidades de cromo y antimonio presentes en las muestras concuerdan con las estequiométricas, tal y como se puede deducir de los espectros DEX de la figura 6.9, que pertenecen a las muestras  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h, con  $x=0.05$ , 0.1 y 0.2. Se puede observar que el aumento de dopante causa un aumento lineal en cantidad detectada, además de no haber mayor cantidad de uno de ellos respecto al otro, como si sucedía en el caso del poliol, donde la cantidad de antimonio encontrada era mayor que la de cromo. Con estos datos obtenidos es razonable pensar que en este caso el mecanismo de la reacción no incluya al  $\text{Sb}^{3+}$  como en el caso del poliol, sino que sea el propuesto anteriormente, es decir:  $2\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ . Modelo que explicaría de forma sencilla la electroneutralidad y el incremento de volumen de la celda unidad.

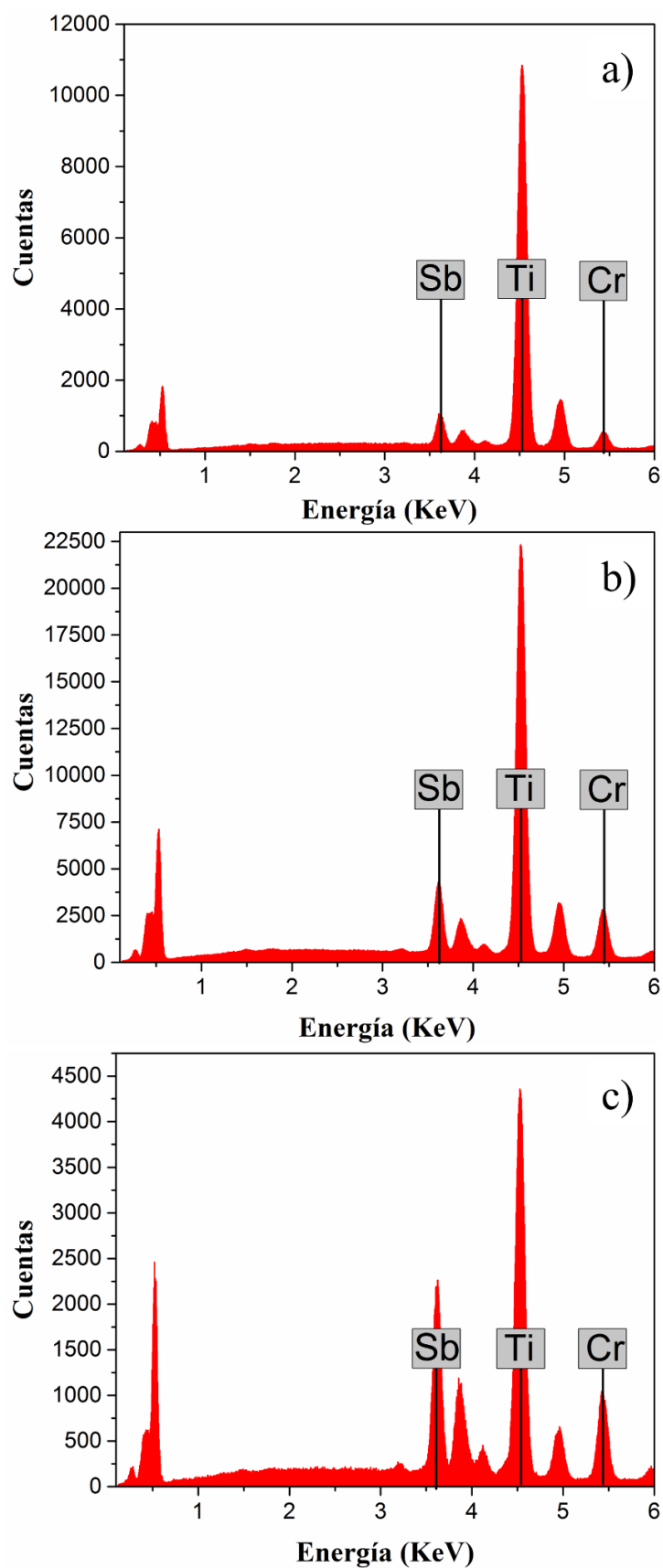


Figura 6.9. Espectros DEX de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h: a) x=0.05; b) x=0.1 y c) x=0.2.

Los espectros de UV-Vis de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h se muestran en la figura 6.10. No se aprecian en los mismos diferencias significativas respecto a los vistos en el caso del poliol, así que la asignación de las bandas será la misma:

La banda que aparece sobre  $400\text{ nm}$  se atribuye al proceso de transferencia de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  que se produce en el rutilo.<sup>17</sup> Esta banda es común en todos los casos, además en las muestras dopadas aparecen dos bandas más sobre  $450$  y  $720\text{ nm}$ . La primera, que aparece después de la banda de transferencia de carga, se asocia con la transferencia de carga  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ .<sup>18</sup> La segunda está asociada con la transición permitida de espín  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  del catión  $\text{Cr}^{3+}$  en coordinación de óxido octaédrico.<sup>19</sup>

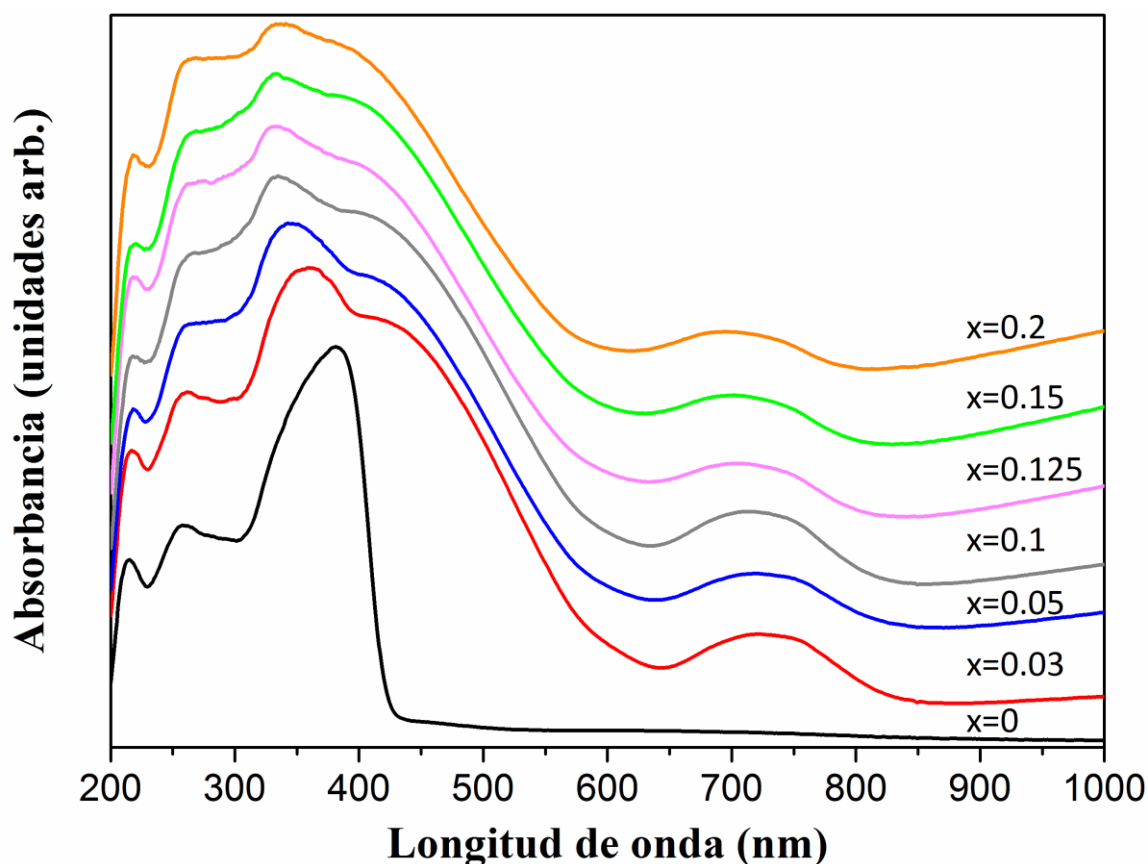


Figura 6.10. Espectro UV-Vis DR de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

Los colores de todas las composiciones de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente durante 1 h a 800, 1000 y 1200 °C se pueden observar en la fotografía de la figura 6.11. Se puede ver que en todos los casos se obtienen colores naranja brillantes, siendo más intensos en los casos de 1200 °C.

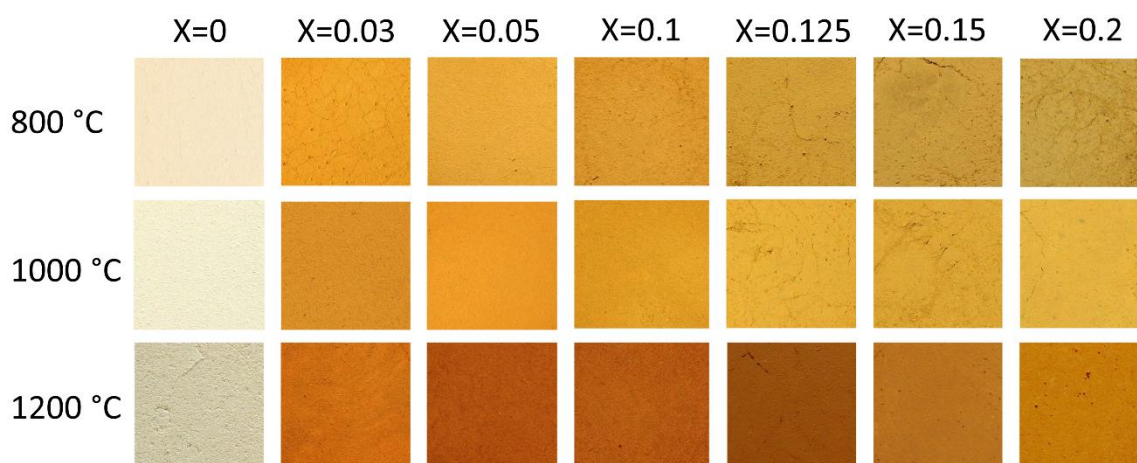


Figura 6.11. Fotografía de los nanopigmentos de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratados térmicamente durante 1 h a 800, 1000 y 1200 °C.

La figura 6.12 muestra los valores de las coordenadas cromáticas respectivas. En general los valores de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h guardan un mayor parecido con las equivalentes obtenidas en el método del poliol, tal y como puede observarse también en las fotografías correspondientes (figuras 5.11 y 6.11), mientras que las muestras de 1000 y 1200 °C son más dispares.

Centrándonos en las muestras hidrotermales, las muestras de 800 y 1000 °C tienen una tendencia similar entre ellas, el aumento de dopante causa en general una disminución en los valores de los parámetros a\* y b\* de los pigmentos. En el caso de 1200 °C la tendencia no está tan clara.

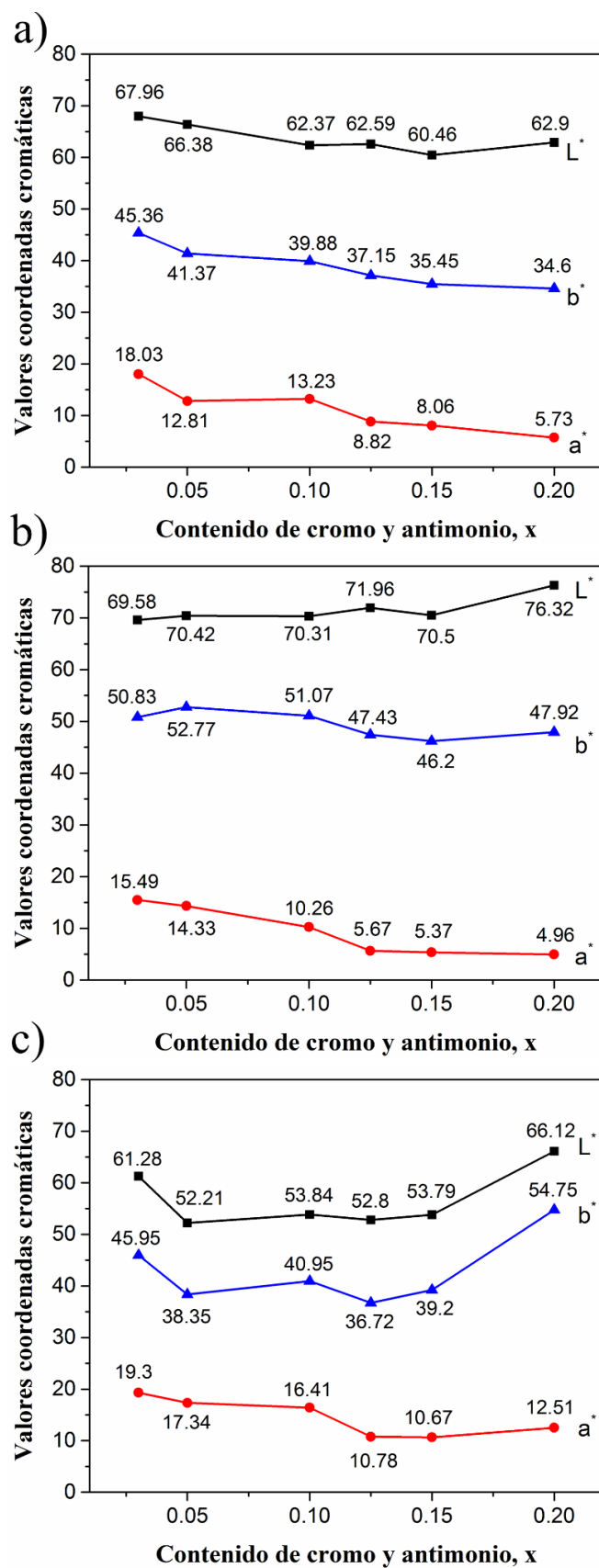


Figura 6.12. Coordenadas cromáticas de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente durante 1 h a: a) 800 °C, b) 1000 °C y c) 1200 °C.

El potencial Z de las muestras Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h con valores de x=0.05 y x=0.1 se muestra en la figura 6.13. Los puntos isoeléctricos (valor de pH donde la carga superficial está equilibrada y por tanto se tiende a la aglomeración) son a pH 6 y 7 aproximadamente. Estos valores son ligeramente más grandes que los encontrados en el método del poliol, aunque se encuentran igualmente en el rango de la bibliografía.<sup>20-22</sup> Es a partir de pH 9 donde se encuentran valores mayores de -30 mV, por tanto, en estos valores se tenderá a una menor aglomeración de los nanopigmentos. Valores por tanto a los que es recomendable preparar las dispersiones para evitar la aglomeración.

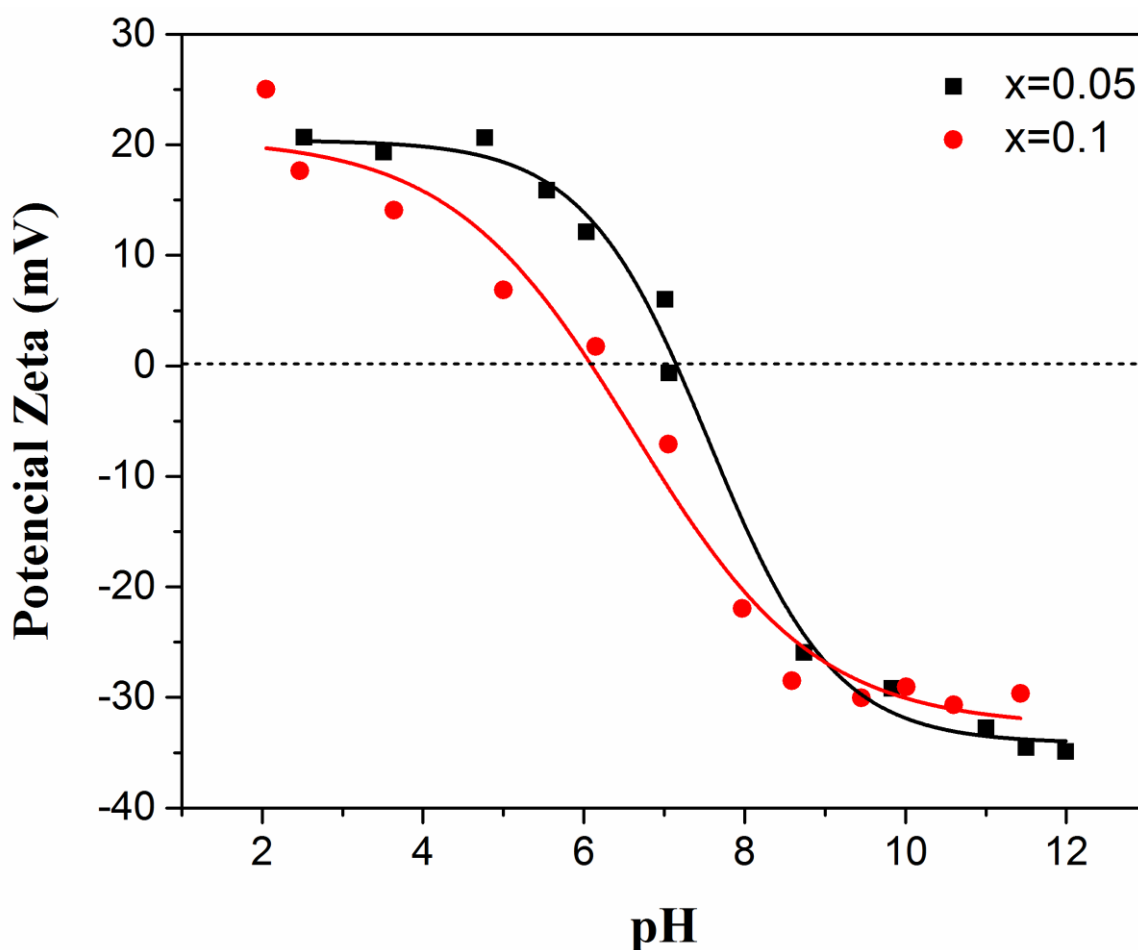


Figura 6.13. Potencial Zeta y punto isoeléctrico de las muestras de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h :■ x=0.05; ● x=0.1



## 6.3.2. Pruebas de esmaltado

Las pruebas de esmaltado fueron realizadas del mismo modo y con las mismas condiciones que en los pigmentos de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  obtenidos con el método del poliol. Se utilizó la misma frita comercial y el mismo porcentaje de pigmento (5% en peso). Para homogeneizar la mezcla se utilizó un mortero de ágata durante 20 minutos añadiendo pequeñas cantidades de EtOH, se secó en horno a 80 °C durante 30 minutos y se prensó con una prensa hidráulica en forma de pastillas. Finalmente se utilizó una rampa de 50 minutos para llegar a 1050 °C y se mantuvo 5 minutos a esta temperatura.

En este caso se utilizó el pigmento de  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  con las mismas condiciones que en el método del poliol: sin tratar térmicamente y tratando durante 1 h a 800, 1000 y 1200 °C, así como la frita sola utilizada como referencia. En la figura 6.14 se muestra una fotografía de los ensayos y en la figura 6.15 se muestran los valores de sus coordenadas cromáticas correspondientes. El comportamiento observado es similar al observado en el método del poliol. En todos los casos, incluso el que no está tratado térmicamente, presentan coloraciones intensas, con valores de coordenadas cromáticas parecidos a los reportados en la bibliografía.<sup>4</sup>

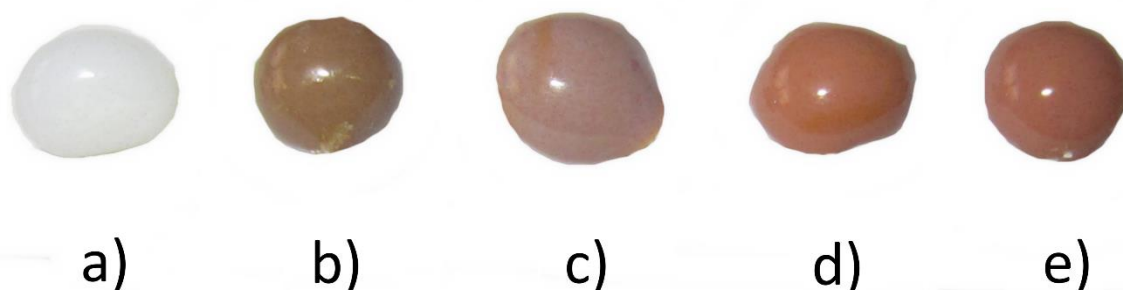


Figura 6.14. Fotografía de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  tratados térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h: a) solo frita; b) precipitado sin tratar; c) 800 °C; d) 1000 °C y e) 1200 °C.

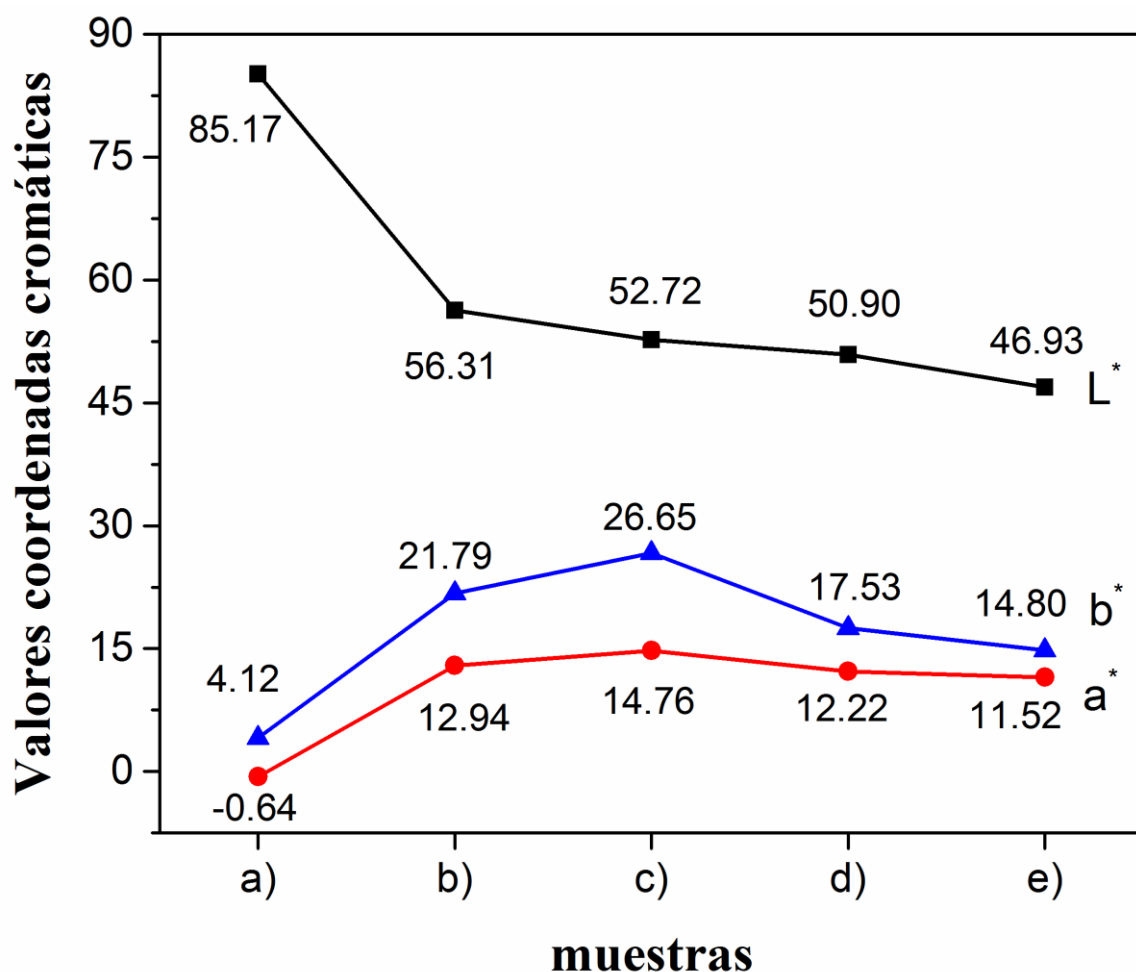


Figura 6.15. Coordenadas cromáticas de esmaltes coloreados obtenidos de mezclas de fritas con pigmentos de Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub> tratados térmicamente a distintas temperaturas durante 1 h: a) solo fritas; b) precipitado sin tratar; c) 800 °C; d) 1000 °C y e) 1200 °C.

## 6.4. Conclusiones

Se han preparada una serie de nanopigmentos de Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> con composición nominal  $0 \leq x \leq 0.2$  mediante el método hidrotermal. Los precipitados obtenidos presentan fase cristalina anatasa. Estos han sido tratados térmicamente durante 1 h a temperaturas de 800 hasta 1200 °C, para obtener rutilo como única fase cristalina presente, confirmándose mediante DRX y espectroscopia Raman.

En las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h el mecanismo que se propone corresponde a una disolución sólida donde el Ti es sustituido por Cr y Sb, siendo el mismo mecanismo que el propuesto para las muestras obtenidas mediante el método del poliol. Este mecanismo concuerda con los datos obtenidos para los parámetros de celda unidad, donde se produce un aumento en el volumen de la celda unidad con el incremento de la cantidad de Cr y Sb. Los datos obtenidos de los espectros UV-Vis, DEX y Raman de las muestras tratadas a 800 °C durante 1 h refuerzan el mecanismo propuesto.

De los espectros de DEX, además, se aprecia que los contenidos de cromo y antimonio en los nanopigmentos son próximos a los de la estequiometría nominal. Mediante las MEB y MET podemos ver que las nanopartículas tratadas térmicamente a 800 °C durante 1 h son partículas de menos de 100 nm, discretas y con morfologías bien definidas, mejorando así los resultados obtenidos con el método del poliol, tanto en relación a las cantidades de dopantes presentes como a la morfología de los nanopigmentos.

Los nanopigmentos obtenidos, tratados térmicamente durante 1 h desde 800 a 1200 °C, presentan una coloración naranja con distintas tonalidades en todo el intervalo  $0 \leq x \leq 0.2$ , obteniendo coloración además en pruebas de esmaltado, lo que junto a valores de potencial Z satisfactorios los hacen, a falta de pruebas posteriores, viables para su uso como nanopigmentos cerámicos.

## 6.5. Bibliografía

- [1] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, W. Zhong, *Materials Letters*, 2002, 55, 281-284.
- [2] S. Obata, M. Kato, H. Yokoyama, Y. Iwata, M. Kikumoto, O. Sakurada, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2011, 119 [3], 208-213.
- [3] J-H. Kim, B-R. Son, D-H. Yoon, K-T. Hwang, H-G. Noh, W-S. Cho, U-S. Kim, *Ceramics International*, 2012, 38, 5707-5712.
- [4] M. Jovaní, M. Domingo, T. R. Machado, E. Longo, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, *Dyes and Pigments*, 2015, 116, 106-113.
- [5] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai, S. Ke, *Ceramics International*, 2015, 41, 12515-12528.
- [6] T. Sugimoto, K. Okada, H. Itoh, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 193, 140-143.
- [7] H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1996, 104 [8], 715-718.
- [8] Y. Li, Y. Fan, Y. Chen, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12, 1387-1390.
- [9] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1694-1703.
- [10] Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, X. Hu, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 [10], 2634-2636.
- [11] M. Arin, J. Watté, G. Pollefeyt, K. D. Buysser, I. V. Driessche, P. Lommens, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, 66, 100-111.

- [12] M. Arin, P. Lommens, S. C. Hopkins, G. Pollefeyt, J. V. D. Eycken, S. Ricart, X. Granados, B. A. Glowacki, I. V. Driessche, *Nanotechnology*, 2012, 23, 165603, 1-10.
- [13] J. M. Calatayud, P. Pardo, J. Alarcón, *Dyes and Pigments*, 2017, 139, 33-41.
- [14] Y. Zhang, C. X. Harris, P. Wallenmeyer, J. Murowchick, X. Chen, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 24015-24022.
- [15] V. Swamy, *Physical Review B*, 2008, 77, 195414, 1-4.
- [16] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica*, 1969, B25, 925-946.
- [17] A.S. Marfunin, *Physics of minerals and inorganic materials. An introduction*. 1ª edición. Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [18] B. Tian, C. Li, J. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191, 402-409.
- [19] J. Carda, G. Monrós, P. Escribano, J. Alarcón, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72 (1), 160-162.
- [20] F. H. Bijarbooneh, Y. Zhao, J. H. Kim, Z. Sun, V. Malgras, S. H. Aboutalebi, Y-U. Heo, M. Ikegami, S. X. Dou, *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96 [8], 2636-2643.
- [21] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6:27, 1-8.
- [22] M. Pacia, P. Warszyński, W. Macyk, *Dalton Transactions*, 2014, 43, 12480-12485.



# CAPÍTULO 7.

## Fotodegradación de naranja de metilo

El contenido de este capítulo ha sido redactado en forma de artículo con el título:

**Enhanced visible light photocatalytic degradation of methyl orange by mesocrystalline Cr and Sb-codoped anatase**, J. M. Calatayud, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martín, P. Pardo, L. Sánchez, J. Alarcón, enviado a *Journal of Materials Chemistry A* y encontrándose en proceso de revisión.





## Resumen

En este capítulo se presenta la fotodegradación de naranja de metilo utilizando nanopartículas Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> sintetizadas previamente mediante el método hidrotermal.

Previamente al uso de las nanopartículas en el proceso de fotocátalisis, estas se sometieron a un tratamiento térmico de 350 °C durante 30 minutos para eliminar TEOA y posibles restos orgánicos presentes en las nanopartículas. Los precipitados obtenidos están constituidos por nanopartículas discretas de formas y tamaños homogéneos. Los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización indican que se trata de disoluciones sólidas de Cr y Sb con estructura de anatasa.

Para el estudio de fotocátalisis se utilizó como fuente de radiación luz visible y UV, obteniendo los resultados más óptimos con radiación visible.



## 7.1 Introducción

Una vez comprobada la aplicación de las nanopartículas como nanopigmentos parece interesante ampliar el uso de las mismas a otros campos de aplicación. La fotocatalisis, como se ha visto en la introducción general, es un campo muy activo y de gran importancia a nivel medioambiental y energético.<sup>1-10</sup> De entre los dos sistemas estudiados en la presente tesis, el  $\text{TiO}_2$  es con diferencia el más utilizado y efectivo en muchos procesos de fotocatalisis,<sup>11-13</sup> por lo cual será el elegido para dichos estudios.

Para solventar la limitación del  $\text{TiO}_2$  de absorber mayoritariamente luz UV, un modo eficaz para que absorba también luz visible, es dopar el  $\text{TiO}_2$  con metales, no metales o una combinación de los dos. En el caso de las nanopartículas de  $\text{Cr,Sb-TiO}_2$  este problema parece a priori solventado, de hecho, varios autores han puesto de manifiesto la actividad fotocatalítica de las mismas, preparadas mediante distintos métodos de síntesis, ya sea como  $\text{Cr,Sb-TiO}_2$  o como  $\text{Cr-TiO}_2$ .<sup>14-18</sup> Aunque Kato y Kudo exponen que el codopado con cromo y antimonio les proporciona mayor actividad fotocatalítica que el dopado tan solo con cromo, lo cual asocian a la electroneutralidad alcanzada con el codopado.<sup>18</sup>

Por otra parte, se ha demostrado recientemente que los mesocristales de  $\text{TiO}_2$  con fase cristalina anatasa, constituidos por bloques de nanocristales con una orientación común, podrían ser favorables para mejorar la separación de cargas bajo irradiación dando lugar a cargas de larga duración y como consecuencia mejorando la actividad fotocatalítica.<sup>19</sup>

El objetivo de este capítulo es determinar de entre las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  obtenidas hidrotérmicamente, las que puedan ser óptimas para el

proceso fotocatalítico, su caracterización y posterior aplicación para la degradación de naranja de metilo (NM) utilizando luz visible y UV.

## **7.2 Procedimiento experimental**

### 7.2.1. Síntesis

Tal como se ha visto en la introducción general, habitualmente la anatasa es la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  activa en fotocatalisis, por tanto, parece razonable que de entre los dos métodos utilizados en la síntesis de estas nanopartículas (capítulos 5 y 6), se opte por el método hidrotérmico, donde se vio que se obtenía directamente esta fase cristalina. Así, las muestras utilizadas fueron las obtenidas utilizando el método hidrotérmico. Este método de síntesis da como resultado nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estabilizadas con TEOA,<sup>20</sup> por lo que para la eliminación de TEOA y de los restos orgánicos que aún puedan quedar en los productos obtenidos, será necesario un tratamiento térmico a baja temperatura. Así se obtendrán muestras puras de  $\text{Cr,Sb-TiO}_2$ .

### 7.2.2. Técnicas de caracterización

En la caracterización de las nanopartículas y el seguimiento de la fotodegradación fueron empleadas las siguientes técnicas: la difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, espectroscopia infrarroja (FTIR Agilent modelo Cary 630), espectroscopia Raman (Horiba modelo XploRA con láser de 785 nm), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa, espectroscopia ultravioleta-visible, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia de dispersión de energías de rayos X. Los equipos que fueron

utilizados y las condiciones de trabajo se encuentran detallados en el apartado 1.7. del capítulo 1, entre paréntesis se especifica el modelo de equipo utilizado en el caso de que hubiera varios.

### 7.2.3. Proceso de fotocatalisis

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor fotoquímico artesanal construido en nuestro laboratorio, provisto de refrigeración líquida en continua agitación para mantener constante la temperatura de trabajo a 25 °C. En este reactor se sumergen los contenedores donde se producirán las reacciones. Estos contenedores cilíndricos según sea el ensayo con luz visible o UV, son de vidrio o cuarzo respectivamente, además se encuentran a presión atmosférica y en continua agitación.

La fuente de luz visible empleada fue una lámpara halógena de 240 W con un filtro de corte UV ( $\lambda > 400$  nm), siendo la distancia entre la lámpara y la superficie de la dispersión de 25 cm. Para los ensayos con luz UV se empleó una lámpara Philips TUV T5 16W/G16 con emisión de radiación UV-C a 253.7 nm de longitud de onda, la distancia de trabajo en este caso fue de 10 cm.

Como contaminante orgánico se empleó NM con una concentración de 0.01g/L (10 ppm). Como blanco se utilizó el mismo NM sin añadir ningún fotocatalizador y como referencia se utilizó Degussa P25, que se trata del TiO<sub>2</sub> comercial más utilizado como referencia en este tipo de ensayos. Este TiO<sub>2</sub> P25 tiene ciertas características que lo hacen idóneo para estos ensayos: contiene fase cristalina anatasa (en torno a un 70% en peso), además de rutilo y fase amorfa y a nivel morfológico está compuesto de nanopartículas de entre 20 a 30 nm.

En un experimento típico se empleó 0.075 g de fotocatalizador junto con 50 mL de la disolución de NM, se dejó 10 minutos en oscuridad para que alcanzase el equilibrio adsorción-desorción y se empezó la exposición. Extrayendo 3 mL cada cierto intervalo de tiempo, los cuales se centrifugaron para eliminar el catalizador y se registró el espectro de UV-vis, siguiendo el máximo de absorbancia del NM a 464 nm.

## 7.3 Resultados y discusiones

### 7.3.1. Caracterización de las nanopartículas

En la figura 7.1 se muestran los difractogramas de DRX de los precipitados obtenidos mediante el tratamiento hidrotérmal de las muestras con composición nominal  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , con valores de  $0 \leq x \leq 0.2$ , tal cual fueron obtenidas. Como puede verse en la figura, a partir de valores de  $x=0.1$  y hasta  $x=0.2$ , la fase cristalina rutilo se presenta como secundaria, por lo que se decidió que las muestras utilizadas en este estudio de fotodegradación fueran las correspondientes a las composiciones nominales  $x=0, 0.03, 0.05$  y  $0.1$ .

Para diseñar el tratamiento térmico utilizado para eliminar los restos orgánicos de las nanopartículas se obtuvieron los ATD/TG de las muestras, los cuales se muestran en la figura 7.2. Como puede observarse en torno a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  se ha prácticamente completado la pérdida de peso en las muestras, esta pérdida se puede asociar a agua y restos orgánicos. Por tanto, los tratamientos térmicos se realizaron a esta temperatura, con una rampa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y con una duración de 30 minutos.

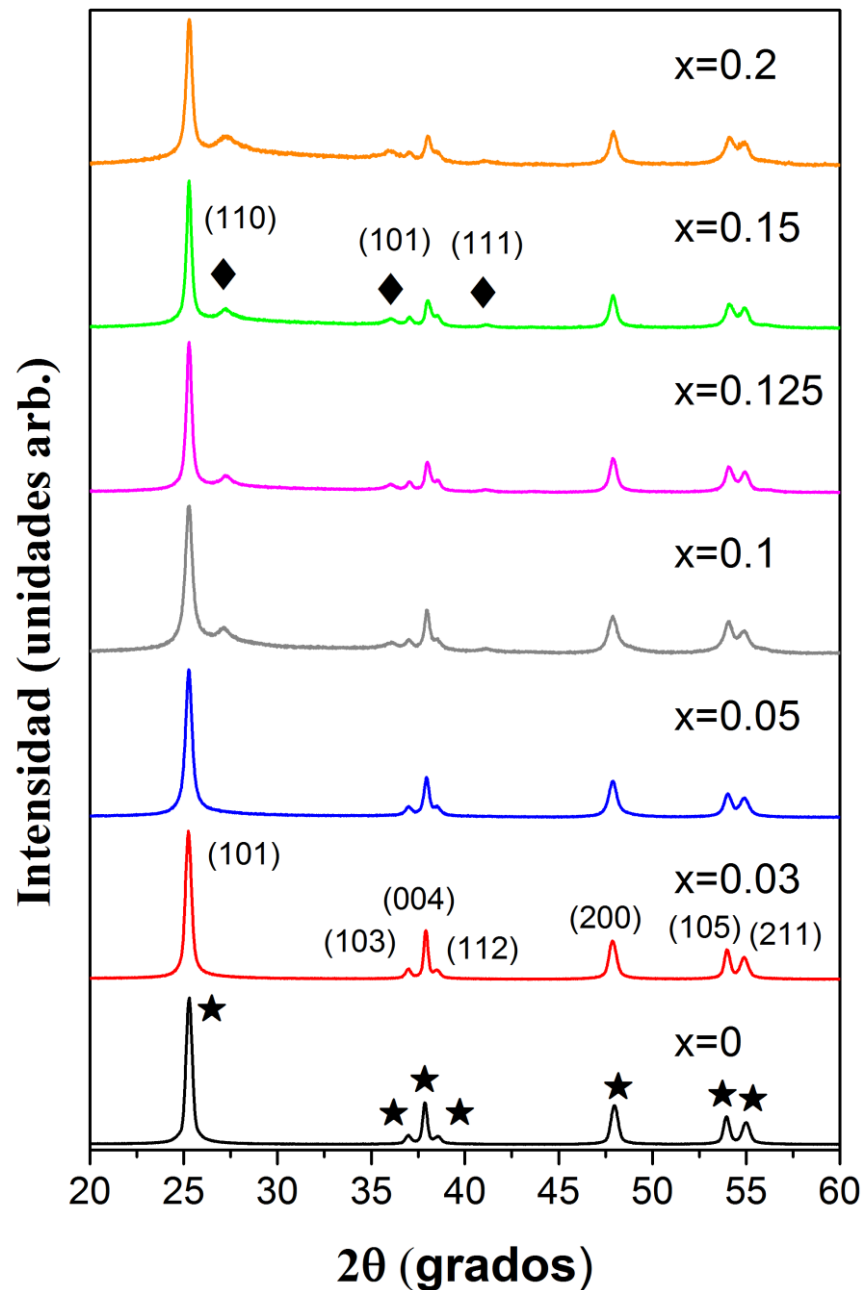


Figura 7.1. Patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tal cual obtenidas, ★ indica anatasa y ◆ indica rutilo.

Utilizar la temperatura más baja posible para realizar este tratamiento térmico es de vital importancia, ya que con el aumento de temperatura se va favoreciendo la evolución de la fase cristalina anatasa a rutilo, cosa que se desea evitar, además de que se pueden provocar cambios a nivel microestructural.

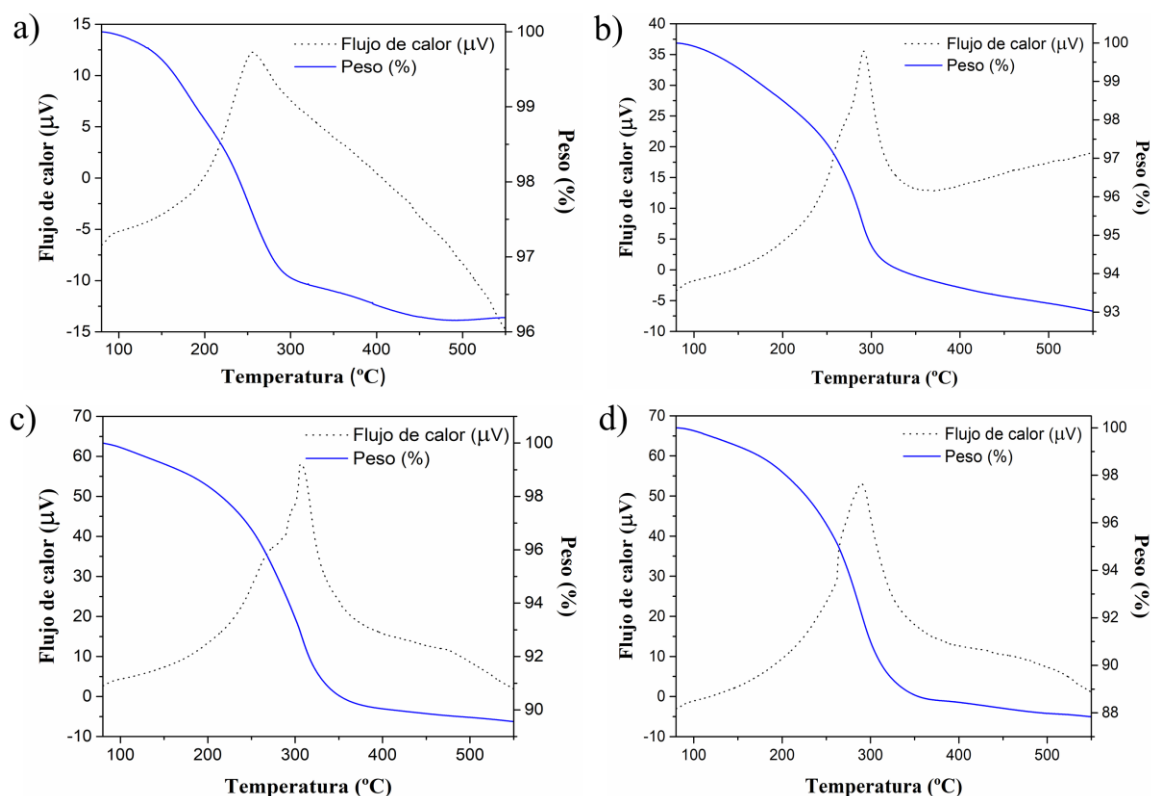


Figura 7.2. ATD-TG de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  con a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  y d)  $x=0.1$ .

Para comprobar la efectividad del tratamiento térmico se registraron los espectros de UV-Vis de la muestra sin dopar tal cual se obtuvo (80 °C), la tratada térmicamente a 350 °C durante 30 minutos y el  $\text{TiO}_2$  P25 como referencia. De los resultados, que se muestran en la figura 7.3, se puede comprobar como la mayor parte de TEOA ha sido eliminada, desapareciendo la absorbancia producida por las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estabilizadas con TEOA<sup>20</sup> entre 400 y 800 nm.

Para comprobar la eliminación de TEOA de las muestras dopadas no sirven los espectros de UV-Vis ya que presentan una banda sobre 450 nm, correspondiente a la transferencia de carga  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , que interfiere con la de la banda generada por la interacción del  $\text{TiO}_2$  con TEOA.<sup>21</sup>



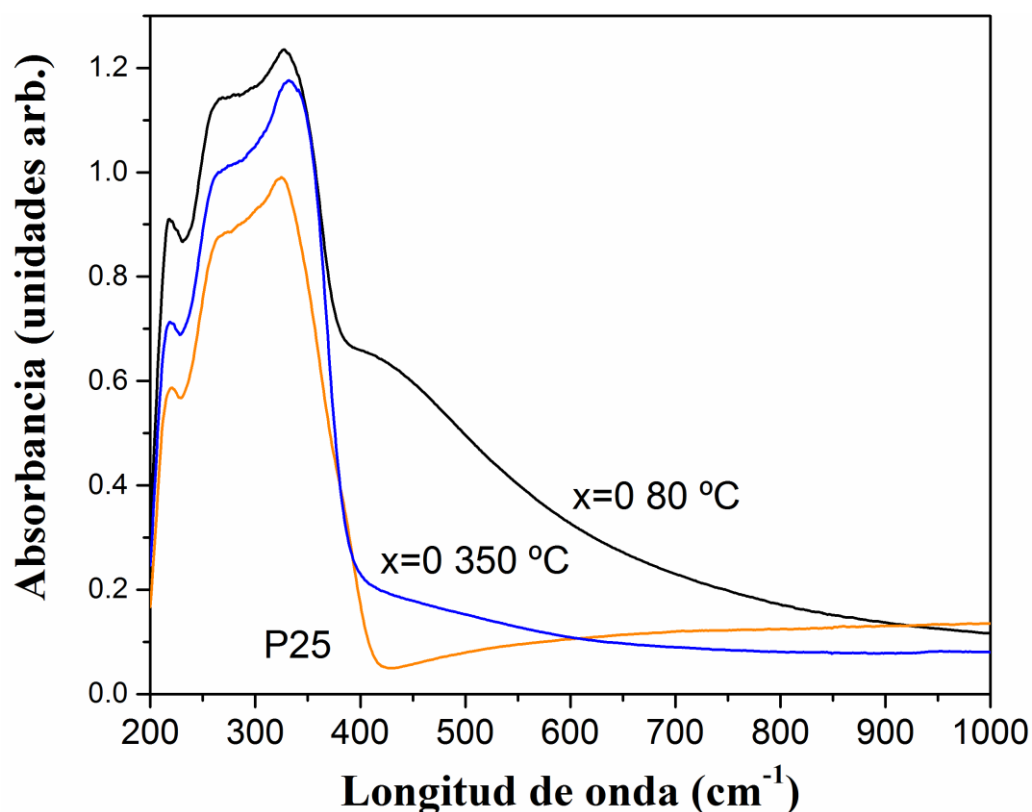


Figura 7.3. Espectro UV-Vis de la muestra sin dopar tal cual se obtuvo (80 °C), tratada térmicamente a 350 °C durante 30 minutos y la P25.

Para realizar esta comprobación y además reforzar los datos obtenidos por UV, se van a emplear los espectros de IR, los cuales se muestran en la figura 7.4, donde además de las muestras tal cual se obtuvieron y las tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, se incluye el espectro de TEOA. En los espectros correspondientes a las muestras tal cual se obtuvieron, los cuatro inferiores, se observan bandas a 2967, 2898, 2844, 1113 y 1075 cm<sup>-1</sup> que corresponden a TEOA. Estas bandas no se encuentran presentes en las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, como puede verse en los espectros correspondientes, los cuatro superiores. A 1630 cm<sup>-1</sup> todas las muestras presentan una banda, la cual está relacionada con las vibraciones de plegado en grupos hidroxilo (Ti-O-H).<sup>22,23</sup> En las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos aparecen nuevas bandas a

2340  $\text{cm}^{-1}$  que se puede asociar a  $\text{CO}_2$  adsorbido,<sup>24</sup> y a 1545 y 1345  $\text{cm}^{-1}$ , que se pueden asociar a la presencia de (bi)carbonatos.<sup>24</sup> Todas estas bandas van disminuyendo o incluso desapareciendo con el aumento de la cantidad de dopante.

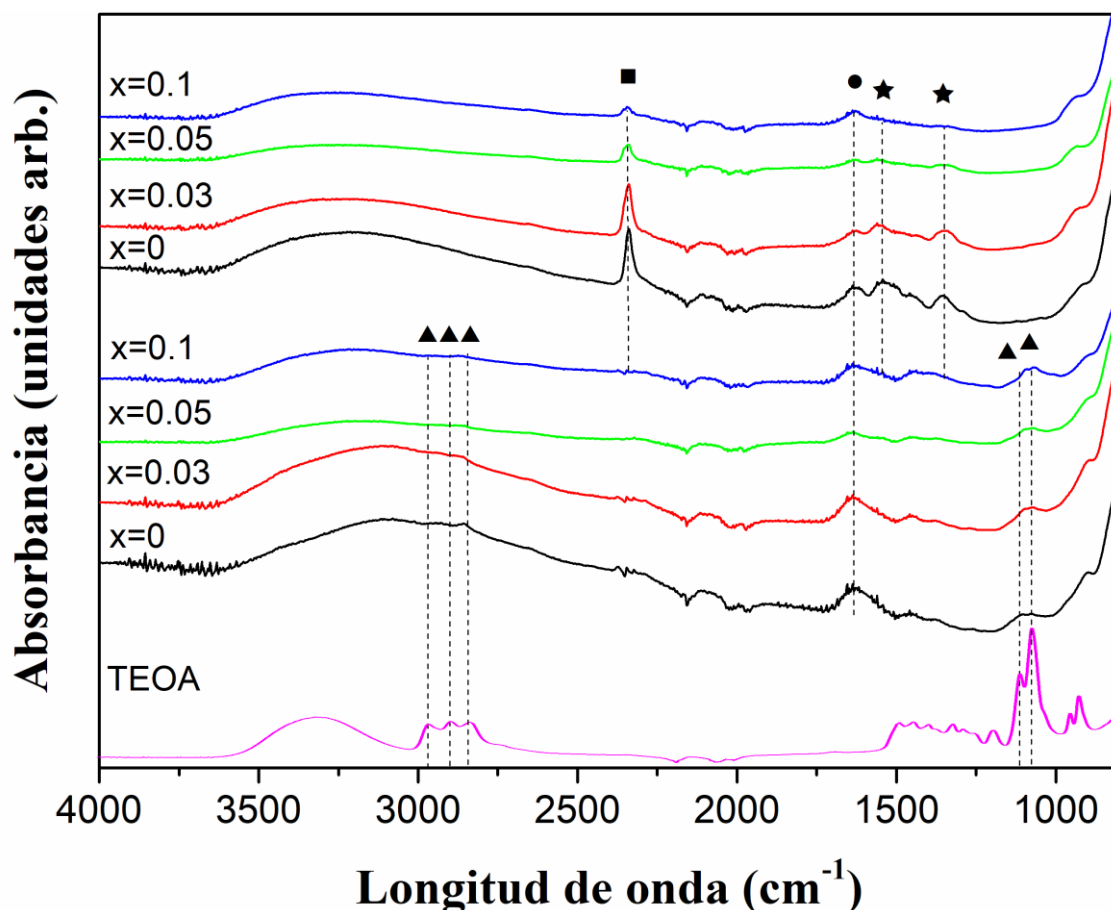


Figura 7.4. Espectro IR correspondiente a toda la serie de muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , tal cual se obtuvieron (los cuatro espectros inferiores), tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos (los cuatro espectros superiores) y el espectro de TEOA. ▲ indica TEOA, ■ indica  $\text{CO}_2$ , ● indica Ti-O-H y ★ indica (bi)carbonato.

Una vez confirmada la eliminación de TEOA de las nanopartículas tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, se pasará a su caracterización en mayor detalle.

En la figura 7.5 se muestran los patrones de DRX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos. Pudiendo observarse tal y como se ha comentado previamente, que hasta valores de  $x=0.05$  tan solo se encuentra presente la fase cristalina anatasa, con picos en valores  $2\theta^\circ$  de 25.3, 36.9, 37.7, 38.5, 48.0, 53.84, 55.1 y 62.7 (PDF 00-21-1272). Detectándose para la muestra  $x=0.1$  picos adicionales a 27.4, 36.0, 41.2  $2\theta^\circ$ , los cuales corresponden a la fase cristalina rutilo (PDF 00-021-1276).

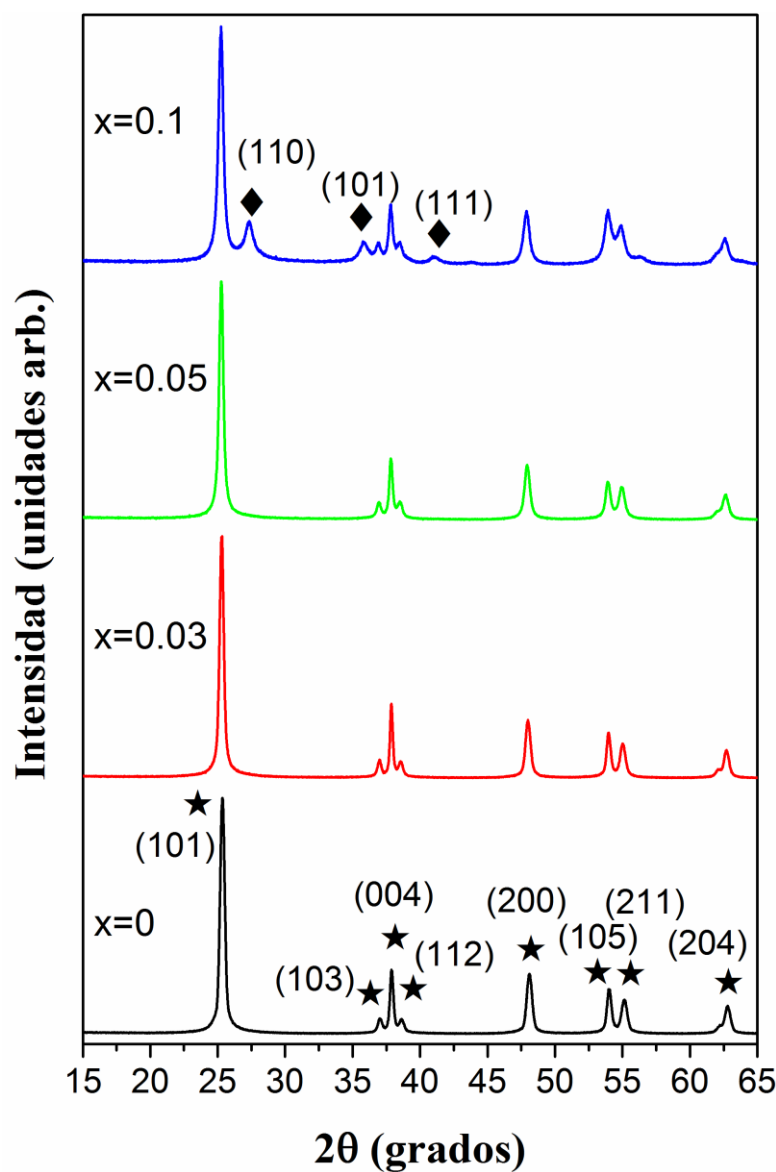


Figura 7.5. Patrones de DRX de las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos. ★ indica anatasa y ◆ indica rutilo.

Observando más detenidamente los picos a bajo y alto ángulo  $2\theta$  se puede observar un desplazamiento de los mismos, que se incrementa con la cantidad de dopante, tal y como puede verse en la figura 7.6. Este hecho como se ha visto en anteriores capítulos es indicativo de la formación de la disolución sólida en todo el intervalo de composiciones estudiado.

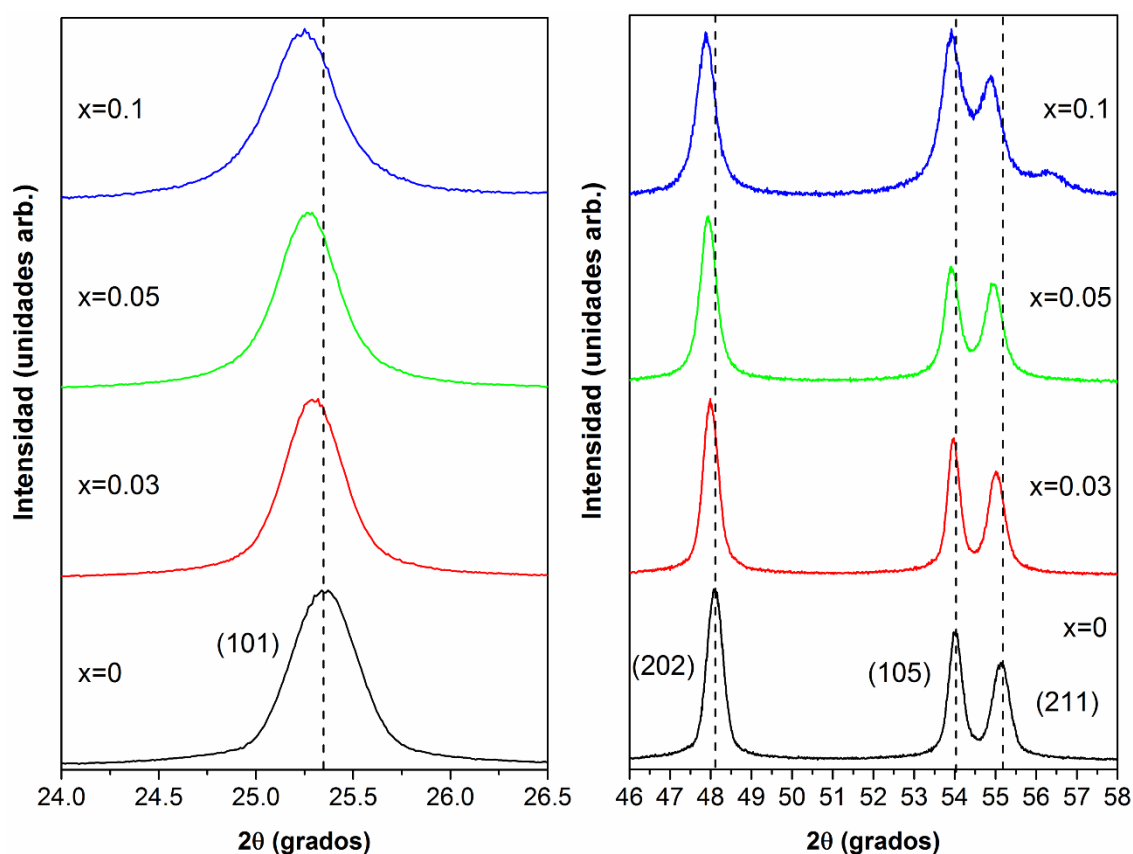


Figura 7.6. Patrones de DRX a bajos y altos ángulos  $2\theta$  de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, todos los picos pertenecen a anatasa.

Los espectros Raman de las muestras tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos se muestran en la figura 7.7, observándose bandas a  $142$ ,  $195$ ,  $389$ ,  $510$  y  $635\text{ cm}^{-1}$ , estas tres últimas se muestran además en ampliaciones en los recuadros de la figura. Todas estas bandas corresponden a

la estructura anatasa.<sup>25</sup> En la muestra con  $x=0.1$  también se puede observar una pequeña banda a  $440\text{ cm}^{-1}$  la cual está asociada a la fase rutilo.<sup>26</sup>

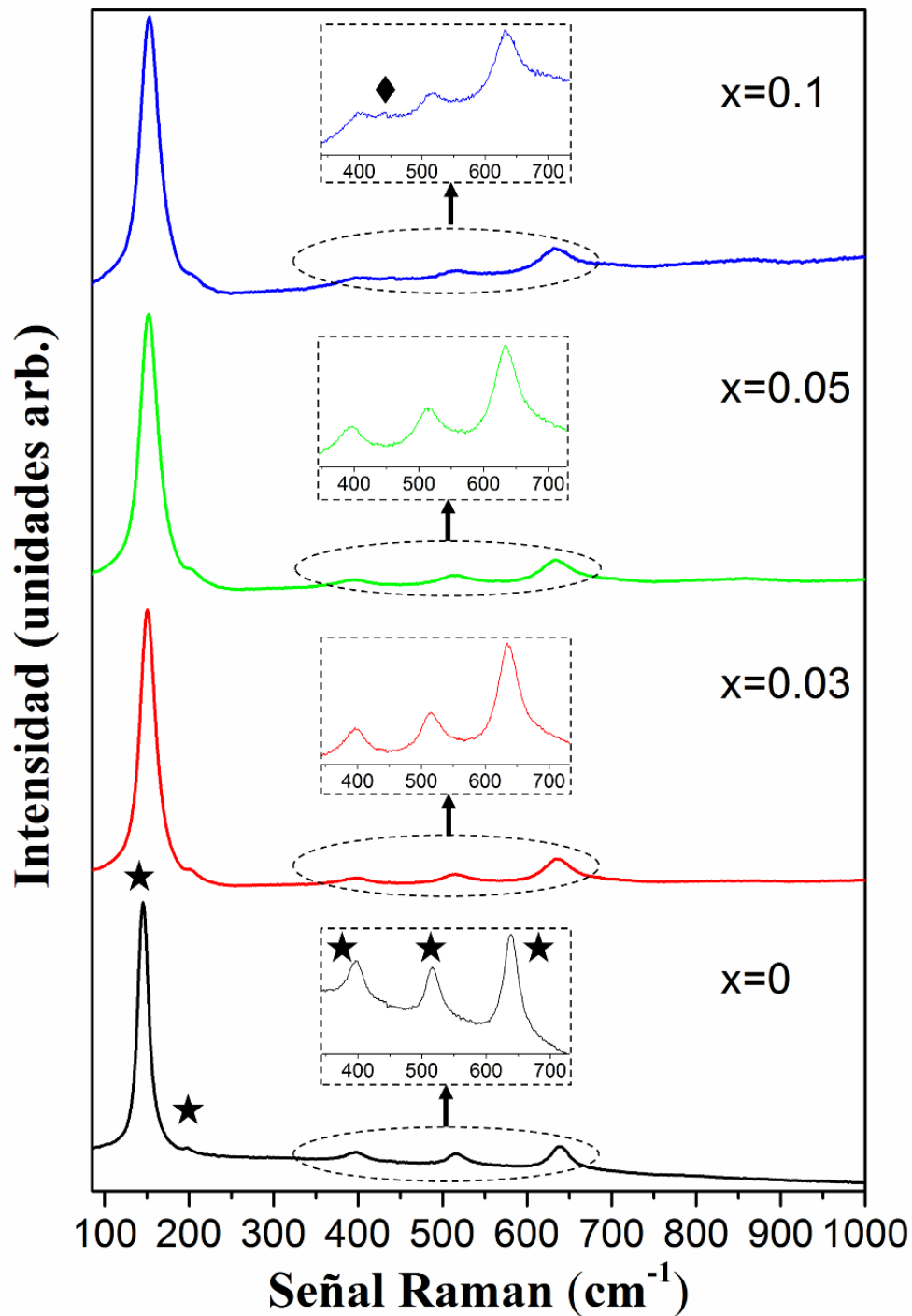


Figura 7.7. Espectro Raman de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. ★ indica anatasa y ◆ indica rutilo.

En la tabla 7.1 se muestra el tamaño de cristalito obtenido, de las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, aplicando la ecuación de Scherrer, para lo que se tuvo en cuenta la corrección de la anchura instrumental usando  $\text{LaB}_6$  como estándar y se utilizó la dirección [101] para el cálculo. De los valores obtenidos se puede deducir una variación no significativa de los tamaños de cristalito de las muestras en el intervalo de composiciones estudiado.

Tabla 7.1. Tamaño de cristalito de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos.

<b>Muestras</b>	<b>x=0</b>	<b>x=0.03</b>	<b>x=0.05</b>	<b>x=0.1</b>
Tamaño cristalito (nm)	26 (2)	29 (3)	27 (3)	22 (3)

La evolución de la microestructura con la cantidad de dopante, de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, se puede apreciar en las figuras 7.8 y 7.9 que corresponden a las micrografías de MEB y MET respectivamente. En la muestra sin dopar se pueden observar nanopartículas con morfología esférica no agregadas y con tamaños en torno a 20 nm. Las muestras dopadas por contra van modificando gradualmente esta morfología, obteniéndose cada vez partículas más irregulares, pasando de una morfología esférica en la muestra sin dopar a una morfología elipsoidal en las muestras dopadas, aunque el tamaño de todas las muestras se encuentra por debajo de los 100 nm x 50 nm en todos los casos.

Los recuadros de las micrografías de MEB de la figura 7.8, donde se muestra una ampliación de las partículas (barra de escala 50 nm), revelan que la superficie de estas partículas es más bien rugosa, lo que implica que están

formadas por nanopartículas primarias muy pequeñas. Este hecho se puede observar más claramente en la figura 7.10, la cual pertenece a una ampliación de una micrografía de MET de la muestra  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  tratada térmicamente a  $350\text{ °C}$  durante 30 minutos, donde puede observarse que la nanopartícula se encuentra formada por ensamblajes de partículas primarias de unos 4 nm.

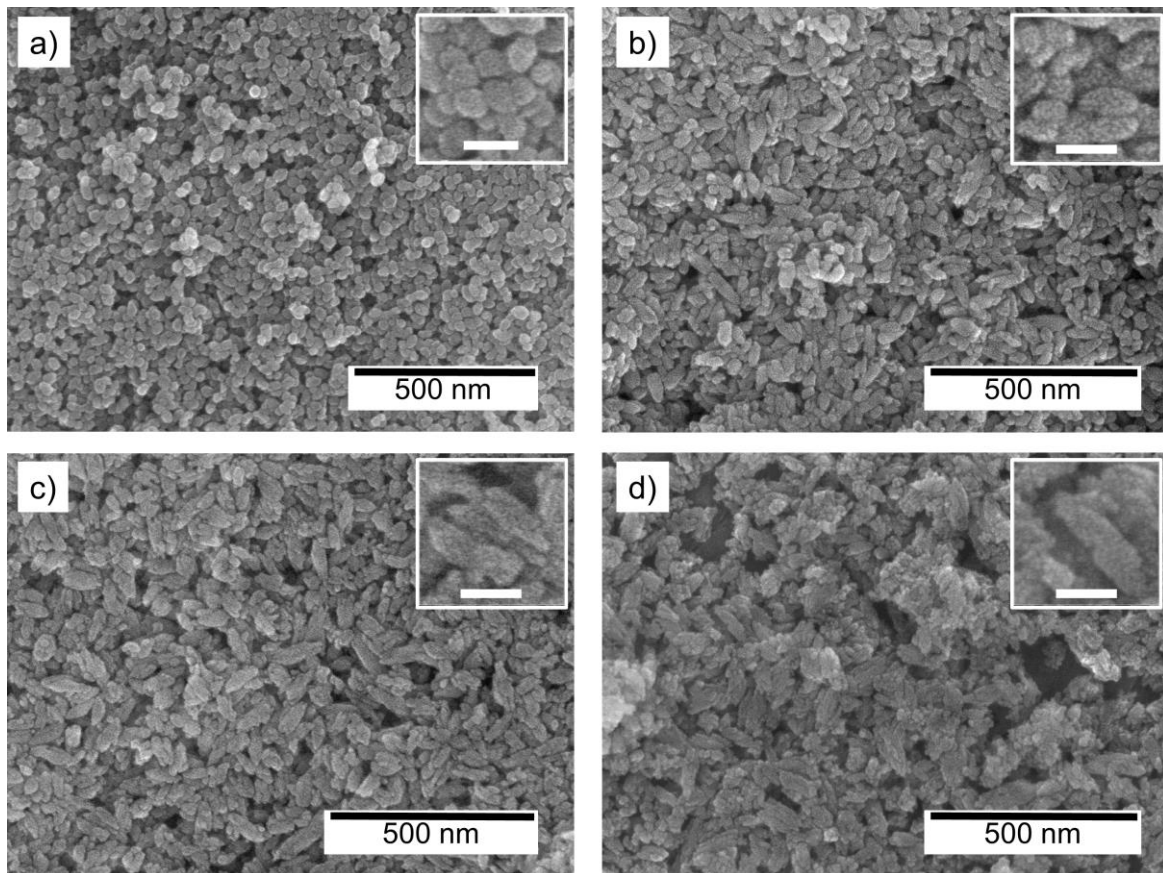


Figura 7.8. Micrografía de MEB de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ °C}$  durante 30 minutos con a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  y d)  $x=0.1$ , barra de escala de los recuadros 50 nm.

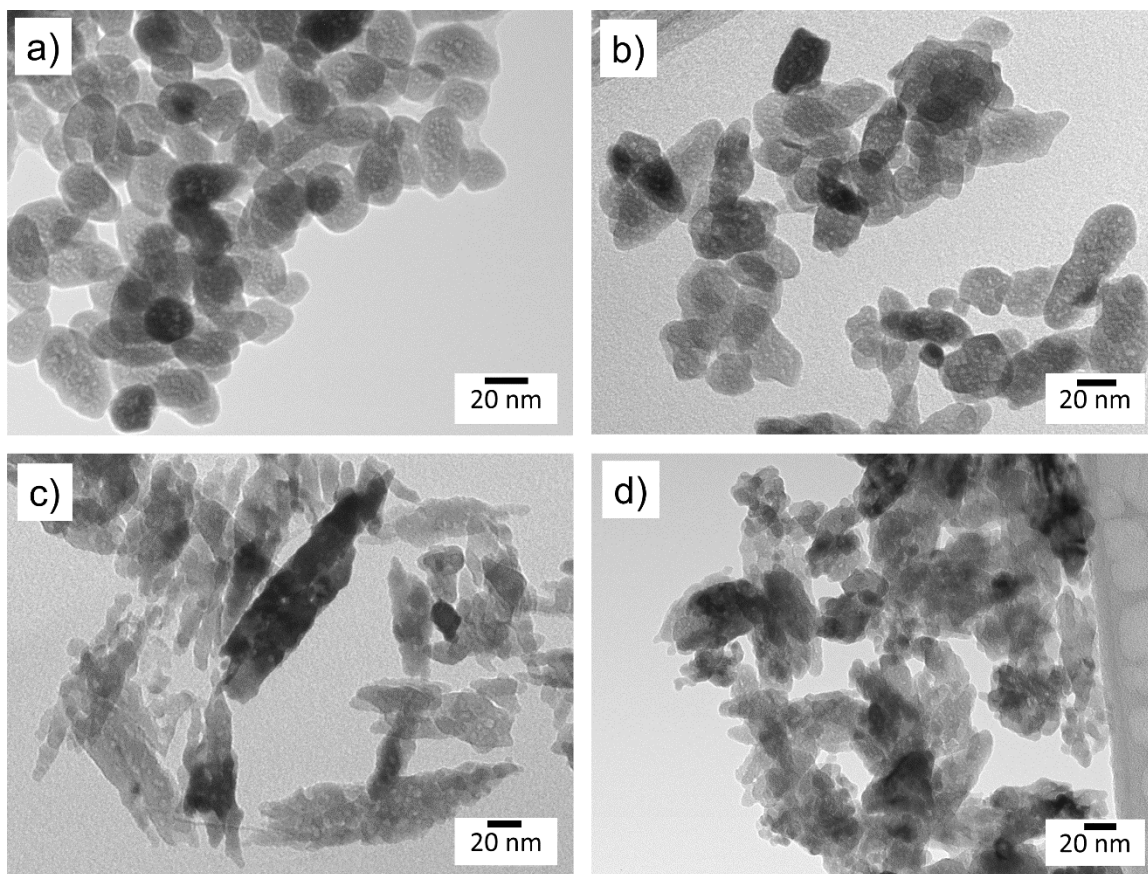


Figura 7.9. Micrografía de MET de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350^\circ\text{C}$  durante 30 minutos con a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  y d)  $x=0.1$ .

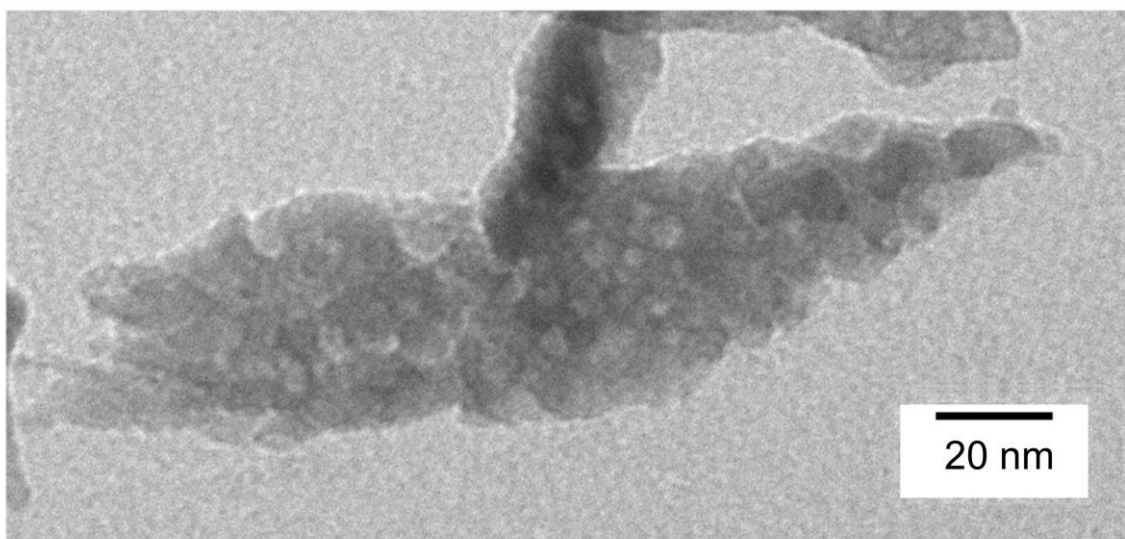


Figura 7.10. Micrografía de MET de la muestra de  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  tratada térmicamente a  $350^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.



La representación del volumen de celda frente a la cantidad de dopante y los valores de los parámetros de red, de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, que se muestran en la figura 7.11 y en la tabla 7.2 respectivamente, se obtuvieron utilizando el software FullProf Suite. En el caso de la fase cristalina anatasa el comportamiento es similar al observado para el rutilo en los capítulos 5 y 6, el aumento de dopante provoca un aumento en el volumen de celda unidad, aunque en este caso ese aumento casi lineal se produce hasta valores de  $x=0.05$ , en  $x=0.1$  parece que tiende a estabilizarse, o por lo menos a no aumentar en igual medida.

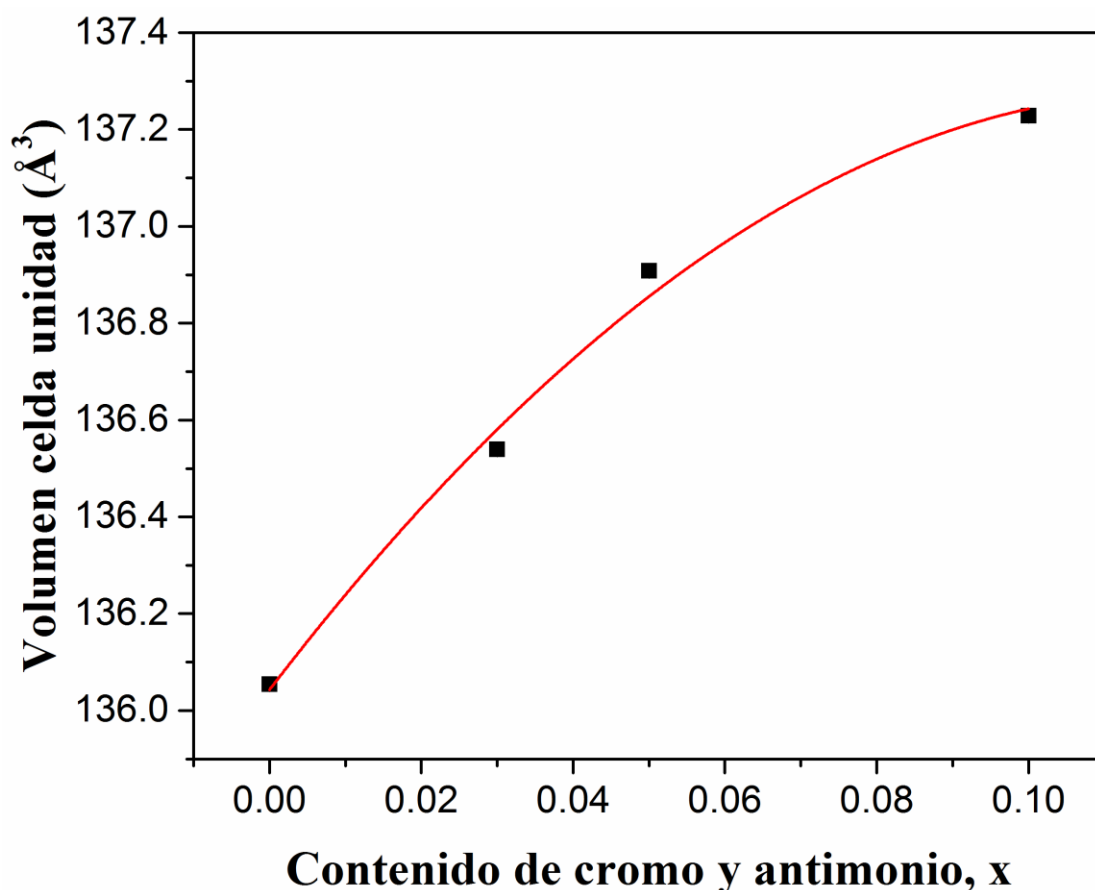


Figura 7.11. Volumen de la celda unidad de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

El mecanismo por el que sucede este aumento es el mismo propuesto en los capítulos 5 y 6 para el rutilo, es decir un mecanismo de disolución sólida, donde  $2\text{Ti}^{4+}$  son sustituidos por  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ , de radios iónicos mayores,<sup>27</sup> y por tanto son los responsables del aumento del volumen de la celda unidad.

Tabla 7.2. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento Rietveld de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos.

<b>Muestras</b>	<b>x=0</b>	<b>x=0.03</b>	<b>x=0.05</b>	<b>x=0.1</b>
<b>a=b (Å)</b>	3.7844 (1)	3.7908 (1)	3.7947 (1)	3.7984 (1)
<b>c (Å)</b>	9.5000 (2)	9.5016 (2)	9.5075 (2)	9.5111 (3)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	136.054 (4)	136.540 (4)	136.908 (5)	137.228 (7)
<b>Anatasa (%)</b>	100	100	100	75
<b>Rutilo (%)</b>	0	0	0	25
<b>Rwp</b>	8.82	9.06	7.15	6.89
<b>Rexp</b>	5.78	5.51	5.52	5.6
<b>Chi2</b>	2.33	2.7	1.67	1.51

De los espectros DEX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, figura 7.12, se observa un aumento de las cantidades de cromo y antimonio con el aumento de dopante. En este caso, igual que sucedía en el caso del rutilo preparado hidrotermalmente (capítulo 6), no se observa un desfase en las cantidades de cromo y antimonio detectadas en las composiciones estudiadas, siendo las cantidades de ambos cationes similares en cada una de las composiciones.

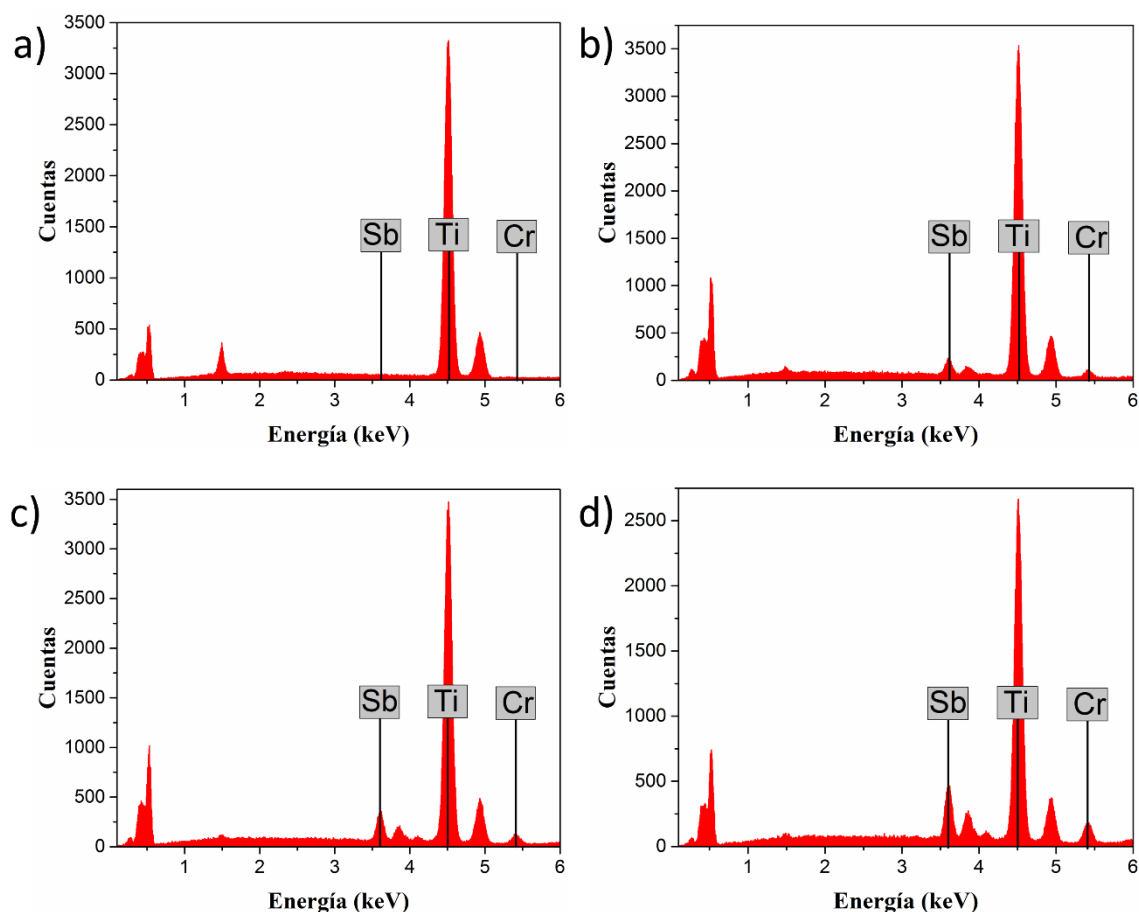


Figura 7.12. Espectros DEX de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  y d)  $x=0.1$ .

En la figura 7.13 se muestran los espectros de UV-Vis de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. En todas las muestras aparecen bandas sobre 216, 250 y 320 nm que son características de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .<sup>28,29</sup> En las muestras dopadas aparecen nuevas bandas sobre 450 y 700 nm. La banda sobre 450 nm se asocia con la transferencia de carga  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ .<sup>21</sup> Mientras que la banda sobre 700 nm está asociada con la transición permitida de espín  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$  del catión  $\text{Cr}^{3+}$  en coordinación octaédrica de aniones óxido.<sup>30</sup>

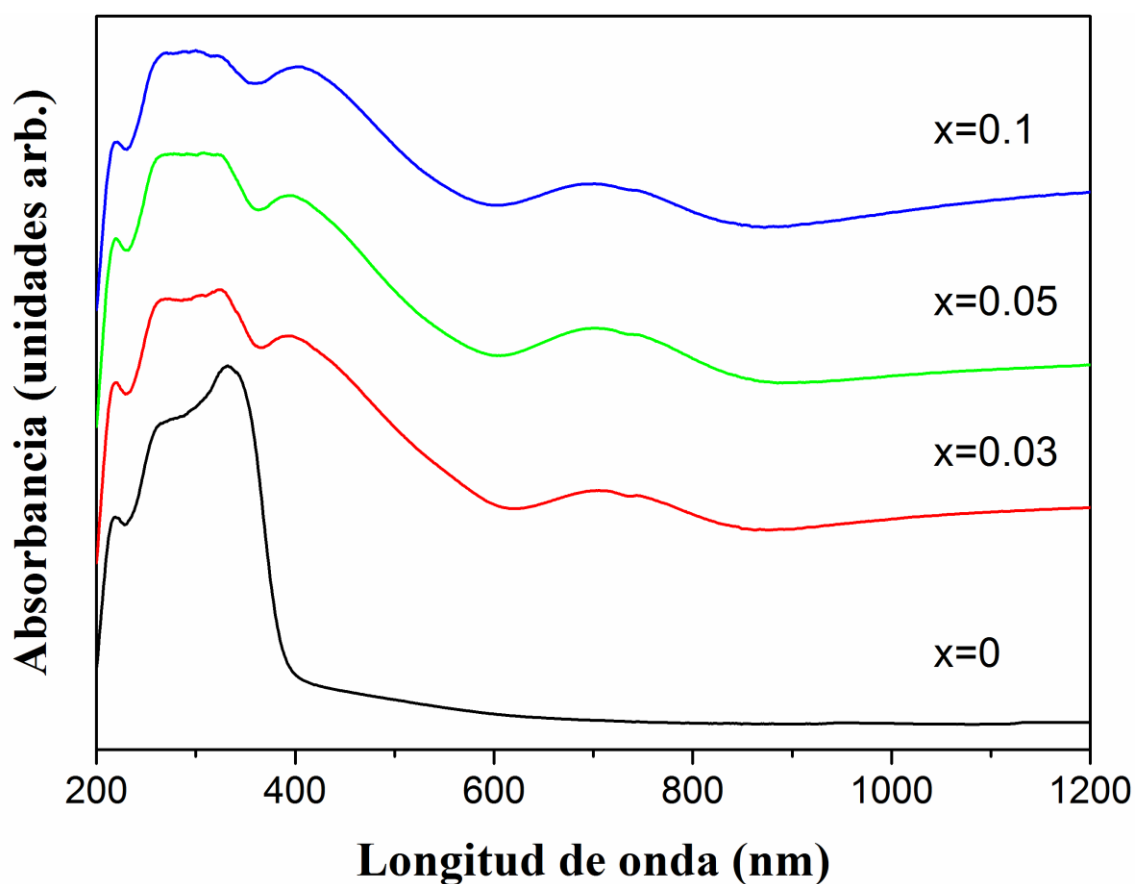


Figura 7.13. Espectro UV-Vis DR de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

### 7.3.2. Fotocatálisis

Un dato muy importante para entender los resultados de los experimentos de fotocatálisis es el valor de banda prohibida, que es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción (visto en el capítulo 1). Dopando el  $\text{TiO}_2$  se consigue reducir esta diferencia de energía, permitiendo la absorción de luz visible y activando el proceso de fotodegradación.

Para comprobar el efecto de la eliminación de TEOA de las muestras se van a incluir las muestras que no están tratadas térmicamente en el estudio fotocatalítico. Previamente a pasar a ver los resultados parece interesante conocer los valores de banda prohibida de las muestras utilizadas. En la tabla

7.3 se encuentran los valores calculados de banda prohibida para las muestras sin tratar térmicamente, las tratadas a 350 °C durante 30 minutos y la P25. Como puede observarse el tratamiento térmico no afecta a los valores de banda prohibida, no así el dopante que sí que produce una disminución importante de la energía, estos valores son parecidos a los reportados previamente para el sistema  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ .<sup>31</sup> Por otra parte, tal como se podría esperar, los valores de banda prohibida que tienen las muestras sin dopar y la P25 son muy parecidos.

Tabla 7.3. Valores de banda prohibida de las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  sin tratar térmicamente, tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos y de la P25.

<b>Banda prohibida (eV)</b>					
<b>muestras</b>	<b>P25</b>	<b>x=0</b>	<b>x=0.03</b>	<b>x=0.05</b>	<b>x=0.1</b>
80 °C	3.30	3.24	2.20	2.03	2.09
350 °C		3.30	2.20	2.23	2.13

La eficiencia de degradación del NM se va a expresar como  $C/C_0$ , siendo  $C_0$  la concentración inicial de NM (10 ppm) y  $C$  la concentración de NM durante el proceso de degradación.

En la figura 7.14 se muestran los resultados del proceso de fotocatalisis, de las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, utilizando luz visible (a) y luz UV (b). En el caso de emplear luz visible tan solo presentan actividad las muestras dopadas, funcionando mejor la muestra con  $x=0.05$  que la  $x=0.03$  y  $x=0.1$ , esta última cabe destacar que presenta tan solo un 75% de fase cristalina anatasa. La P25 y la muestra  $x=0$  no presentan prácticamente ninguna actividad, además en las condiciones de trabajo el blanco utilizado no se ve afectado. Utilizando como fotocatalizador la muestra  $x=0.05$ , en torno a

los 90 minutos del proceso, prácticamente el 100% del NM se ha degradado. En el caso de la muestra con menor cantidad de dopante,  $x=0.03$ , a los 90 minutos la degradación de NM se encuentra alrededor de un 80%.

Si se cambia la fuente de radiación de luz visible a luz UV (figura 7.14 b) para las muestras dopadas los rendimientos empeoran respecto a las condiciones en luz visible, aunque en el peor de los casos son equiparables a los de la P25, que en este caso sí que pone de manifiesto su carácter fotocatalítico, obteniendo actividad fotocatalítica parecida a la del resto de muestras. Es conveniente recordar que la P25 presenta por sí misma un grado importante de actividad fotocatalítica cuando se emplea luz UV. El blanco en estas condiciones tampoco se ve afectado, no presentado ninguna degradación significativa.

Comparando los resultados obtenidos mediante las dos fuentes de radiación y fijándonos en la P25 y la muestra con  $x=0.05$  se puede comprender claramente la ventaja del dopado, es decir, la extensión de la actividad fotocatalítica desde la región UV hasta la región visible.

Estos resultados son muy importantes para la aplicabilidad medioambiental en entornos fuera de laboratorio donde, como se ha visto en la introducción, la luz solar que nos llega está compuesta por un bajo porcentaje de radiación UV frente a la visible, aprovechando por tanto más eficientemente la radiación disponible.

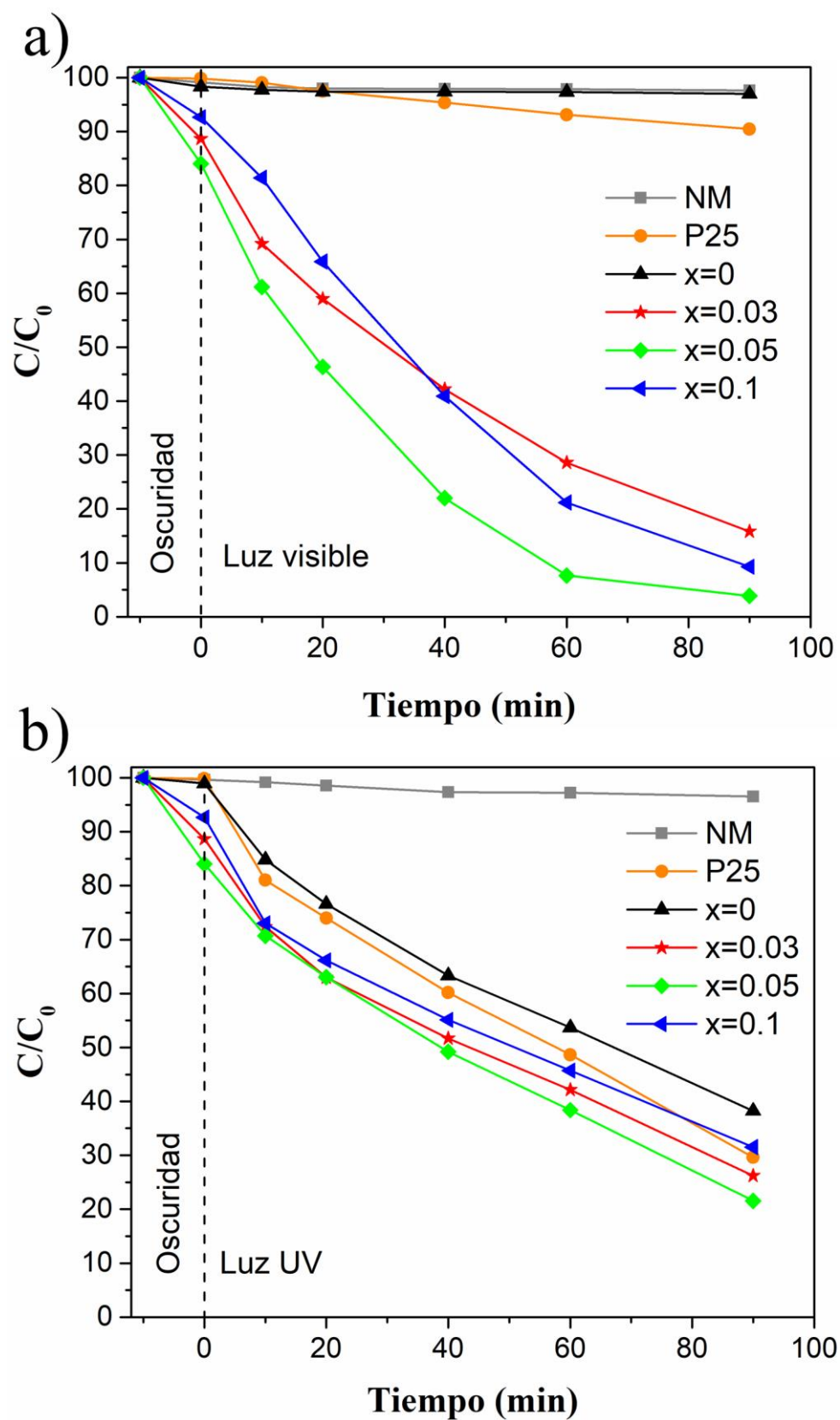


Figura 7.14. Degradación fotocatalítica de NM utilizando las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, la P25 y un blanco de NM. Empleando a) Luz visible y b) luz UV.

En la figura 7.15 se muestra una fotografía donde se puede observar la evolución de la fotodegradación con el tiempo, empleando la muestra  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  tratada térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos utilizando luz visible. Puede verse cómo va disminuyendo la intensa coloración naranja inicial para prácticamente desaparecer a los 60 minutos de reacción.

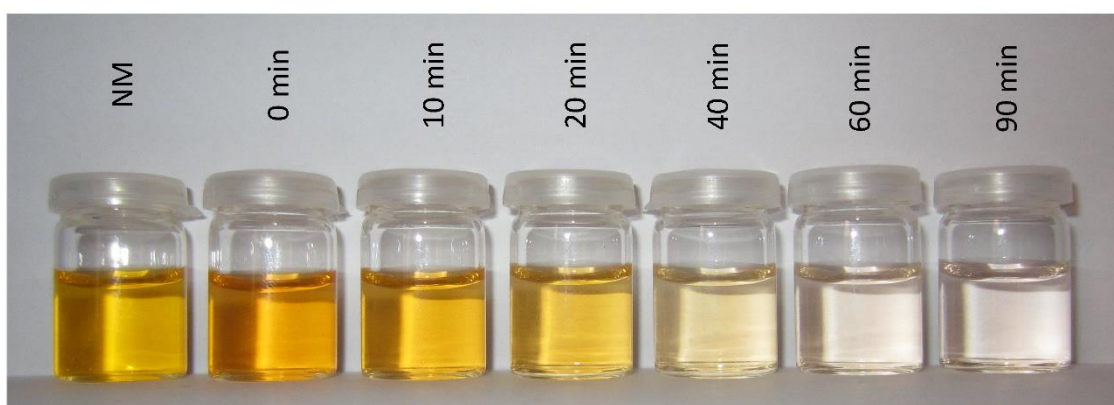


Figura 7.15. Fotografía de diferentes intervalos de tiempo del proceso de fotodegradación de NM, utilizando luz visible y correspondiente a la muestra  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  tratada térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

Para comprobar la vida útil de los fotocatalizadores se han realizado pruebas de reciclado de los mismos, los resultados de los cuales se encuentran en la figura 7.16. Para la realización se empleó la muestra con mayor actividad fotocatalítica, la  $x=0.05$  tratada térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, junto con la fuente de luz con mejor rendimiento, es decir, empleando luz visible. Se puede observar que incluso después de 10 ciclos de reutilización tan solo disminuye un poco el rendimiento del fotocatalizador.



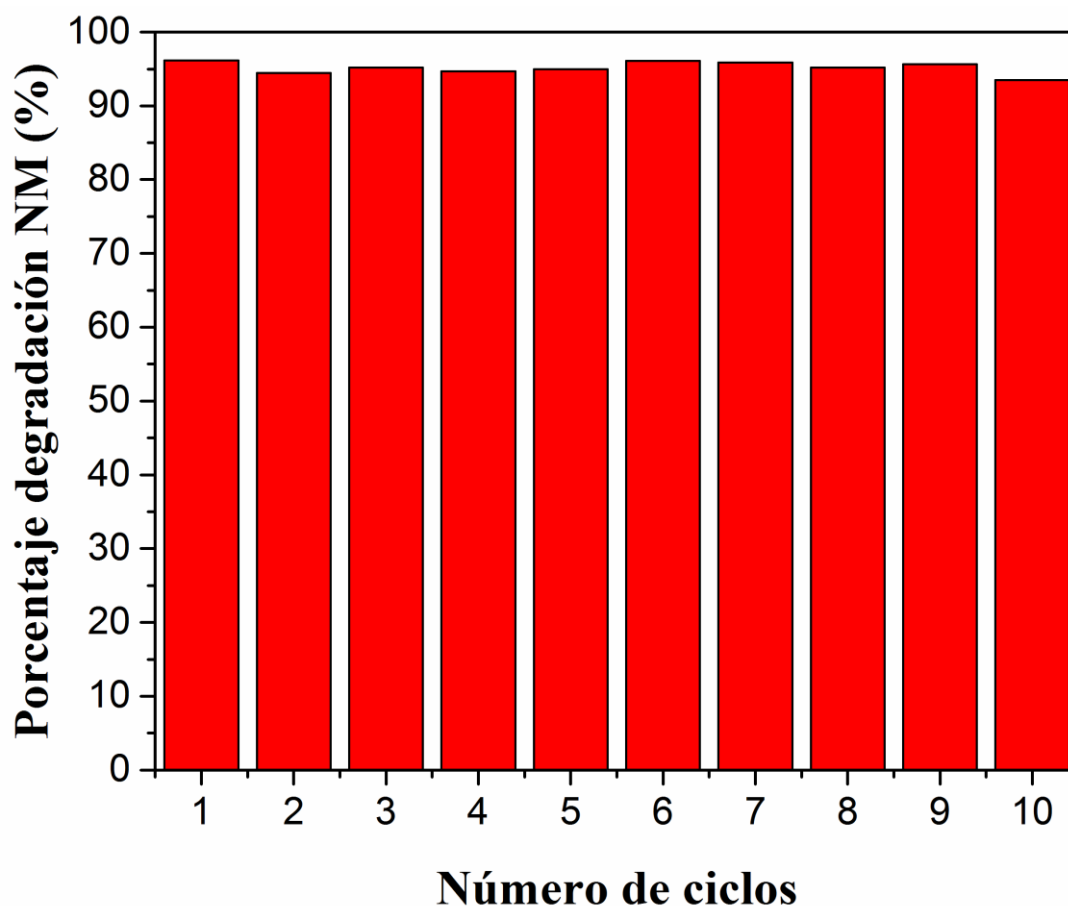


Figura 7.16. Ciclos de reciclado del catalizador,  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  tratado térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, bajo luz visible.

En la figura 7.17 se muestra el proceso de degradación catalítica / adsorción de NM en oscuridad para las muestras dopadas de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Como puede observarse los valores de degradación-adsorción a los 90 minutos se encuentran entre un 15-30%, dependiendo de la muestra. Estos valores en cualquier caso son bajos respecto al proceso de fotocatalisis con luz visible.

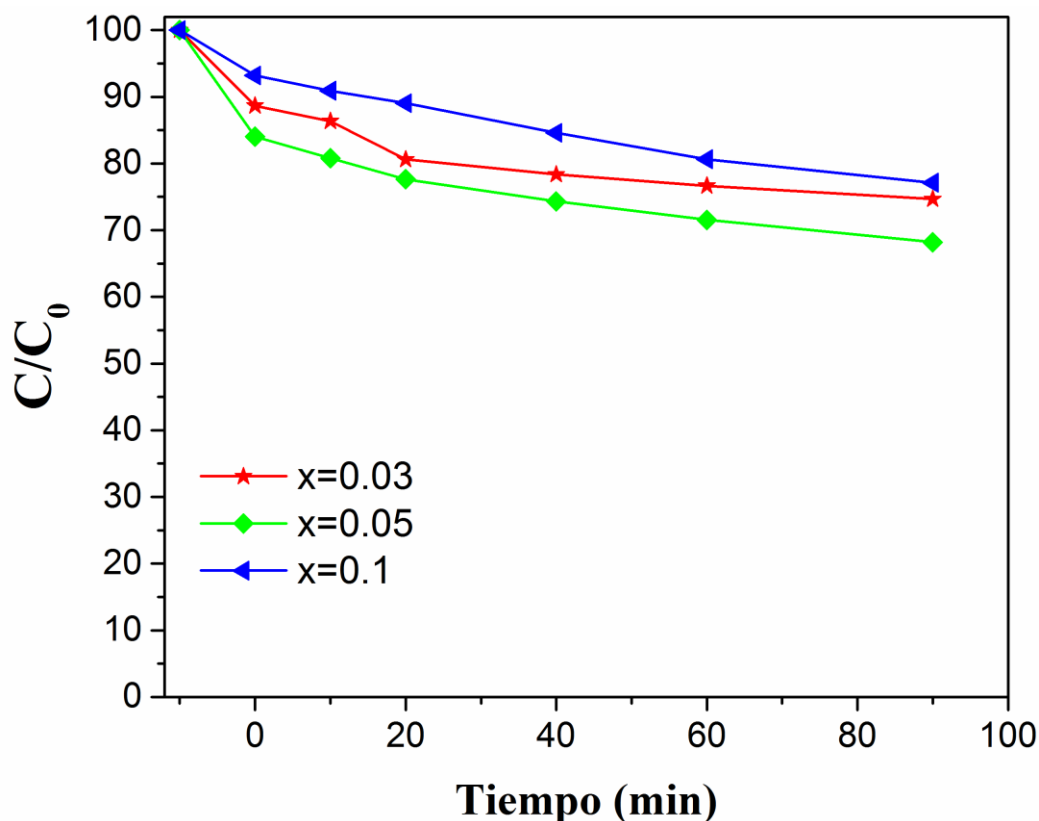


Figura 7.17. Degradación catalítica / adsorción de NM en oscuridad, junto con las muestras dopadas de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  tratadas térmicamente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

Como último ensayo merece la pena probar las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  sin tratar térmicamente, es decir las que aún presentan TEOA, para comprobar si la presencia de la misma influye en el proceso de fotocatalisis.

Como puede verse en la figura 7.18 donde se muestran los resultados utilizando luz visible (a) y luz UV (b), para las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  sin tratar térmicamente con  $x=0$  y  $x=0.05$ . En ningún caso el proceso de fotocatalisis tiene lugar. Una posible explicación de este hecho puede ser que la presencia de TEOA impida la interacción entre el  $\text{TiO}_2$  y el NM por algún tipo de efecto estérico, o que no esté disponible el  $\text{TiO}_2$  debido a algún tipo de interacción con TEOA.

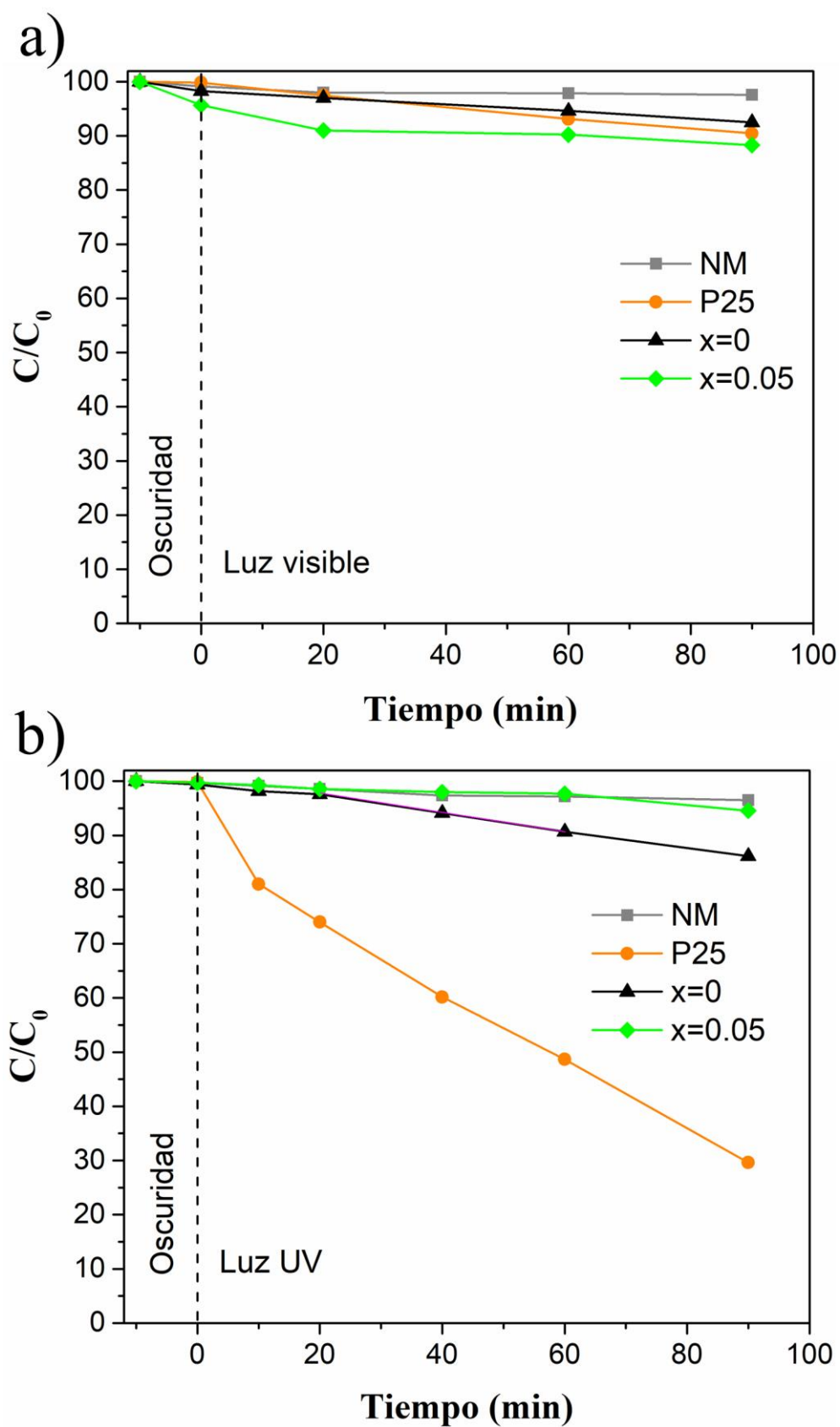


Figura 7.18. Degradación fotocatalítica de NM utilizando las muestras de  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  sin tratar térmicamente, la P25 y un blanco de NM. Empleando a) Luz visible y b) luz UV.

## 7.4 Conclusiones

Se han estudiado las partículas precipitadas con composiciones de  $0 \leq x \leq 0.1$  preparadas mediante la vía hidrotermal como potenciales fotocatalizadores en la degradación de la molécula orgánica modelo naranja de metilo. Las nanopartículas preparadas presentan estructura de anatasa como fase única en un intervalo reducido de composiciones, apareciendo una fase secundaria minoritaria con estructura de rutilo para composiciones con valores de  $x$  superiores a 0.05. Mediante análisis térmico se diseñó el tratamiento térmico adecuado para eliminar la molécula estabilizadora de las nanopartículas preparadas, concluyendo que a 350 °C durante un breve periodo de tiempo no se producirán cambios microestructurales sustanciales en las muestras preparadas. Mediante MEB y MET se observan nanopartículas dispersas de morfología esférica y tamaño en torno a los 20 nm para la muestra no dopada, morfología que va evolucionando con el aumento de la cantidad de dopante a una morfología elipsoidal más irregular, aunque con tamaños de partícula por debajo de los 100 nm x 50 nm en todos los casos.

De los resultados del estudio fotocatalítico se puede concluir que es necesario el tratamiento térmico para que tenga lugar la fotodegradación del NM. El comportamiento de las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos cuando se utiliza luz UV es muy parecido en todos los casos, siendo equiparable a los resultados obtenidos con la referencia P25. Empleando luz visible se pone de manifiesto la gran mejora que produce el dopado en estas nanopartículas mesocristalinas, adquiriendo las muestras dopadas y tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 minutos, actividad fotocatalítica en el visible, en contraposición con la P25 y la muestra que no está dopada ( $x=0$ ), las cuales no presentan casi ninguna actividad.

## 7.5 Bibliografía

- [1] C-C. Wang, J-R. Li, X-L. Lv, Y-Q. Zhang, G. Guo, *Energy & Environmental Science*, 2014, 7, 2831-2867.
- [2] A. Gupta, J. R. Saurav, S. Bhattacharya, *RSC Advances*, 2015, 5, 71472-71481.
- [3] S-J. Yuan, G-P. Sheng, W-W. Li, Z-Q. Lin, R. J. Zeng, Z-H. Tong, H-Q. Yu, *Environmental Science & Technology*, 2010, 44, 5575-5580.
- [4] H. Kim, W. Kim, Y. Mackeyev, G-S. Lee, H-J. Kim, T. Tachikawa, S. Hong, S. Lee, J. Kim, L. J. Wilson, T. Majima, P. J. J. Alvarez, W. Choi, J. Lee, *Environmental Science & Technology*, 2012, 46, 9606-9613.
- [5] R. Atkinson, J. Arey, *Chemical Reviews*, 2003, 103, 4605-4638.
- [6] E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 5419-5430.
- [7] T. Yan, J. Long, X. Shi, D. Wang, Z. Li, X. Wang, *Environmental Science & Technology*, 2010, 44, 1380-1385.
- [8] B. You, X. Liu, N. Jiang, Y. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 13639-13646.
- [9] M. R. Gholipour, C-T. Dinh, F. Béland, T-O. Do, *Nanoscale*, 2015, 7, 8187-8208.
- [10] G. Voitic, V. Hacker, *RSC Advances*, 2016, 6, 98267-98296.
- [11] R. Daghrrir, P. Drogui, D. Robert, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52, 3581-3599.

- [12] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chemical Reviews*, 1995, 95, 69-96.
- [13] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, 238, 37-38.
- [14] B. Tian, C. Li, J. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191, 402-409.
- [15] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62, 329-335.
- [16] F. Gracia, J. P. Holgado, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 17466-17476.
- [17] Y-H. Peng, G-F. Huang, W-Q. Huang, *Advanced Powder Technology*, 2012, 23, 8-12.
- [18] H. Kato, A. Kudo, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 160, 5029-5034.
- [19] Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136, 458-465.
- [20] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 259, 43-52.
- [21] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62, 329-335.
- [22] N. Bao, J-J. Niu, Y. Li, G-L. Wu, X-H. Yu, *Environmental Technology*, 2013, 34, 2939-2949.
- [23] T. Wang, X. Yan, S. Zhao, B. Lin, C. Xue, G. Yang, S. Ding, B. Yang, C. Ma, G. Yang, G. Yang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 15611-15619.

- 
- [24] E-M. Köck, M. Kogler, T. Bielz, B. Klötzer, S. Penner, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 17666-17673.
- [25] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33, 912-916.
- [26] V. Swamy, *Physical Review B*, 2008, 77, 195414, 1-4.
- [27] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica*, 1969, B25, 925-946.
- [28] A. S. Ganeshraja, K. Rajkumar, K. Zhu, X. Li, S. Thirumurugan, W. Xu, J. Zhang, M. Yang, K. Anbalagan, J. Wang, *RSC Advances*, 2016, 6, 72791-72802.
- [29] M. Stefan, O. Pana, C. Leostean, C. Bele, D. Silipas, M. Senila, E. Gautron, *Journal of Applied Physics*, 2014, 116, 114312, 1-11.
- [30] J. Carda, G. Monrós, P. Escribano, J. Alarcón, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72 (1), 160-162.
- [31] C. Kim, K-S. Kim, H. Y. Kim, Y. S. Han, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 5809-5814.





# **CAPÍTULO 8.**

## **Conclusiones generales**



## 8. Conclusiones generales

Se han preparado nanopartículas basadas en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  mediante las técnicas poliol e hidrotérmal, que nos han permitido el control de características importantes en las propiedades y por tanto en las posibles aplicaciones de dichas nanopartículas. Mediante ambos procedimientos sintéticos se han podido controlar la estructura cristalina, el tamaño y forma de las nanopartículas y su dispersabilidad en dispersión acuosa. Las diferentes características estructurales, microestructurales y espectroscópicas se han obtenido mediante las técnicas usualmente utilizadas en la Química del Estado Sólido, tales como: difracción de polvo de rayos X, incluyendo refinamiento Rietveld y determinación del tamaño de cristalito, espectroscopias Infrarroja, Raman y Ultravioleta Visible, tanto en su modo de reflectancia difusa como en disolución, microscopias electrónicas de barrido y transmisión, incluyendo microanálisis mediante energía dispersiva de rayos X y potencial Z.

En cuanto a las propiedades y por tanto potenciales aplicaciones estudiadas, se refieren a la utilización como nanopigmentos cerámicos y fotocatalizadores para la degradación de productos orgánicos contaminantes.

En primer lugar y de forma general es de destacar que con el método del poliol se obtienen nanopartículas amorfas mientras que con el método hidrotérmal éstas son cristalinas, aunque dependiendo de la aplicación concreta en la que se deseen emplear se obtienen en la forma cristalina deseada o no. En todos los casos estas nanopartículas tienen tamaños inferiores a los 100 nm. La caracterización de las mismas en todos los casos ha sido satisfactoria, permitiendo determinar sus características fundamentales y así poder efectuar los tratamientos necesarios para los requerimientos de cada aplicación concreta.

En cuanto a las conclusiones a resaltar en los dos sistemas V-ZrO<sub>2</sub> y Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> preparados por ambas técnicas son las siguientes:

#### *Sistema V-ZrO<sub>2</sub>*

Los estudios preliminares realizados para establecer los parámetros de reacción a utilizar en la preparación de las nanopartículas mediante la vía del poliol concluyeron que el poliol óptimo era el etilenglicol.

La diferencia más significativa en este sistema es, como se ha comentado, que mediante el método del poliol se obtienen nanopartículas amorfas mientras que con el método hidrotermal se obtienen directamente nanopartículas cristalinas con estructura de circona monoclinica. Es de destacar que mediante métodos no convencionales utilizando agua como disolvente usualmente la forma cristalina obtenida es la tetragonal o cúbica.

En las muestras preparadas mediante la técnica del poliol la primera fase cristalina detectada en el tratamiento térmico es la fase tetragonal de la circona, que mediante un tratamiento adicional se transforma en monoclinica mediante un proceso de transformación de fase. El mecanismo de formación de los nanopigmentos de V-ZrO<sub>2</sub> preparados está de acuerdo con los mecanismos anteriormente propuestos en la literatura. Obviamente el mecanismo se completa en el caso de utilizar la técnica hidrotermal en la misma preparación, sin necesidad de tratamientos posteriores.

Las nanopartículas preparadas por ambos métodos con tratamientos térmicos a temperaturas superiores de 700-800 °C presentan morfologías y tamaños parecidos, además en los dos casos tienen propiedades cromóforas similares. No obstante, es de destacar que las nanopartículas sintetizadas en el método hidrotermal sin tratar térmicamente ya desarrollan coloración.

*Sistema Cr,Sb-TiO<sub>2</sub>*

El estudio previo realizado para establecer los parámetros de reacción a utilizar en la preparación de las nanopartículas mediante la vía del poliol concluyeron que el poliol óptimo era el trietilenglicol.

Mientras que la vía poliol desarrolla un producto amorfo la vía hidrotermal genera un producto cristalino con estructura anatasa conteniendo Cr y Sb en disolución sólida para contenidos de dopante inferiores a  $x < 0.1$ . Para mayores contenidos aparece una fase secundaria minoritaria con estructura rutilo.

El tratamiento térmico de los precursores amorfos obtenidos mediante la técnica poliol genera productos con estructura de anatasa a temperaturas superiores a 400 °C y mediante un tratamiento térmico adicional a 800 °C todas las composiciones preparadas presentan una única fase cristalina con estructura rutilo. La transición de fase anatasa a rutilo de las muestras preparadas mediante la técnica hidrotermal se completa a 700 °C.

En estas nanopartículas tratadas térmicamente sí que hay diferencias significativas en la morfología de las nanopartículas, siendo de formas más regulares y definidas las obtenidas mediante el método hidrotermal.

Mientras que las cantidades de los dos dopantes introducidas para la formación de la disolución sólida con estructura rutilo son similares en la vía hidrotermal, en las muestras preparadas por la vía poliol se introduce una cantidad superior de Sb que de Cr en la red huésped rutilo.

En la aplicación como nanopigmentos, las diferencias en los resultados obtenidos con los dos métodos de síntesis son mínimas, en los dos métodos ambas series de muestras generan coloraciones intensas en el vidriado tanto las muestras sin tratar térmicamente como las tratadas a temperaturas de hasta 1200 °C durante 1 h.

Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  conteniendo Cr y Sb preparadas con la vía hidrotermal con estructura de anatasa y tratadas térmicamente a temperaturas relativamente bajas para eliminar el estabilizador TEOA presentan eficiencia en la degradación de NM, tanto bajo luz Visible como UV, no siendo así para la muestra no dopada y la referencia P25 que tan solo presentan actividad en el UV.

## Anexos

Debido a los requerimientos en el reglamento que regula la tesis doctoral presentada como compendio de publicaciones, a continuación se anexa copia completa de los trabajos publicados y de los enviados para revisión, los cuales se presentarán en el orden en el que aparecen en los capítulos 3 a 7:

- V-containing  $ZrO_2$  inorganic yellow nano-pigments
- V-containing  $ZrO_2$  inorganic yellow nano-pigments prepared by hydrothermal approach
- Cr- and Sb-containing  $TiO_2$  inorganic orange nano-pigments prepared by a relative long hydrocarbon chain polyol
- Hydrothermal-mediated synthesis of orange Cr, Sb-containing  $TiO_2$  nano-pigments with improved microstructure
- Enhanced visible light photocatalytic degradation of methyl orange by mesocrystalline Cr and Sb-codoped anatase





# **V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments**

Publicado en *RSC Advances*, 2015, 5, 58669-58678.



CrossMark  
click for updatesCite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 58669

## V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments†

José Miguel Calatayud, Pablo Pardo and Javier Alarcón\*

In this work we report new results on the preparation, characterization and color properties of the inorganic yellow nano-pigmenting system based on monoclinic V–ZrO<sub>2</sub> solid solution nanoparticles. The series of solid solution nanopowders were obtained by a polyol technique where the precipitates, obtained after heating at 180 °C ethylene glycol solutions of vanadyl acetonate and zirconium *n*-propoxide, were annealed at different temperatures up to 1300 °C for a short duration, in order to improve their crystallinity and control the crystalline form of the final nanoparticles. On annealing at around 450 °C highly crystalline tetragonal V-containing zirconia particles were developed, which transform into the monoclinic form of the V–ZrO<sub>2</sub> solid solution after subsequent annealing at 800 °C. Interestingly, the final non-aggregated, well-shaped monoclinic zirconia solid solution particles heated even at as high temperatures as 1000 °C, were sized in the nanometric range displaying well-defined faces and edges. The chromatic coordinates of the prepared nano-pigments after annealing at different temperatures between 800 and 1300 °C indicated yellowness values comparable to conventionally prepared micrometric yellow pigments. The stability of the nano-pigments in aqueous dispersions estimated by zeta potential measurements was good with a low degree of particle aggregation. The used polyol-mediated synthesis can be up-scaled on an industrial level in the preparation of zirconia-based nano-pigmenting systems.

Received 11th May 2015  
Accepted 29th June 2015

DOI: 10.1039/c5ra08762g

www.rsc.org/advances

### 1. Introduction

V–ZrO<sub>2</sub> is a well-known and widely-used ceramic pigmentation system included in the classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments.<sup>1</sup> Furthermore, V-containing ZrO<sub>2</sub> materials are used as catalysts for different processes in which organic compounds are transformed into others which can be used as raw materials for many commercial products.<sup>2</sup> More recently, other potential applications, such as chemical sensors and electrocatalyzers, have been proved.<sup>2–4</sup> Regarding the ceramic pigmentation system, several authors have reported results on fundamental knowledge since at least 20 years ago.<sup>5–8</sup>

More recently and by using methods of preparation of solids which allow the fast progress of the reaction to the final products, its nature and mechanism of formation was described.<sup>9–11</sup> It was then confirmed that this pigment is a solid solution of vanadium in monoclinic zirconia as indicated by the results obtained on the lattice parameter variation with increasing the amount of nominal vanadium in a set of samples prepared by the sol–gel technique.<sup>11</sup> Likewise, it was demonstrated that the V cation is mainly in the oxidation state +4 replacing Zr(IV) in the

monoclinic zirconia lattice. It can be assumed, therefore, that a reasonable comprehension on the structural features of this ceramic pigment exists already. However, the microstructural control of this ceramic pigmentation system was not entirely achieved by the sol–gel technique method of preparation used due to particles' aggregation and large particle size distribution is formed.

Currently, a technological change is taking place in the ceramic pigment industry, since new decorating methodologies are being incorporated to the ceramic industry. The new methodologies are based on the use of stable dispersions of colloidal ceramic pigment particles, which by the ink-jet technology allows a digital decoration. Thus, from some years ago, the new challenge for the ceramic pigmentation science is to obtain the traditional widely-used or new pigments in the form of nanoparticles, which need to be stable in aqueous and/or other media dispersions. Since the prepared V–ZrO<sub>2</sub> ceramic pigmentation system by conventional techniques is still extensively used in the ceramic industry, it seems interesting to outline its preparation by techniques that not only allow to reach high reactivity but also the control of particle size below 100 nm and the narrowing of its particle size distributions. Furthermore, the availability of a new yellow basic color especially when the quadrichromy process is used could allow developing saturated colors over the range of firing temperatures between 800 and 1200 °C.

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-Burjassot, Valencia, Spain. E-mail: javier.alarcon@uv.es

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5ra08762g

The polyol technique has been used for the preparation of a large variety of solids at the nanoscale level. One of the key-features of this synthetic procedure is its suitability for the preparation of monodisperse and non-agglomerated particles. In the last decade this technique has been widely used for the preparation of metal particles as well as a large variety of multicomponent oxides, phosphates, sulfides and halogenides.<sup>12–17</sup> Moreover, the doping of different host lattices has been also achieved by using the polyol technique.<sup>18,19</sup>

The aim of the present paper is to report on the preparation, characterization and optical properties of well-shaped, non-aggregated V-doped ZrO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by using a polyol technique as the method of synthesis. Since a subsequent annealing at different temperatures is required to improve the crystallinity and stabilize the monoclinic zirconia structure of the final V–ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, their further growth and/or aggregation on annealing must be avoided. The dispersability of the obtained nanoparticles in aqueous media will be also assessed. Finally, the comparison of the structural and spectroscopic results on the polyol-mediated synthesized V-doped ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with the ones previously reported will allow us to confirm the previously proposed mechanism of formation and other described features of this V-containing ZrO<sub>2</sub> nano-pigmenting system.

## 2. Experimental procedure

### 2.1 Synthesis of samples

Samples with stoichiometry V<sub>x</sub>Zr<sub>1–x</sub>O<sub>2</sub> and compositions in the range 0 ≤ x ≤ 0.1 were prepared by the so-called polyol method. The synthetic procedure to prepare 5 grams of final V<sub>x</sub>Zr<sub>1–x</sub>O<sub>2</sub> was as follows. The required amount of zirconium *n*-propoxide (Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, ZnP, from Aldrich) was solved in a mixture of acetylacetone (acac) and ethylene glycol (EG). Vanadyl acetylacetonate (VO(O<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, VOacac, from Merck), and water were added to that solution to reach the ZnP : acac : H<sub>2</sub>O molar ratio of 1 : 0.15 : 10. The concentration of all V<sub>x</sub>Zr<sub>1–x</sub>O<sub>2</sub> samples in the final solution was 0.1 M. The solution containing all the reagents was then heated at 180 °C for 2 h. The vanadium-containing zirconium solutions were light green whereas the solution with only zirconium had a yellowish hue. After around 10 min at 180 °C a precipitate appeared. The final precipitate was separated by centrifugation, washed three times with ethanol and dried. In order to follow changes in the crystallinity and to determine the temperature range at which the monoclinic V-containing zirconia nanocrystals are structurally stabilized, the dried precipitates were annealed at different temperatures over the range between 400 and 1300 °C for short times.

### 2.2 Techniques of characterization

Chemical, structural and microstructural changes from V-containing ZrO<sub>2</sub> precipitates to monoclinic V–ZrO<sub>2</sub> solid solution nanoparticles were monitored by different experimental techniques.

All samples were tested by DTA/TG, using a TG-STDA thermoanalyzer model Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1600

under air atmosphere in platinum crucibles, with a heating rate of 10 °C min<sup>–1</sup> in the temperature range between 80 and 1000 °C. The reference sample used was α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

X-ray diffraction analysis (model D-8 Advance, Bruker) were performed using CuK<sub>α</sub> radiation. The diffractometer had 1 and 3 mm divergence and antiscattering slits respectively, and a 3° 2θ range Lynxeye linear detector. The diffractograms were run with a step size of 0.02° 2θ and a counting time of 0.2 s. Crystalline structures were refined with the Rietveld technique, by using X'Pert Highscore Plus software, on diffractograms acquired from 5 to 120° 2θ with a step size of 0.02° 2θ and an accumulated counting time of 2 s. The refinement was started using the P2<sub>1</sub>/c space group and structure parameters derived by Winterer *et al.* (ICSD 00-37-1484). The crystallite size of samples annealed at 800 °C for short time was also determined by using the X'Pert Highscore Plus software and LaB<sub>6</sub> as standard.

Infrared absorption (IR) spectra (Model 320 Avatar, Nicolet) were obtained in the range 2000–400 cm<sup>–1</sup> using the KBr pellet method.

Micro-Raman spectra of annealed samples were obtained by means of an iHR320 Yvon Horiba model and a YAG laser at 532 nm with maximum power of 60 mW. The samples were measured in backscattering geometry at room temperature. A 50× microscope objective was used to focus the excitation laser on the sample and collect the scattered light to the spectrometer. More than 3 different areas were analysed per sample, to obtain representative results. Exposure time, number of acquisitions and laser power varied among 5–30 s, 3–10 and 30–60 mW, respectively. Data acquisition was carried out with the LabSpec software packages from Jobin Yvon.

UV-vis diffuse reflectance (DR) spectra of the specimens (Model V-670, Jasco) were obtained using the diffuse reflectance technique in the range of 200 to 2500 nm. L\*a\*b\* parameters of representative specimens were measured with the same spectrophotometer using a standard lighting C, following the CIE-L\*a\*b\* colorimetric method recommended by the CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). In this colour system, L\* is the colour lightness (L\* = 0 for black and 100 for white), a\* is the green (–)/red (+) axis, and b\* is blue (–)/yellow (+) axis.

The microstructure of the as-precipitated and thermally treated samples was determined by field emission scanning electron microscopy at 20 kV (Model S-4800, Hitachi Ltd, Tokyo, Japan). The samples were prepared by dropping a dispersion of the powders in water directly onto the holder sample. Before the examination all specimens were coated with gold/palladium in an ion beam coater. Elemental analysis using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of the as-prepared and annealed precipitates was also obtained by the same microscope working at 20 kV.

The morphology of pure and vanadium-containing zirconia particles was also examined using transmission electron microscopy (Model 1010, Jeol Ltd, Tokyo, Japan) at an accelerating voltage of 100 kV. Samples were dispersed in water and drops of the dispersion were transferred to a specimen copper grid carrying a lacey carbon film. Image J software was used for the size measurements performed on the micrographs and the subsequent data analysis, including the generation of size distributions.

Surface characterization and colloidal stability of the different materials were evaluated through the determination of  $\zeta$ -potential in a pH range between 3 and 11 using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) equipment. Aqueous suspensions ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ) of the materials prepared by sonication (10 minutes, 150 W) were adjusted to the different pH values with NaOH and HCl and measurements were replicated three times.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Preparation and characterization of V-containing $\text{ZrO}_2$ precipitates

As quite different experimental conditions might be chosen in the preparation of the precipitate precursors, it is worthwhile to mention the criteria for the specific ones chosen in this work, regarding different reagents and solvents, the temperature and time of reaction and the stabilizers agents. Likewise, although not the main topic of this work, the initial precipitates, as precursors of the products of interest, deserve a detailed study in order to better understanding the features of the final materials. What follows next, therefore, are the comments on the experimental conditions used to prepare the precipitate precursors and the description of the results of the application of the characterization techniques on those precursor products.

The most commonly used solvent in the polyol-mediated approach for the preparation of nanometric crystalline solids is EG. On increasing the hydrocarbon chain length, *i.e.* diethylene glycol (DEG), triethylene glycol (TREG), *etc.*, polyols possess higher viscosity and over reducing power relative to EG. Moreover EG was chosen as solvent in our synthesis since it is also useful to facilitate the stabilization of  $\text{V}^{4+}$  in the first stage of reaction. The preliminary study of the most suitable type of precursor as well as the concentration of precursors and the temperature and duration of the reaction is compulsory in order to get particles with well-defined size and shape for each compound. From our preliminary assays, it was concluded that for the  $0.1 \text{ M V}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  solution, suitable precipitates were obtained for all compositions after keeping 2 hours at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  when EG was used. On the contrary, when using DEG as solvent in the preparation of undoped  $\text{ZrO}_2$ , the obtained translucent dispersion was long time stable and no precipitate could be separated by centrifugation at 8000 rpm for 2 h. This behavior could be attributed to the precipitation of smaller particles on using DEG than EG.

It is to be noted that different effects of polyols on the particle size and dispersability of nanoparticles of distinct nature have been reported in the literature.<sup>20,21</sup> Thus, for instance, Cai and Wan reported that in the preparation of magnetite nanoparticles by the polyol technique the morphology of the reaction product is quite different depending on the characteristics of the polyol used: EG, DEG, TREG (triethylene glycol) and TTREG (tetraethylene glycol).<sup>20</sup> In this case only TREG yields non-agglomerated magnetite nanoparticles with uniform shape and narrow size distribution. Likewise, Wang *et al.*, reported the preparation of Ag nanocubes with controlled lengths below 30 nm by using DEG as solvent.<sup>21</sup> In this case, the alternative use of EG or polyols with longer

hydrocarbon chains (TEG or TREG) only led to the formation of twinned particles with irregular shapes.

In order to obtain information on the nature of the processes leading to the obtained yellow and green precipitates after heating the starting mixtures of reagents at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h, the series of precipitates were characterized by different techniques. The elemental analysis by EDX was done to confirm that both metals, Zr and V, were present in all doped samples. Fig. 1S<sup>†</sup> displays the EDX spectra for all the prepared precipitates. A decrease of the Zr : V intensity ratio with the increasing of the nominal amount of vanadium can be inferred. The XRD patterns of the obtained precipitates in the full range of nominal compositions did not show any sharp peak, as can be observed in Fig. 2S.<sup>†</sup> However, a very broad, weak diffraction peak centered at  $2\theta$  value of around  $30^\circ$  can be distinguished in the pattern traces, possibly associated with the presence of a small fraction of nanocrystalline tetragonal and/or cubic zirconia in the precipitates. The formation of metal glycolates by reaction of metal alkoxides and EG has been reported in previous works.<sup>22,23</sup> The XRD patterns of different glycolates showed a striking similarity in the emergence of diffraction peaks, especially those located at low angle ( $\sim 12^\circ$ ),<sup>22,23</sup> not detected in the present study. Presence of zirconium glycolate is then discarded in the final precipitates. The IR spectra of precipitates shown in Fig. 3S<sup>†</sup> allow us to identify the functional groups on the surface of the precipitates. All the IR spectra were similar and beard a strong resemblance to the corresponding to EG.<sup>24</sup> This observation could confirm the role played by the EG, mainly as stabilizer of the precipitate surface avoiding agglomeration.

The aforementioned results seem to indicate that the presence of acac prevented the formation of glycolates and that the  $\text{Zr}(\text{OR})_{4-x}(\text{acac})_x$ , formed in the starting mixture of EG and acac and the VOacac, suffered hydrolysis and condensation on heating in the high-boiling point EG solvent, thus controlling the nucleation and growth of nanoparticles.

The V- $\text{ZrO}_2$  precipitates obtained with EG were relatively amorphous; nevertheless the aim of this work is to obtain highly crystalline nanoparticles, because the non-crystalline form directly affects both the energy splitting of the d-orbitals in the case of an absorption process originating from d-d transitions and, most crucial, the stability of the chromophore-containing phase, which decreases dramatically. The only way to stabilize the structural and chromatic characteristics of the V- and Zr-containing precipitates is to anneal those precipitates at different temperatures for short times, whereas avoiding aggregation of the crystalline nanoparticles. To design that annealing process, the compositional changes of the precipitates associated with that heating were followed by TG and DTA. The TG and DTA of the precipitates were similar for the different compositions, therefore only graphs corresponding to the samples  $\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2$  and  $\text{V}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$  are shown in Fig. 4S and 5S,<sup>†</sup> respectively. TG graphs show rapid change in mass loss of around 45% in three steps for all samples. DTA showed an endothermic peak around  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , associated to the loss of physisorbed water molecules, an exothermic peak at around  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  coupled with a strong mass loss that is ascribed to the

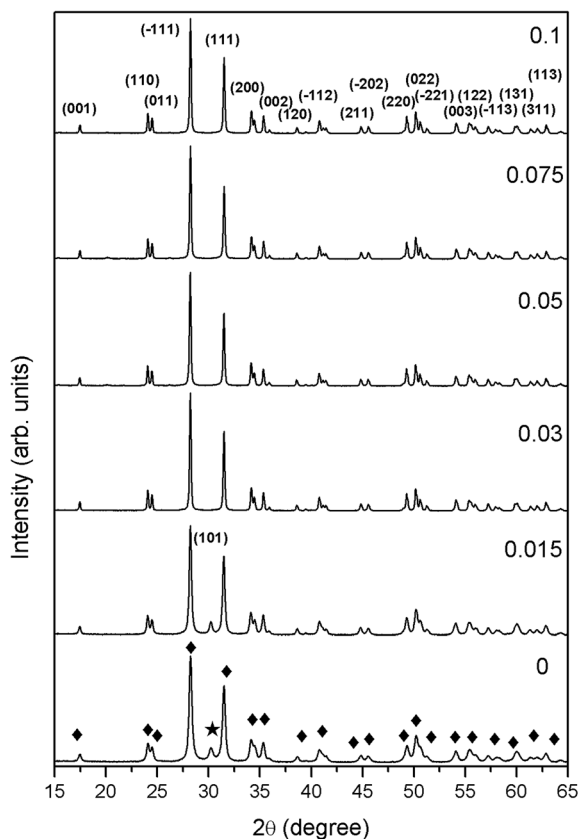


Fig. 1 XRD patterns of  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates annealed at 800 °C for 3 h prepared by using EG as solvent. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

oxidation of EG, an exothermic peak at around 400 °C attributed to the crystallization of tetragonal  $V_xZr_{1-x}O_2$  solid solution and finally an exothermic peak at around 600 °C associated with the phase transition from the tetragonal  $V_xZr_{1-x}O_2$  to the monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  solid solution. From the above results the starting annealing temperature to process the obtained  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates was 400 °C.

### 3.2 Structural evolution of the precipitates up to the formation of monoclinic V-containing $ZrO_2$ nanoparticles

The obtained dried precipitated powders in the EG solution were annealed at different temperatures up to 1300 °C in order to improve their crystallinity and establish the range of temperature and compositions to which each zirconia crystalline form is stable. Fig. 6S and 7S† show the XRD patterns of pure zirconia  $ZrO_2$  and vanadium-doped  $ZrO_2$  with nominal composition  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , the sample of the prepared series with the highest content of vanadium, both annealed at different temperatures up to 1300 °C for 3 h. As it can be seen there are no large differences in the evolution of crystalline phases with the temperature. In general, for all samples annealed at 400 °C the XRD powder patterns display a set of diffraction peaks that can be indexed as corresponding to the tetragonal  $ZrO_2$  phase (ICSD 01-088-1007). This tetragonal form is detected as the only crystalline phase after annealing the samples over the range of temperatures between 400° and 500 °C. On increasing that temperature up to 800 °C the XRD patterns of all annealed precipitates can be indexed as a mixture of tetragonal and monoclinic zirconia (ICSD 00-037-1484) phases. At higher annealing temperatures than 800 °C and up to 1300 °C, the set

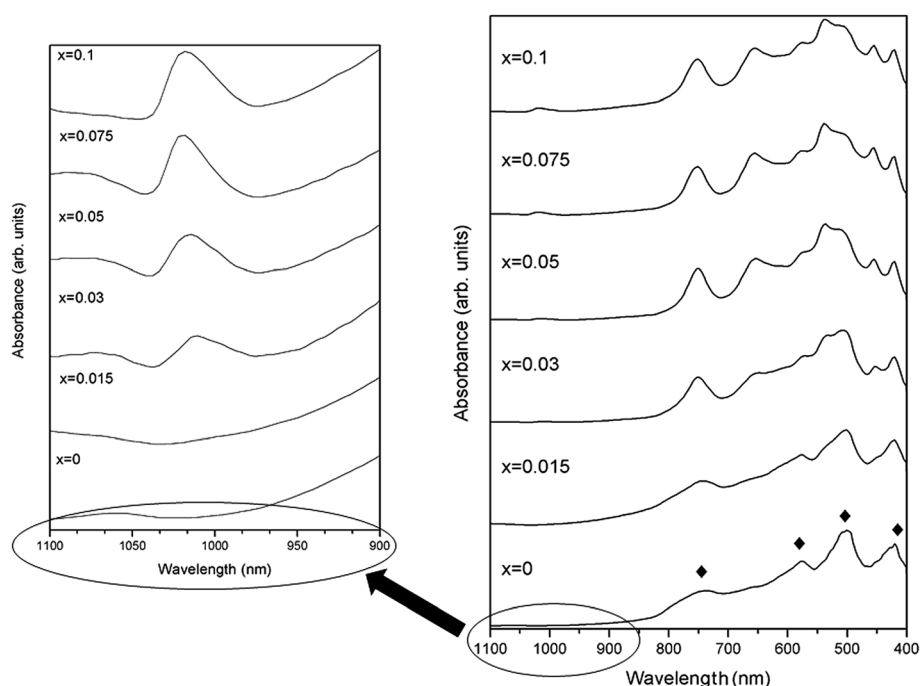


Fig. 2 (a) IR spectra of  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates prepared by using EG as solvent after annealing at 800 °C; (b) zoom displaying the IR spectra in the range between 900 and 1100 nm. ◆ are bands corresponding to monoclinic zirconia.

of peaks are indexed as corresponding to a phase with the structure of monoclinic zirconia. Fig. 1 displays the XRD patterns of all samples  $V_xZr_{1-x}O_2$  in the series of compositions annealed at 800 °C for 3 h.

On comparing the results in the evolution of samples with compositions  $V_xZr_{1-x}O_2$  prepared by a conventional sol-gel method using ethanol as solvent with those obtained by the polyol method using EG annealed at similar temperatures, the only detected difference is the stabilization of phases displaying

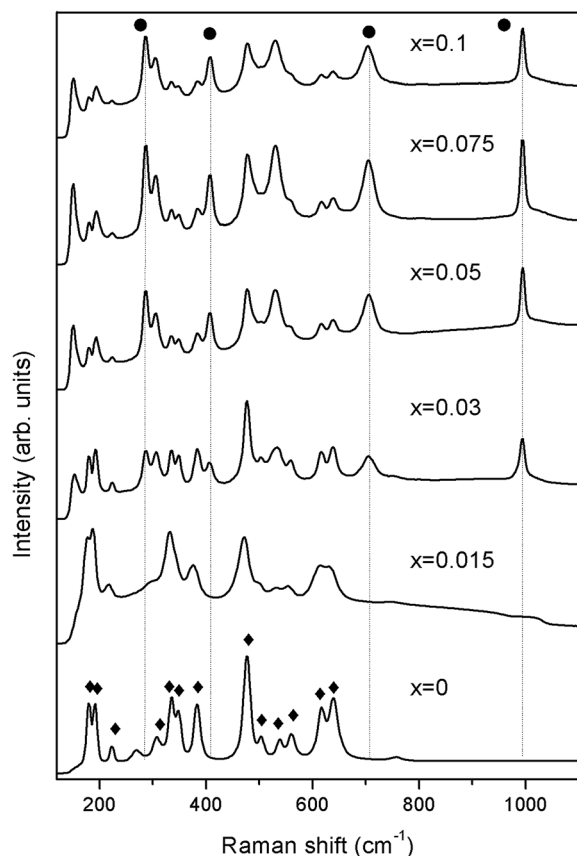


Fig. 3 Raman spectra of  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates prepared by using EG as solvent after annealing at 800 °C,  $\blacklozenge$  is monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$ ,  $\bullet$  is V=O bond.

the structure of the monoclinic zirconia at slightly lower temperature, *i.e.* at around 700 °C, in samples prepared by the conventional sol-gel method.

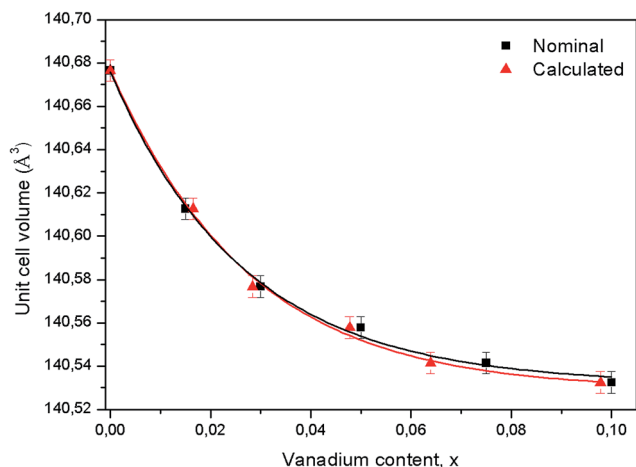


Fig. 4 Lattice volume of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$ , prepared by using EG as solvent after annealing at 800 °C for 3 h, against the nominal and calculated by Rietveld refinement vanadium content  $x$ .

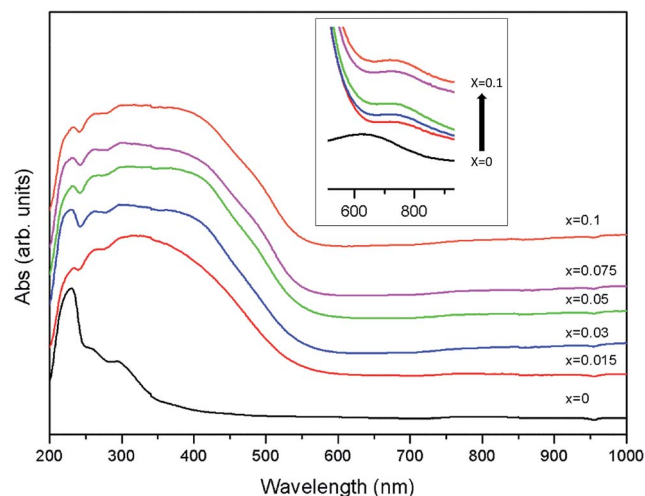


Fig. 5 UV-vis diffuse reflectance spectra of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ , prepared by using EG as solvent after annealing at 800 °C for 3 h. Inset samples annealed at 1300 °C.

Table 1 Crystallographic data and details of the Rietveld refinement of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  nano-pigments after annealing their precipitates at 800 °C for 3 h



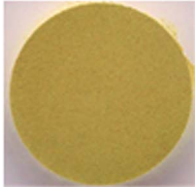







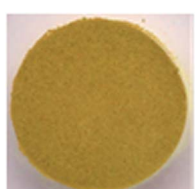

Sample	$x = 0$	$x = 0.015$	$x = 0.03$	$x = 0.05$	$x = 0.075$	$x = 0.1$
$a$ (Å)	5.1478 (1)	5.1459 (1)	5.1446 (1)	5.1442 (1)	5.1439 (1)	5.1439 (1)
$b$ (Å)	5.2014 (1)	5.1995 (1)	5.2059 (1)	5.2059 (1)	5.2065 (1)	5.2064 (1)
$c$ (Å)	5.3214 (1)	5.3227 (1)	5.3170 (1)	5.3169 (1)	5.3159 (1)	5.3157 (1)
$\beta$ (°)	99.138 (2)	99.124 (1)	99.186 (1)	99.193 (1)	99.199 (1)	99.195 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	140.676 (5)	140.613 (5)	140.577 (5)	140.558 (5)	140.541 (5)	140.532 (5)
Zr (%)	1	0.973 (5)	0.953 (7)	0.939 (5)	0.927 (5)	0.895 (8)
V (%)	0	0.016 (5)	0.028 (7)	0.048 (5)	0.064 (5)	0.098 (8)
$R_{exp}$	2.75	2.78	2.73	2.76	2.80	2.77
$R_{wp}$	4.33	4.41	5.12	5.20	5.49	5.18
GoF	2.47	2.51	3.51	3.54	3.85	3.51

In order to prove the presence of monoclinic zirconia and while discarding the presence of cubic and/or tetragonal zirconia crystalline forms in the final samples, IR and Raman spectra of annealed samples with increasing nominal vanadium load, in the series annealed at 800 °C for 3 h are displayed in Fig. 2 and 3, respectively. As can be seen in Fig. 2a, the IR spectra of annealed  $V_xZr_{1-x}O_2$  displayed bands at 419, 502, 575 and 746  $cm^{-1}$  which can be associated with active modes in monoclinic zirconia phase.<sup>25</sup> The additional band also detected at 1015  $cm^{-1}$ , can be attributed to V=O stretching vibrations.<sup>26</sup>

The Raman spectra of these samples showed in Fig. 3, displayed bands at 180, 191, 223, 307, 334, 347, 383, 476, 503, 538, 560, 616 y 640  $cm^{-1}$ , which have been attributed to different Raman active modes in monoclinic zirconia.<sup>27–29</sup> Interestingly, four characteristic new bands at 286, 406, 706 and 991  $cm^{-1}$  appeared in all doped samples. These bands were already reported in the literature for V-doped zirconia samples prepared by sol-gel, were assigned to V=O bonds.<sup>30</sup>

From the results of the abovementioned experimental techniques, these V-containing  $ZrO_2$  nanoparticles prepared by the

Table 2 Chromatic coordinates of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  nano-pigments after annealing at 800 °C and 1300 °C for 3 h

Sample		800 °C		1300 °C	
$x = 0$	<i>L</i>	101.01		88.49	
	<i>a</i>	−0.29		−0.78	
	<i>b</i>	2.01		−1.71	
$x = 0.015$	<i>L</i>	80.06		73.61	
	<i>a</i>	0.25		8.16	
	<i>b</i>	34.34		46.71	
$x = 0.03$	<i>L</i>	79.18		73.03	
	<i>a</i>	1.8		7.18	
	<i>b</i>	39.39		48.13	
$x = 0.05$	<i>L</i>	78.27		70.65	
	<i>a</i>	3.39		7.87	
	<i>b</i>	43.32		48.87	
$x = 0.075$	<i>L</i>	79.7		65.5	
	<i>a</i>	3.17		7.88	
	<i>b</i>	44.12		48.5	
$x = 0.1$	<i>L</i>	75.17		63.16	
	<i>a</i>	2.63		8.69	
	<i>b</i>	40.35		46.45	



polyol technique and annealed at 800 °C for short time periods display unequivocally the structure of monoclinic zirconia.

### 3.3 Characterization of monoclinic V-containing ZrO<sub>2</sub> solid solution nanoparticles

Once the monoclinic form of the V–ZrO<sub>2</sub> solid solutions is reached after annealing over a range of temperature the follow-up step is their characterization. Several parameters are important in order to evaluate the extension of the solid solution and mechanism of formation as well as some of their specific properties such as microstructural features and optical properties. These characteristics are valuable not only for the specific application as nano-pigment but for a large number of potential applications, such as catalysts, photocatalysts and electrocatalysts.

**3.3.1. Mechanism of formation of monoclinic V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solution from the precipitates.** The results from the phase identification in XRD data indicate that certain amount of vanadium was present in the monoclinic zirconia-based materials obtained after annealing the precipitates obtained by the polyol *via* at 800 °C. At this point, it is worthwhile to check the change in the zirconia lattice on increasing the nominal amount of vanadium in the starting precipitate. The lattice parameters and details of the Rietveld refinement of V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> precipitates annealed at 800 °C for 3 h are displayed in Table 1. Also in Fig. 4 the variation of lattice volume against the vanadium occupancy obtained in the Rietveld refinement is depicted. The lattice volume decreased almost monotonically with the increase of the nominal amount of vanadium. This result is in agreement with previously reported ones for this pigmenting system prepared by the sol–gel *via*.<sup>9,11</sup> Thus, from these results can be confirmed that on the whole range of nominal compositions up to  $x = 0.1$ , solid solutions of monoclinic V-containing ZrO<sub>2</sub> with increasing vanadium contents are obtained. As previously stated, this variation can be understood assuming that a structural cation in the monoclinic zirconia structure is substituted by a smaller one; *i.e.* the zirconium cation is replaced by vanadium (as V<sup>4+</sup> and/or V<sup>5+</sup>).<sup>11</sup> Obviously, the mechanism including the incorporation into the structure of V<sup>5+</sup> would also include some kind of electroneutrality process, either cation vacancy or interstitial anions.

**3.3.2. Optical properties of monoclinic V-containing ZrO<sub>2</sub> nanoparticles.** The UV-vis diffuse reflectance (DR) spectra of the precipitates annealed at 800 °C prepared by using EG as solvent are shown in Fig. 5. Two main features are worth mentioning in the spectra of V-containing samples: a strong band centred at around 400 nm and a weak, wide band peaked at around 750 nm. This weak band is clearly evidenced in the inset of Fig. 5, corresponding to the series of samples annealed at higher temperature, *i.e.* 1300 °C for short time, in order to do them more distinguishable. The assignment of these bands has been previously suggested by different authors.<sup>7,9</sup> Basically, the intense band encompassing the range between 200 and 300 nm can be associated with a charge transfer mechanism which, in the undoped sample, was considered to be a convolution of at least three components.<sup>7</sup> The stronger and wider absorption

displayed by all the doped samples in the range over 300 and 600 nm bears a resemblance to that showed for some V(IV) compounds such as V(OBut)<sub>4</sub>.<sup>31</sup> Finally, the weak band at around 750 nm can be associated with a d–d transition. The presence of vanadium in a lower oxidation state than +5 in the precipitate must be favoured by the reducing character of polyols. Since EG has the stronger reducing power among the polyols due to its shorter hydrocarbon chain, it must favour the presence of vanadium as V<sup>4+</sup> or lower oxidation state in the precipitate. However, it seems quite difficult to maintain lower oxidation than +4 after annealing in air at relatively high temperature.

The evolution with vanadium content of the  $L^*a^*b^*$  parameters of samples annealed at 800 °C for 3 h in the series of samples, is shown in Table 2. Also, for the sake of comparison the colorimetric parameters of a conventional vanadium–zirconia pigmenting system are shown in Table 3.<sup>32,33</sup> In all V-doped zirconia, those parameters correspond to a yellowish colour, the intensity of which increased on raising the vanadium content up to the specimen with nominal composition V<sub>0.075</sub>Zr<sub>0.925</sub>O<sub>2</sub>. For larger vanadium contents than  $x = 0.075$ , the  $b^*$  parameter decayed. An opposite trend was observed for the parameter  $a^*$ , whose minimum value was obtained for specimen with  $x = 0.03$ .

**3.3.3. Microstructural characteristics of solid solution nanoparticles.** TEM micrographs of the series of samples prepared by the polyol technique using EG as solvent with

Table 3 Chromatic coordinates of conventional yellow pigmenting systems from several references

(Zr,V)O <sub>2</sub> (ref. 32)	$L$	70.11	(Zr,Pr)O <sub>2</sub> (ref. 33)	$L$	76.8
	$a$	6.48		$a$	0.1
	$b$	45.45		$b$	55.8
(Zr,V)O <sub>2</sub> (ref. 33)	$L$	66.7	(Ti,Ni,Sb)O <sub>2</sub> (ref. 33)	$L$	79.5
	$a$	4.9		$a$	−3.2
	$b$	45.8		$b$	49.8

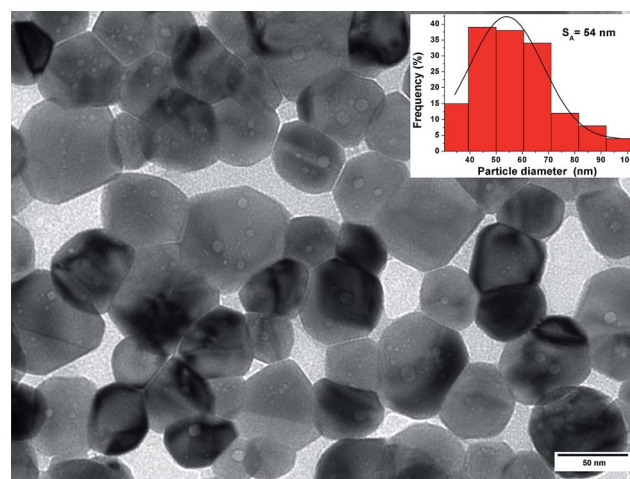


Fig. 6 TEM micrograph of monoclinic V<sub>0.015</sub>Zr<sub>0.985</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles prepared using EG as solvent and after annealing the precipitate at 800 °C for 3 h.

subsequent annealing at 800 °C are shown in Fig. 6 to 8. It can be seen that, in general well-shaped nanoparticles sized in the range between 50 and 120 nm are obtained. The main diameter deduced *via* statistical evaluation of 150 particles of each sample is shown in Table 4. Also the particle size distribution of the corresponding samples is shown as an inset in Fig. 6 to 8. As it can be inferred from Table 4 the mean size of the monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  samples increased with the entry of dopant into the

zirconia lattice up to  $x = 0.03$  but remained almost constant on increasing the amount of dopant up to  $x = 0.1$  in the series of samples. It is also to note that the particle size distribution experienced a slight broadening with the dopant content as can be detected in the insets of Fig. 6 to 8. SEM micrographs of the samples confirmed the microstructure displayed by TEM micrographs as can be seen in Fig. 9 to 11. Furthermore, well-defined crystalline habits displaying flat faces can be clearly distinguished in SEM micrographs. To evidence the presence of V in the precipitate annealed at 800 °C, elemental analysis by EDX was performed. The spectra shown in Fig. 8S† confirm the

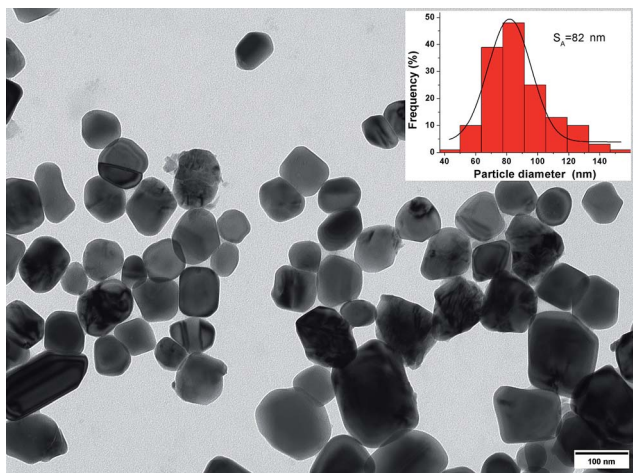


Fig. 7 TEM micrograph of monoclinic  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  nanoparticles prepared using EG as solvent and after annealing the precipitate at 800 °C for 3 h.

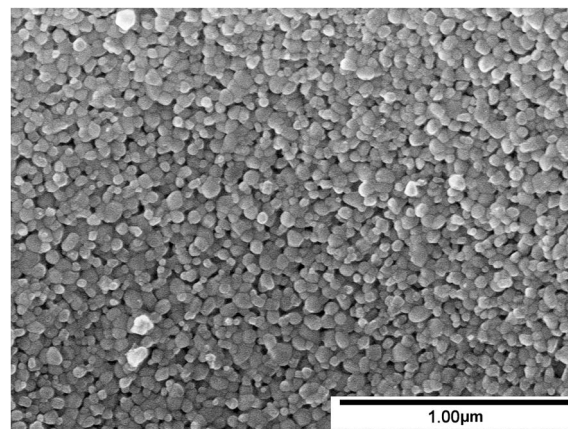


Fig. 9 SEM micrograph of monoclinic  $V_{0.015}Zr_{0.985}O_2$  nanoparticles prepared using EG as solvent and after annealing the precipitate at 800 °C for 3 h.

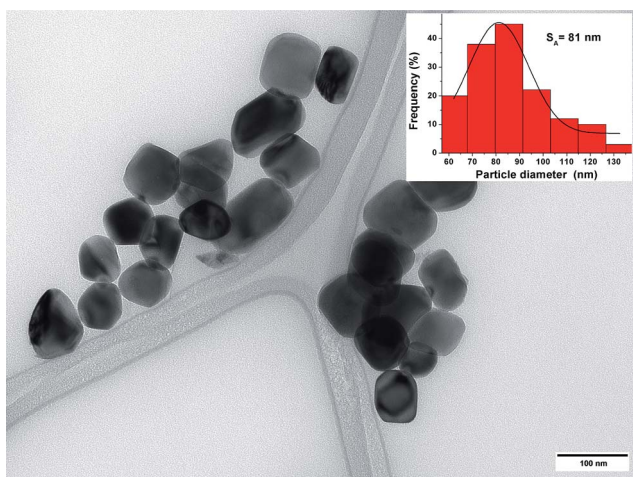


Fig. 8 TEM micrograph of monoclinic  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  nanoparticles prepared using EG as solvent and after annealing the precipitate at 800 °C for 3 h.

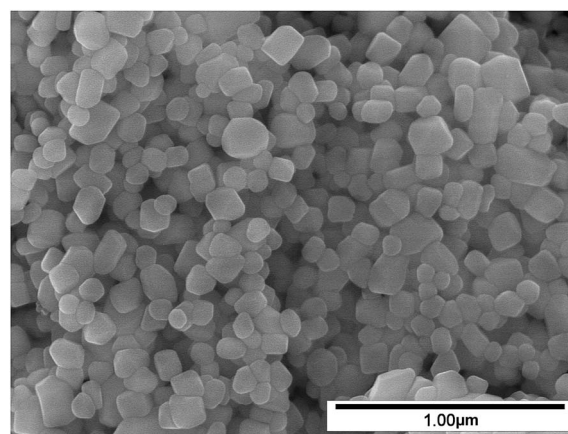


Fig. 10 SEM micrograph of monoclinic  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  nanoparticles prepared using EG as solvent and after annealing the precipitate at 800 °C for 3 h.

Table 4 Crystallite sizes of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  solid solutions obtained from XRD patterns (Rietveld method) and from TEM images *via* statistical evaluation of 150 particles of each sample (Image J)

	$x = 0$	$x = 0.015$	$x = 0.03$	$x = 0.05$	$x = 0.075$	$x = 0.1$
XRD patterns (nm)	29 (1)	37 (1)	65 (1)	64 (1)	65 (1)	66 (1)
TEM images (nm)	43 (2)	54 (2)	80 (2)	82 (1)	80 (5)	81 (1)

presence of V in the final monoclinic V–ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. These results are in accordance with the formation of V–ZrO<sub>2</sub> solid solution.

An interesting parameter of nanoparticles determined from the broadening of the Bragg peaks in the XRD pattern is the crystallite size. We have determined crystallite sizes of

monoclinic V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions previously annealed at 800 °C by the Rietveld method. The corresponding values, in the range over 30 and 70 nm, are included in Table 4. As it can be observed the trend in the series was the same as the observed in the mean diameters of nanoparticles measured on TEM images. The crystallite size increased on doping up to  $x = 0.03$  and from that composition point on, remained constant. Nevertheless, in general, crystallite sizes were a bit smaller than nanoparticle sizes. That small difference between the crystallite size determined from XRD and the averaged particle diameter from TEM images is quite usual and could be due to the overestimation of sizes by measuring particle sizes in images.

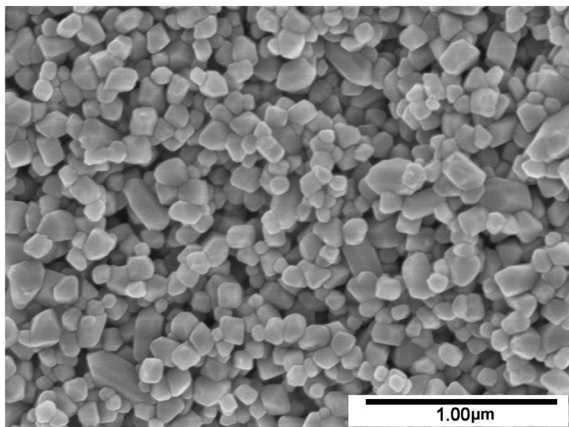


Fig. 11 SEM micrograph of monoclinic V<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles prepared using EG as solvent and after annealing the precipitate at 800 °C for 3 h.

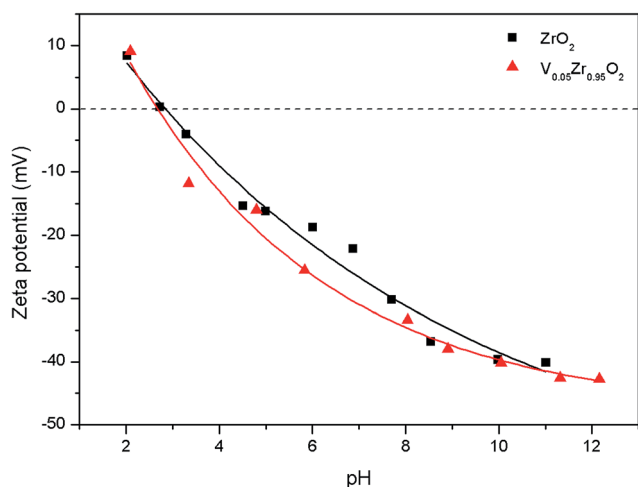


Fig. 12  $\zeta$ -potential variation of monoclinic ZrO<sub>2</sub> and V<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous solution.

#### 4. Dispersability of V–ZrO<sub>2</sub> solid solution nanoparticles

In order to check the effect of the experimental synthetic conditions on the surface properties of the monoclinic V-doped zirconia,  $\zeta$ -potential measurements of their aqueous suspensions were performed. Fig. 12 shows the pH dependence of  $\zeta$ -potential of suspensions of pure ZrO<sub>2</sub> and V<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> particles prepared by annealing the precipitate at 800 °C for 3 h. As can be seen, both samples showed low isoelectric point (IEP), *ca.* 2.5, so the doping of zirconia nanoparticles had no influence in this parameter. It is to note that the IEP was slightly under the range between 4 to 11, usually reported in the literature for different zirconia materials.<sup>34,35</sup> In general, it is assumed that a value of zeta potential above 30 mV (or under –30 mV) leads to a good stability and a small degree of particles aggregation.

#### 5. Overview of the polyol process leading to monoclinic V–ZrO<sub>2</sub> nano-pigments

Fig. 13 shows a scheme of the different steps leading to final V-containing zirconia nano-pigments displaying the structure of monoclinic zirconia, suitable for application in the ink-jet process. The first step in the process is the formation of very small particles with a certain degree of aggregation. The aggregates display sizes lower than 20 nm and constitute the final precipitate after heating the mixture of reagents in the EG (polyol). These precipitates are amorphous to the X-ray powder diffraction but as reported before seems to be made up by an

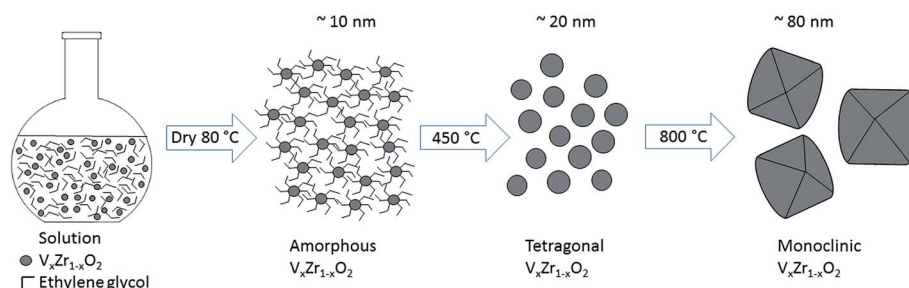


Fig. 13 Schematic graph summarizing the low-temperature polyol-mediated process leading to V–ZrO<sub>2</sub> nano-pigments.

inner crystalline nucleus and an outer amorphous coating.<sup>36</sup> After annealing at around 450 °C crystalline nanoparticles displaying the structure of tetragonal zirconia with sizes around 20 nm are formed and by further annealing at 800 °C the phase transition to the monoclinic zirconia structure takes place. It is interesting to note that final well-shaped particles sized in the range between 50 and 120 nm and with well-defined crystalline habits are developed by the present methodology.

## 6. Conclusions

Monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  solid solution nanoparticles were prepared in a wide range of compositions  $0 \leq x \leq 0.1$  by the polyol approach using EG as solvent. Moreover, the EG played an additional role as stabilizing agent of nanoparticles by limiting particle growth and almost preventing agglomeration. After annealing the precipitates at temperatures of 800 °C, morphologically well-defined monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> solid solution nanoparticles with sizes encompassing the range between 50 and 120 nm were obtained.

The chromatic coordinates of the prepared nano-pigments after annealing at different temperatures between 800 and 1300 °C indicated yellowness values comparable to conventionally prepared micrometric yellow pigments. The stability of the nano-pigments in aqueous dispersions estimated by zeta potential measurements was good and a small degree of particles aggregation occurred.

The use of the polyol-mediated synthesis allowed the preparation of V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments by an easy procedure without requiring neither multisequential steps nor advanced experimental conditions or equipment. These characteristics allow using the polyol approach as a suitable way of industrial manufacture of nano-pigments.

From the results obtained in this specific pigmentation ceramic system it can be inferred that the polyol approach can be applied for the preparation of other widely used micrometric ceramic pigmentation systems in the nanometric scale with a good control of the three main characteristics of particles, *i.e.*, size, degree of agglomeration and phase composition.

## Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through project CONSOLIDER INGENIO 2010 CSD2010-00065 is acknowledged. Technical support from the Servei Central de Suport a l'Investigació Experimental (SCSIE) of the University of Valencia in the application of TEM and XRD techniques is also acknowledged.

## References

- 1 A. Burgyan and R. A. Eppler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983, **62**, 1001.
- 2 R. Sasikala, V. Sundarshan, T. Sakuntala, J. C. Sudakar, R. Naik and S. R. Bharadwaj, *Appl. Catal., A*, 2008, **350**, 252.
- 3 A. Domenech and J. Alarcón, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 6742.
- 4 A. Domenech and J. Alarcón, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **452**, 11.
- 5 F. T. Booth and G. N. Peel, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 1962, **61**, 359.
- 6 G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano and J. Alarcón, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 1991, **90**, 157.
- 7 F. Ren, S. Ishida and N. Takeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 1825.
- 8 P. Tartaj, C. J. Serna, J. Soria and M. Ocaña, *J. Mater. Res.*, 1998, **13**, 413.
- 9 J. Alarcón, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 1189.
- 10 C. Valentín, J. V. Folgado and J. Alarcón, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 1615.
- 11 F. J. Torres, J. M. Amigó and J. Alarcón, *J. Solid State Chem.*, 2003, **173**, 40.
- 12 J. Merikhi, H.-O. Jungk and C. Feldmann, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1311.
- 13 C. Feldmann and H.-O. Jungk, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 359.
- 14 C. Feldmann, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1301.
- 15 C. Feldmann, *Scr. Mater.*, 2001, **44**, 2193.
- 16 C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 101.
- 17 C. Feldmann, *Solid State Sci.*, 2005, **7**, 868.
- 18 S. D. Meetei, Sh. D. Singh and V. Sudarsan, *J. Alloys Compd.*, 2012, **514**, 174.
- 19 M. Siemons and U. Simon, *Sens. Actuators, B*, 2007, **126**, 595.
- 20 W. Cai and J. Wan, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **305**, 366.
- 21 Y. Wang, Y. Zheng, C. Z. Huang and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1941.
- 22 X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks and Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 695.
- 23 S. N. Rishikeski, S. S. Joshi, M. K. Temgir and J. R. Bellare, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5430.
- 24 C. Murli, N. Lu, Z. Dong and Y. song, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **116**, 12574.
- 25 S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lü, Z. S. Yang, G. J. Zhou, H. P. Zhang, Y. Y. Zhou and S. M. Wang, *Opt. Mater.*, 2006, **28**, 1222.
- 26 B. Vlčková, B. Strauch and M. Horák, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1987, **52**, 686.
- 27 D. Gazzoli, G. Mattei and M. Valigi, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, **38**, 824.
- 28 E. F. Lopez, V. S. Escribano, M. Panizza, M. M. Carnasciali and G. Busca, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1891.
- 29 B.-K. Kim and H.-O. Hamaguchi, *Phys. Status Solidi B*, 1997, **203**, 557.
- 30 J. T. Muya, I. K. Kajimini and O. E. Kasende, *Spectrosc. Lett.*, 2014, **47**, 107.
- 31 E. C. Alyea and D. C. Bradley, *J. Chem. Soc. A*, 1969, **16**, 2330.
- 32 C. Dziubak, *Mater. Sci.-Pol.*, 2012, **30**, 398.
- 33 M. Dondi, F. Matteucci, I. Zama and G. Cruciani, *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**, 64.
- 34 Y. Jia, C. Duran, Y. Hotta, K. Sato and K. Watari, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **291**, 292.
- 35 C. Renger, P. Kuschel, A. Kristoffersson, B. Clauss, W. Oppermann and W. Sigmund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1467.
- 36 V. G. Kessler, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, **51**, 264.

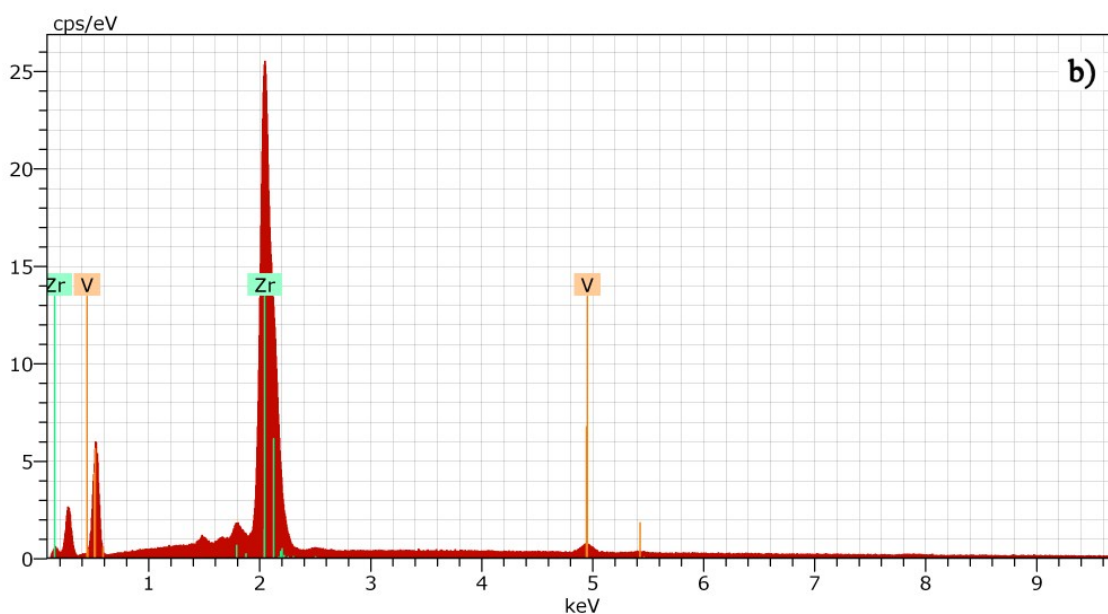
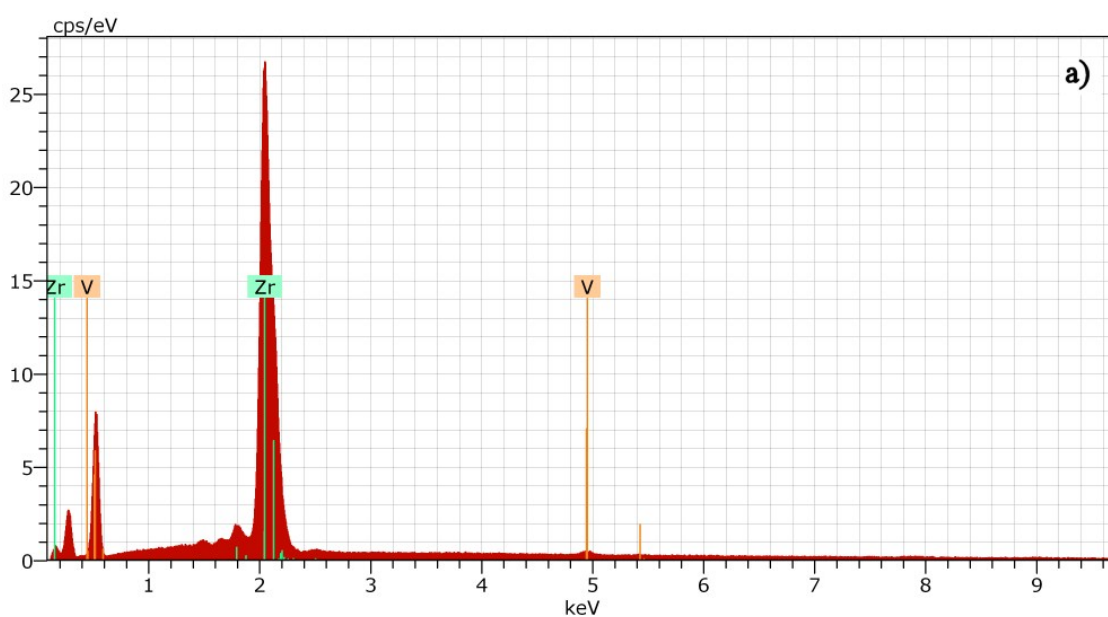
## Electronic Supplementary Information

### V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments

José Miguel Calatayud, Pablo Pardo and Javier Alarcón

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-

Burjasot (Valencia), Spain



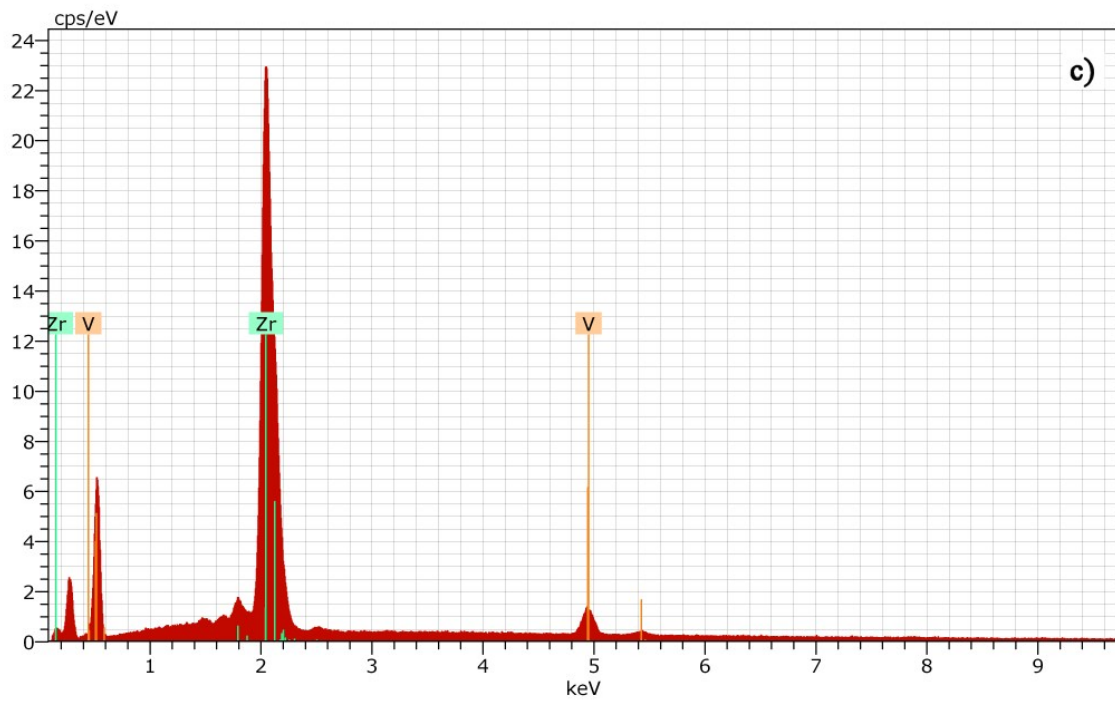


Fig. 1S. EDX microanalysis of as-obtained  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. a)  $x=0.015$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

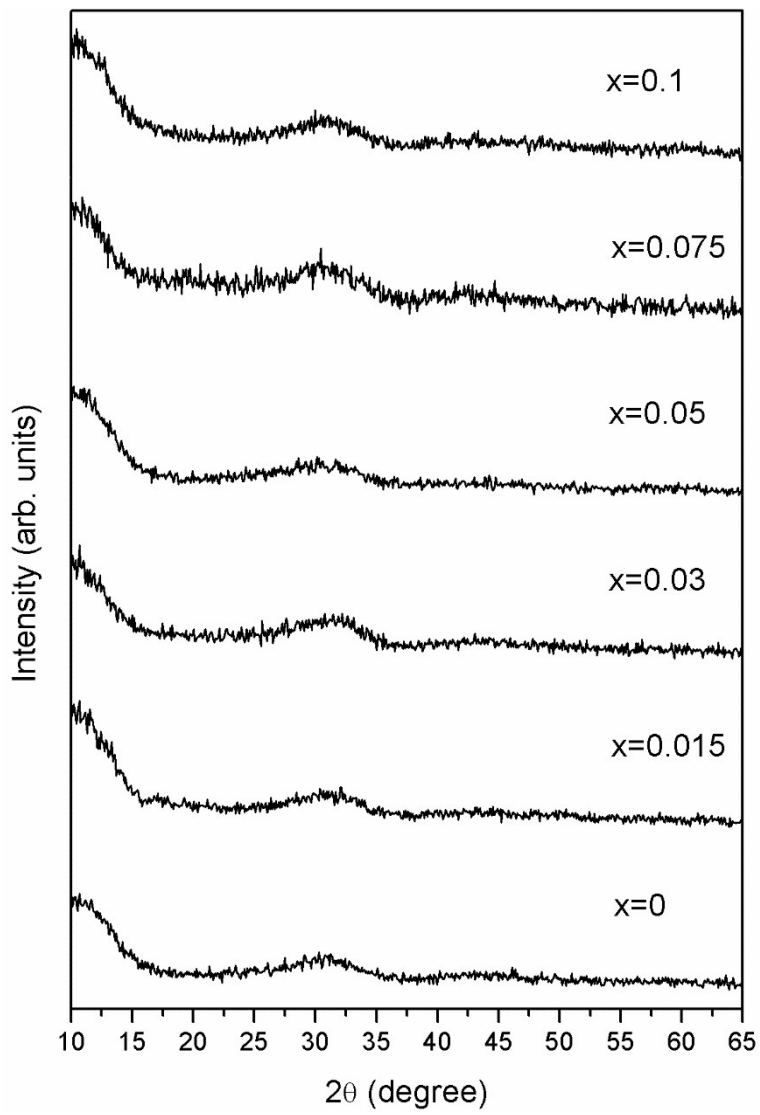


Fig. 2S. XRD patterns of as-obtained  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates.

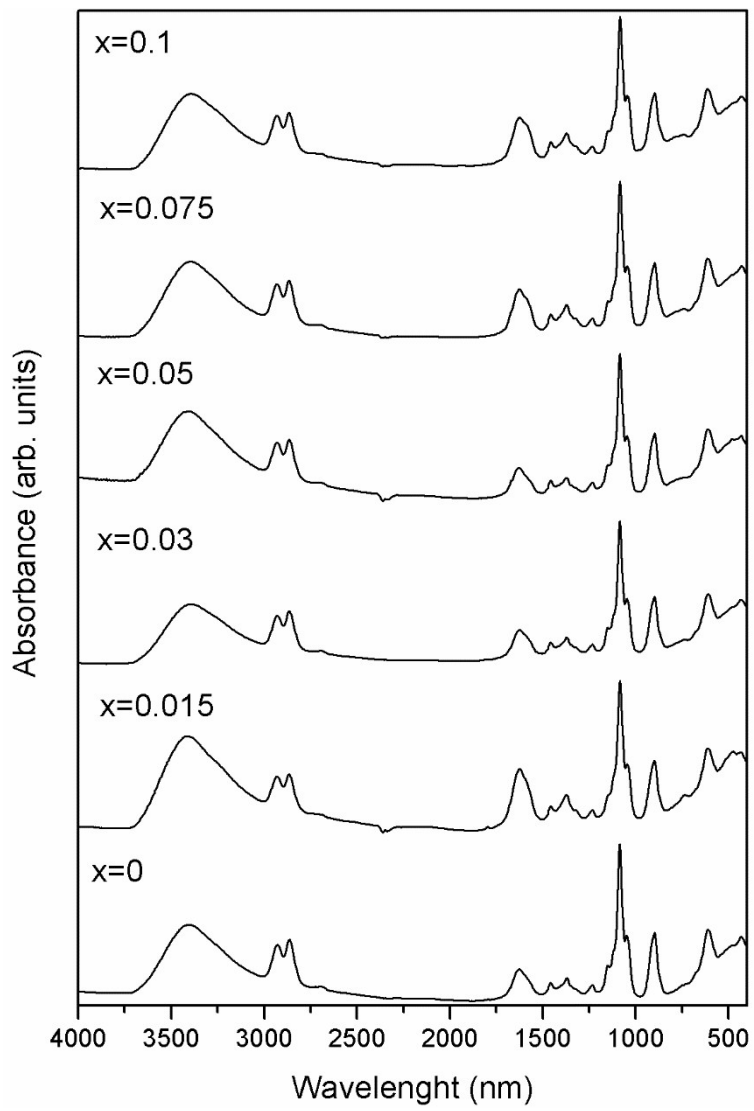


Fig. 3S. IR spectra of as-obtained  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates.



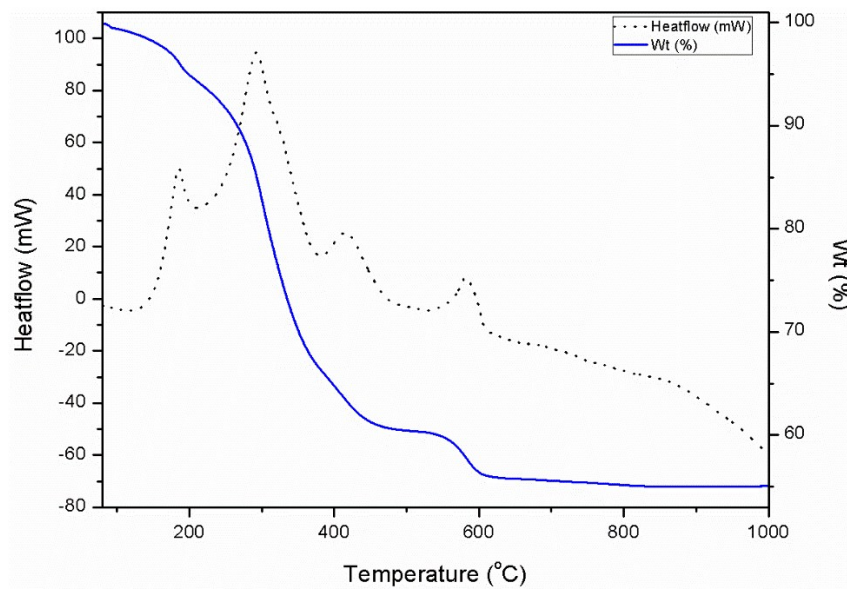


Fig. 4S. TG and DTA of the as-obtained  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  precipitate.

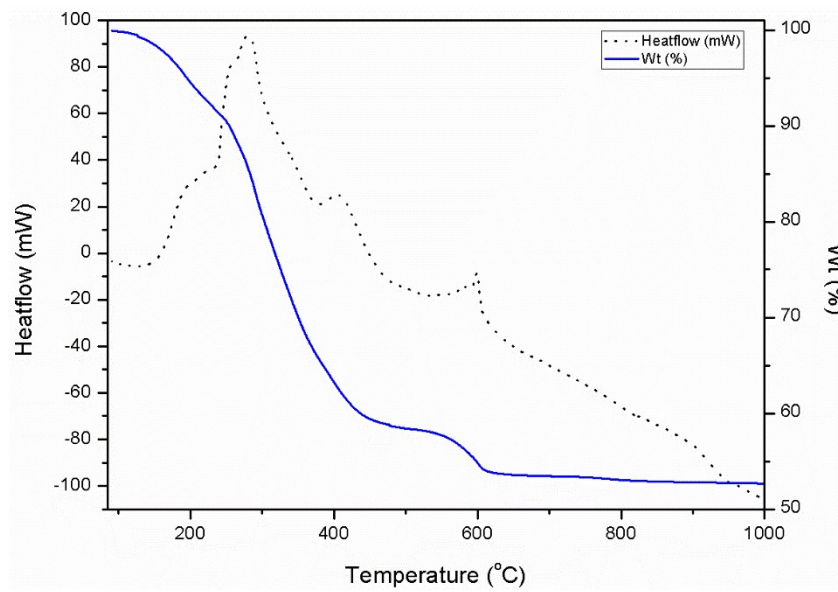


Fig. 5S. TG and DTA of the as-obtained  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  precipitate.

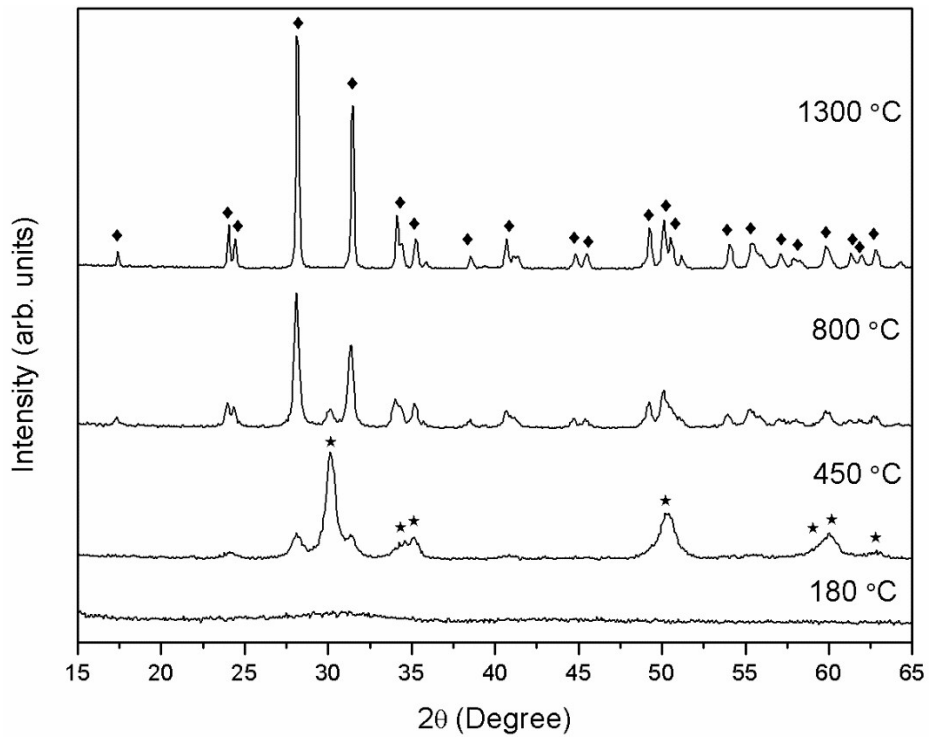


Fig. 6S. XRD patterns of undoped ZrO<sub>2</sub> precipitate prepared by using EG as solvent after annealing at different temperatures for 3h. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

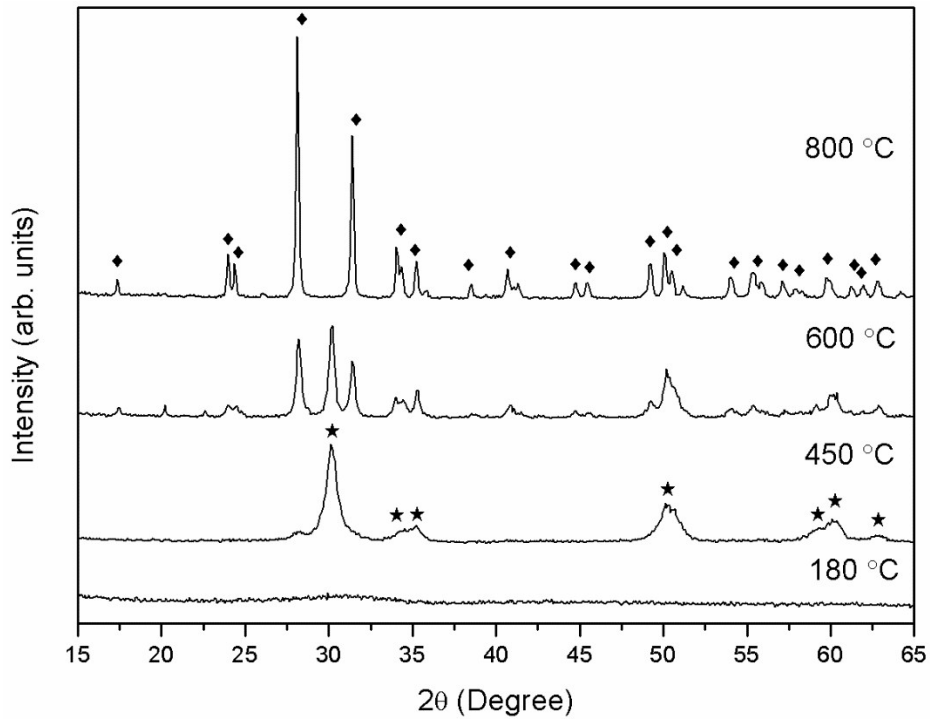
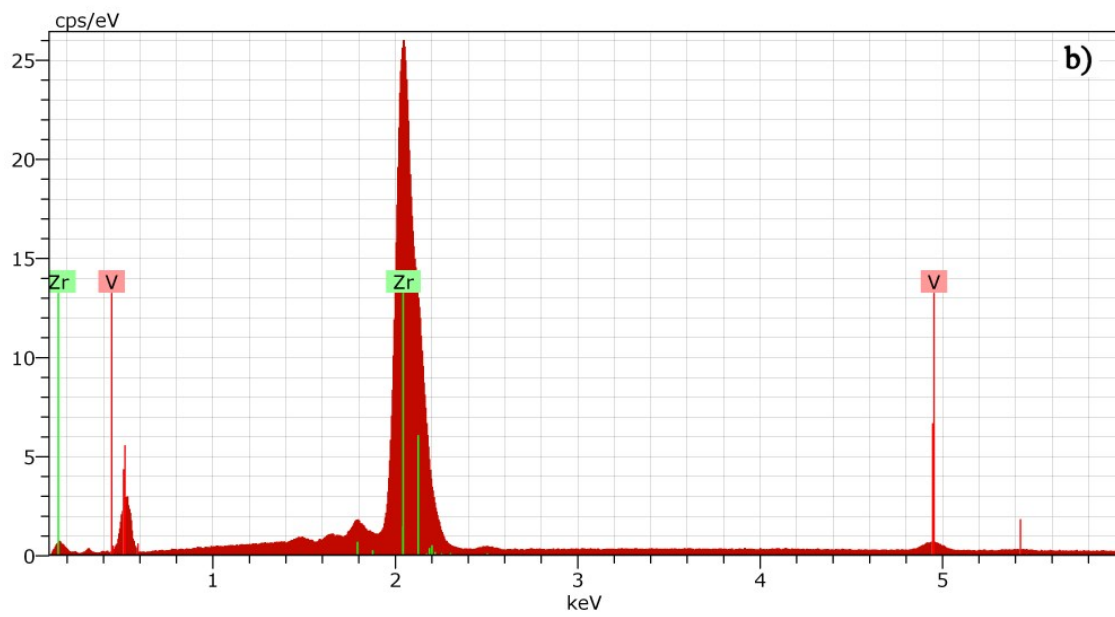
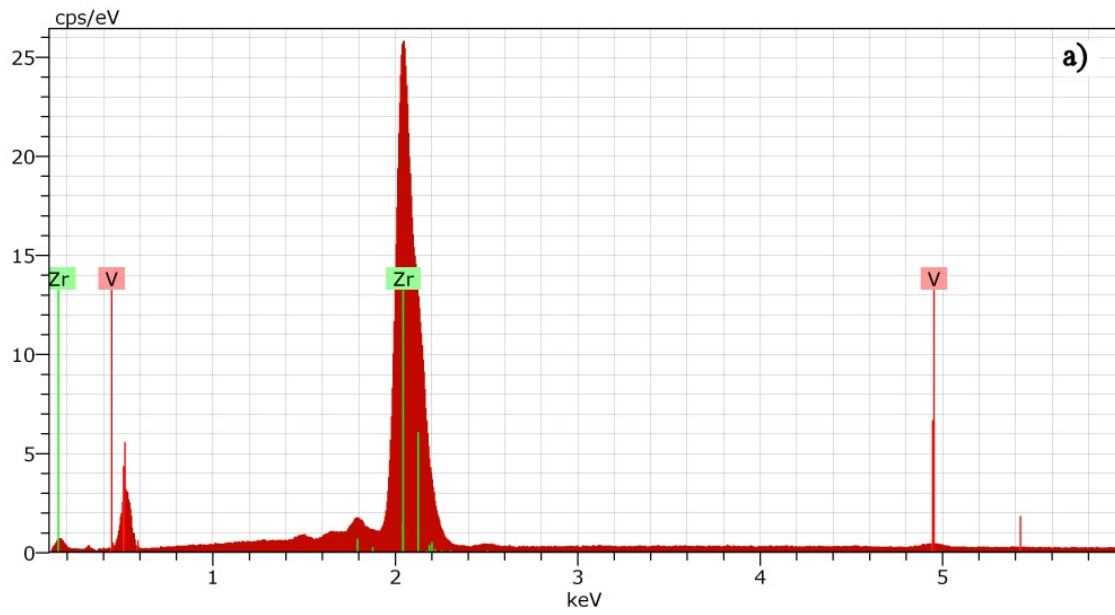


Fig. 7S. XRD patterns of  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  precipitate prepared by using EG as solvent after annealing at different temperatures for 3h. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.



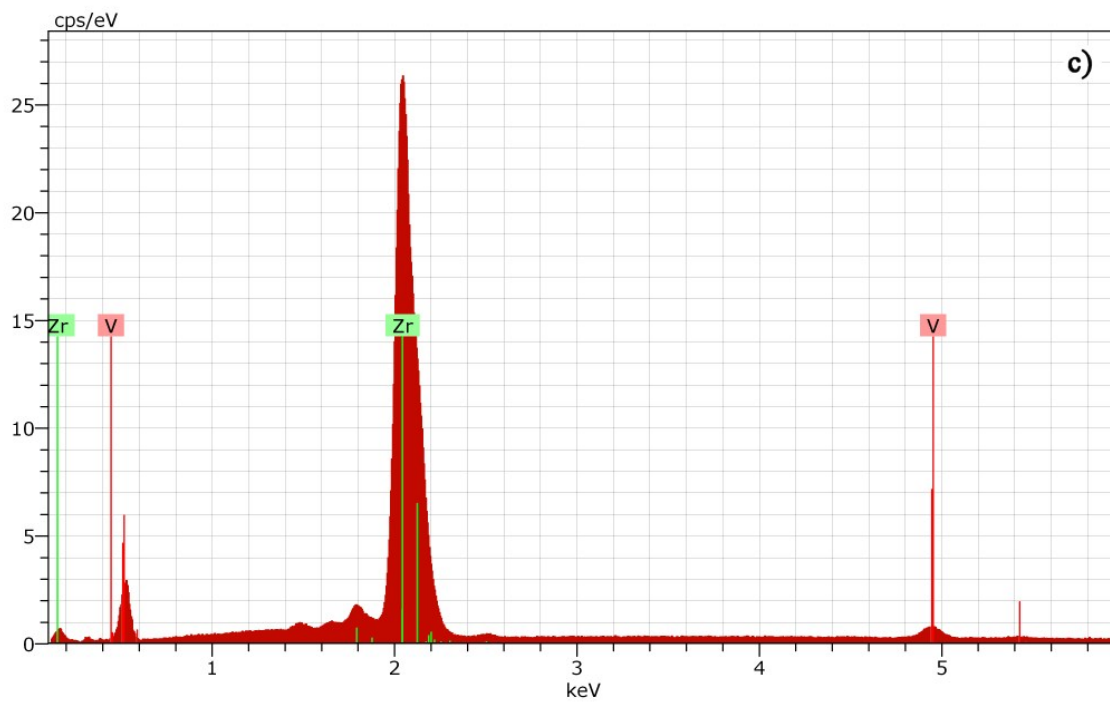


Fig. 8S. EDX microanalysis of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  nano-pigments after annealing at  $800^\circ\text{C}$ . a)  $x=0.015$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

**V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments prepared by hydrothermal approach**

Enviado a *Dyes and Pigments*.





**V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigments prepared by hydrothermal approach**

José Miguel Calatayud and Javier Alarcón

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-

Burjasot (Valencia), Spain

## **Abstract**

Recent results on the preparation, characterization and color properties of the V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nano-pigment are reported. A series of monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> solid solution nanocrystals (V<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, being x= 0, 0.1, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.065, 0.08 and 0.1) were prepared straightforward by hydrothermal processing of mixtures of zirconyl nitrate and ammonium metavanadate in water. Interestingly, the crystalline precipitated obtained by hydrothermal processing at 140 °C for 3 d was almost entirely V-containing ZrO<sub>2</sub> nanocrystals with the structure of monoclinic zirconia for the whole range of compositions. Lattice parameters changes along the series of prepared samples annealed at 700 °C indicated the increase of vanadium content inside the monoclinic vanadium-zirconia crystalline phase up to the nominal amount of vanadium of x=0.05. Transmission and scanning electron micrographs of the hydrothermal precipitates showed the formation of defined sets of loosely assembled primary nanocrystals sized 3-4 nm, with disc-like shapes and sized in the range between 25 and 70 nm, depending on the nominal amount of vanadium dopant. Further annealing at 700 °C for 1 h gave rise to compact, discrete, morphologically well-defined secondary nanocrystals without size changes and with improved chromatic coordinates. The high stability in aqueous dispersion and the structural and microstructural characteristics of the as-prepared and annealed nanocrystals up to 1200 °C made them good candidates as nano-pigments for digital decoration.

Finally, the advantages of the hydrothermal approach against other non-conventional methods for the preparation of V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigments, such as sol-gel and polyol, will be discussed.

## 1. Introduction

Among the yellow environmentally friendly ceramic pigments, V-ZrO<sub>2</sub> based on the baddeleyite structure, V-SnO<sub>2</sub> based on the cassiterite, i. e. rutile, structure and Pr-ZrSiO<sub>4</sub> based on the zircon structure are well known and widely used [1-5]. The preparation of those pigments by the conventional technique of solid state reaction, i. e. the so-called ceramic method, is quite different mainly by the large differences in the required temperature for giving rise to the final reaction products. Thus, in the case of Pr-zircon the annealing temperature should reach higher temperature than 1200 °C [3], whereas for V-zirconia and V-tin the annealing temperatures to obtain an almost single phase could be far below 1000 °C [4]. The thermal processing at higher temperatures than around 1000 °C gives rise to growth and even aggregation of particles. So, in general, the ceramic pigmenting systems prepared by this conventional approach are micrometric sized (larger than around 20 μm).

The search of chromophore nanometric particles is an urgent need for the ceramic industry because of the well-known advantages of the so-called ink-jet printing, so it can be thought that a possible approach is to process the micron-sized powder using the conventional method and subsequent mechanical grinding for the reduction of the particle size to the nanometric range [6]. However, along the path from conventional to digital decoration some ceramic pigments have demonstrated to be unsuitable, especially by the particle size effect on coloring mechanism. This is the case of the so-called allochromatic pigments where color is imparted by dopant ions into an otherwise colorless structure [7].

Between the aforementioned environmentally friendly yellow pigments, the monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigment could be a good candidate to provide the yellow color for ink-jet printing. Although some recent results reported in the last years on the preparation of V-

ZrO<sub>2</sub> nanoparticles by different non-conventional approaches [8, 9] evidence progress, improvements in the control of the final characteristics of the synthesized nano-pigments are still required. Thus, in some recent studies on the V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigments prepared by a sol-gel technique it was evidenced some fundamental characteristics of this pigmentation system such as its solid solution nature, the main chemical state and solubility of V into the monoclinic ZrO<sub>2</sub> and the crystal structure. However, the microstructural control failed because particles' aggregation and wide particle size distribution occurred. More recently, non-aggregated and morphologically well-defined V-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles were prepared by a polyol technique [10] but the nanoparticulate product obtained from the polyol approach was mainly amorphous and the subsequent annealing at relatively low temperature revealed two crystallization steps, firstly to the tetragonal zirconia crystalline form and then to the monoclinic form by the corresponding phase transition. In short, we need further progress in the control of the crystallinity of the obtained product by the chemical processing.

The hydrothermal approach has been extensively used in the preparation of a wide range of doped zirconia nanoparticulate solids [11-13]. However, this method typically involves the formation of cubic and/or tetragonal doped zirconia that by subsequent annealing at high temperatures could transform to monoclinic doped zirconia nanocrystalline product. Obviously, in order to get maximum efficiency in the development of nano-pigments it would be required the precipitation of the monoclinic crystalline form of zirconia straightforward from the hydrothermal process. Some few reports give results on the successful preparation of undoped monoclinic zirconia via hydrothermal processing [14-17].

The main objective in the present paper is the synthesis and characterization of monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles through a hydrothermal via. The as-prepared

monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  nanoparticles, with  $x$  over the range 0 and 0.1, will be characterized by XRD powder and their lattice parameters and crystallite sizes determined. The nanostructural characterization of either the as-prepared and after annealing at 700 °C nanoparticles performed by TEM and SEM techniques will allow to evaluate if some changes in size and shape occurs as consequence of the annealing process. The chromatic parameters of samples hydrothermally as-prepared and annealed at 700 °C samples will be determined and compared with the ones reported for some yellow nano-pigments and conventional pigments. Finally the dispersability in water of some nanocrystals in the series of prepared compositions will be evaluated.

## **2. Experimental procedure**

### **2.1 Synthesis of samples**

$V_xZr_{1-x}O_2$  samples with nominal compositions  $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.065, 0.08$  and  $0.1$  were prepared by the hydrothermal via. Zirconyl nitrate hydrate ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  99% Aldrich) and ammonium metavanadate ( $NH_4VO_3$ , 99.99% Aldrich) reagents were chosen as zirconium and vanadium sources. In order to speed out the hydrolysis of the zirconyl cation and avoid its precipitation as hydrous zirconium oxide, acetylacetonate (acac,  $C_5H_8O_2$ , Aldrich) was used as complexing agent. The synthetic procedure to prepare  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates was as follows. The required amounts of zirconyl nitrate and ammonium metavanadate were solved in a mixture of (acac) and distilled water previously placed in a Teflon liner. The zirconyl nitrate:acac molar ratio in all samples of the series was 1:1. The nominal  $V_xZr_{1-x}O_2$  molar concentration in the final dissolution was 0.1 M. The initially acidic pH of the resulting solution is increased by dropwise addition of diluted aqueous ammonia solution until

pH 7 is reached. After sealing the Teflon liner, the corresponding solutions were firstly heated at 100° C for 24 h, and then further aged at 140 °C for 72 h. The obtained precipitates were washed with water and ethanol and dried at 80 °C overnight. The color of the dried samples was yellow and yellow with increasing nominal vanadium load. In order to check the stability of the precipitates of monoclinic V-doped zirconia nanocrystals, they were annealed up to temperatures of 1200 °C for 1 h.

## **2.2 Techniques of characterization**

Chemical, structural and microstructural characteristics of the hydrothermally as-prepared and thermally annealed V-containing ZrO<sub>2</sub> precipitates were monitored by different experimental techniques.

X-ray diffraction analysis (XRD, model D-8 Advance, Bruker) was performed using CuK<sub>α</sub> radiation. The diffractometer had 1 and 3 mm divergence and antiscattering slits respectively, and a 3° 2θ range Lynxeye linear detector. The diffractograms were run with a step size of 0.02 2θ° and a counting time of 0.2 s. Crystalline structures were refined with the Rietveld technique, by using X'Pert Highscore Plus software, on diffractograms acquired from 5 to 120° 2θ with a step size of 0.02° 2θ and an accumulated counting time of 2 s. The refinement was started using the *P2<sub>1</sub>/c* space group and structure parameters derived by Torres et al. (JCPDF 01-072-6681). The crystallite size of samples annealed at 700 °C 1h was also determined by using the X'Pert Highscore Plus software and LaB<sub>6</sub> as standard.

Infrared spectra (IR) of the specimens (Cary 630 FTIR spectrometer, Agilent) were carried out in the range between 4,000 and 400 cm<sup>-1</sup> by direct measurement.

Raman spectra of annealed samples were obtained by means of a Raman spectrometer (Model XploRA, Horiba) with a laser at 532 nm. The samples were measured in backscattering geometry at room temperature. A 100x microscope objective was used to focus the excitation laser on the sample and collect the scattered light to the spectrometer. More than 3 different areas were analysed per sample, to obtain representative results. Exposure time was 20 s and the number of acquisitions was 5. Data acquisition was carried out with the LabSpec 6 software packages from Horiba Scientific.

UV-Vis diffuse reflectance (DR) spectra of the specimens (Model V-670, Jasco) were obtained using the diffuse reflectance technique in the range of 200 to 2000 nm.  $L^*a^*b^*$  parameters of representative specimens were measured with the same spectrophotometer using a standard lighting C, following the CIE- $L^*a^*b^*$  colorimetric method recommended by the CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). In this colour system,  $L^*$  is the colour lightness ( $L^* = 0$  for black and 100 for white),  $a^*$  is the green (-)/red (+) axis, and  $b^*$  is blue (-)/yellow (+) axis.

The microstructure of the as-precipitated and thermally treated samples was determined by field emission scanning electron microscopy (SEM, Model S-4800, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) at 20 kV. The samples were prepared by dropping a dispersion of the powders in water directly onto the holder sample. Before the examination all specimens were coated with gold/palladium in an ion beam coater. Elemental analysis using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of the as-prepared and annealed at 700 °C for 1 h precipitates was also obtained by the same microscope working at 20 kV.

The morphology of pure and vanadium-containing zirconia particles was also examined using transmission electron microscopy (TEM, Model 1010, Jeol Ltd., Tokyo, Japan) at

an accelerating voltage of 100 kV. Samples were dispersed in water and drops of the dispersion were transferred to a specimen copper grid carrying a lacey carbon film. Image J software was used for the size measurements performed on the micrographs and the subsequent data analysis, including the generation of size distributions.

Surface characterization and colloidal stability of the different materials were evaluated through the determination of  $\zeta$ -potential in a pH range between 2 and 12 using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) equipment. Aqueous suspensions (0.1 g/L) of the materials prepared by sonication (10 minutes, 150 W) were adjusted to the different pH values with NaOH and HCl and measurements were replicated three times.

The stability and chromatic coordinates of a selected nano-pigment prepared by the hydrothermal approach was evaluated in a commercial frit. The nano-pigments at different development stage, i. e. as-precipitated and after annealing at 700 and 1200 °C were mixed with an industrial CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> frit (5 wt % of the nano-pigment) and after drying the samples were fired at 950 °C for 5 min. Chromatic coordinates of the resulting colored glazes were also measured using a Chroma meter (Model CR-400, Konica Minolta).

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Structural and microstructural characterization of as-prepared nanocrystalline precipitates**

XRD patterns of the precipitates formed by the hydrothermal processing for the whole range of prepared samples are shown in Figure 1. As can be seen relatively strong and broad peaks appear at around 2 $\theta$  of 17.5, 24.1, 28.1, 31.6, 34.1, 35.3, 38.6, 41.0, 44.9, 49.3, 50.2, 54.3, 55.4, 59.9, 61.5 and 63.1, which can be attributed to a phase with monoclinic zirconia structure (JCPDF 01-072-6681). A small peak also appears at



around  $2\theta$  of 30 associated to the presence of both tetragonal and/or cubic zirconia phases (JCPDF 01-088-1007 and 00-081-1551, respectively). It is to note that the peak associated with the tetragonal zirconia phase in the series of prepared samples tends to decrease with increasing the nominal amount of V dopant. This fact is displayed in Figure 1, in which the amount of tetragonal phase for the V-richer nominal composition is almost neglected. These results are also confirmed by the IR and Raman spectra of the prepared series of samples displayed in Figures 2 and 3, respectively. Bands at around 420, 500, 575, 745 and 1015  $\text{cm}^{-1}$  are shown in Figure 2. All these IR bands can be associated with active modes in monoclinic zirconia phase except the last one at 1015  $\text{cm}^{-1}$ , which can be attributed to V=O stretching vibrations [18,19]. Raman spectroscopy has been extensively used as optimum tool to determine the crystalline form of zirconia-based samples. The Raman spectra of the samples hydrothermally prepared are displayed in Figure 3. Bands appearing at 180, 190, 220, 305, 335, 345, 380, 475, 500, 540, 560, 615 y 640  $\text{cm}^{-1}$ , have been attributed to different Raman active modes in monoclinic zirconia [20-22]. It is to note that one additional weak band is displayed at around 775  $\text{cm}^{-1}$ - for samples with higher dopant nominal content than  $x=0.03$ . This band has been associated with the formation of  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  [23-24]. Likewise, a weak band peaked at around 275  $\text{cm}^{-1}$  is seen in samples without and with nominal vanadium load smaller than  $x=0.03$ . This band corresponds to the most intense one in the measured spectra of typical tetragonal zirconia reported in the literature [25,26]. From the XRD and IR and Raman spectroscopies results can be inferred that the hydrothermally synthesized product contains monoclinic V-containing  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals with very small amounts of tetragonal V-containing  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  for low and high nominal vanadium loads, respectively.

The next step in the characterization of the as-synthesized precipitates is to examine the nanostructure of the particulate sample. Figure 4 displays TEM micrographs of precipitates with nominal compositions  $ZrO_2$ ,  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  and  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ . As can be seen a wide size distribution of irregular assemblies of nanoparticles are formed in the undoped sample straightforward through the hydrothermal process whereas for the doped samples discrete, well-defined assemblies of nanoparticles sized around 25-70 nm, depending on the nominal composition of the sample, are clearly distinguished. It seems also worthwhile to check qualitatively the V/Zr atomic ratio in the series of as-prepared samples. Figure 1S shows EDX/SEM spectra of samples with nominal compositions  $V_{0.02}Zr_{0.98}O_2$ ,  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  and  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ . As can be seen the V/Zr atomic ratio increases on raising the nominal vanadium content along the series of samples. At this point, it is to note that by a closer look at the XRD patterns of hydrothermally as-prepared samples is detected the formation of a monoclinic vanadium-containing zirconia solid solution phase with enhanced vanadium contents inside the monoclinic zirconia host lattice on increasing the nominal vanadium load. Thus, Figure 5 shows the shift of (-111) and (111), and (220) diffraction peaks at low and high angle ( $2\theta^\circ$ ), respectively, in the series of as-prepared samples. The shift of peaks to higher angles  $2\theta^\circ$  indicates the possible formation of a solid solution of vanadium in monoclinic zirconia by a substitutional mechanism, i. e. replacing larger structural cations, i.e. occupying a site in the structure, by smaller ones.

The hydrothermal approach for synthesizing zirconia powders with controlled crystalline form, size and shape has been extensively searched in recent decades. In general, to prepare pure zirconia with different crystal structures, sizes and morphologies several organic additives and inorganic reagents have been reported. Jiao et al. reported the preparation of pure tetragonal zirconia nanocrystallites in the presence

of polyhydric alcohols such as glycerol and di- and tri-ethanolamine while alkyl halide favored the formation of the monoclinic form [14]. Qin and Chen also claimed the preparation of either pure tetragonal or monoclinic form in the presence of polyhydric alcohols such as trimethylolpropane or monohydric and dihydric alcohols such as ethanol and glycol [15]. Others authors stated the advantages of using inorganic additives to obtain monoclinic particles of zirconium oxide with very small crystallite size and different morphologies, Thus, Arantes et al. produced nanocrystalline monoclinic  $ZrO_2$  powders with narrow size distribution in presence of hydrogen peroxide [16]. On the other hand, Wang et al. reported a facile one-step approach to size-controlled zirconia nanorods by using ammonium fluoride instead of traditional alkali metal hydroxides into the hydrothermal system as mineralizer [17]. With regard to the preparation of doped zirconia nanocrystals with several crystal structures, shapes and morphologies, it is to remark that mostly of the numerous reported works deals with the so-called stabilized nanocrystals with cubic or tetragonal structure. The solid solution nanocrystals are generally achieved by introducing larger isovalent cations (e. g. ,  $Ce^{4+}$ ) or by doping aliovalent cations (e. g.  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ ) into the  $ZrO_2$  lattice, being an effective way to increase the stability of zirconia-based nanocrystals at room temperature. In general, the starting sources of zirconium used in the preparation monodisperse zirconia-based solid solutions nanocrystals are inorganic salts, i. e. zirconium oxychloride and oxynitrate. Thus, Guiot et al. reported the efficient preparation of cubic yttria-stabilized zirconia by hydrothermal treatment of mixtures of zirconyl nitrate hydrate ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ) and yttrium nitrate hexahydrate ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) to which acetylacetonate (acac) was added in the molar ratio  $Zr:acac=1:1$  [11]. Meeti et al. claimed the synthesis of cubic  $ZrO_2:Eu^{3+}$  nanocrystals by hydrothermal aging of mixtures of zirconium oxychloride octahydrate ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ),

europium nitrate pentahydrate ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) [12]. Taniguchi et al. developed an oleate-aided hydrothermal approach to obtain  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  metastable nanocrystals being the reagents also inorganic salts of zirconium and cerium.

Generally, nanosized monoclinic doped zirconia is considered to be much more difficult to prepare at low temperature. Then, the availability of a simple route to obtain nearly pure nanocrystalline stable monoclinic vanadium-zirconia solid solutions represents a step ahead in the nano-pigments subject.

Summarizing, from our aforementioned results can be drawn that well-shaped, discrete monoclinic V-containing  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles are formed by direct hydrothermal synthetic procedure. Anyway it is also to note that a very small fraction of vanadium-containing zirconia nanoparticles are present in the tetragonal crystalline form, which decreases with increasing the nominal vanadium content in the series of samples. On the contrary, a small fraction of the also very minority secondary phase  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  is detected only for the prepared samples with high contents of nominal vanadium load. At this stage, it seems worthwhile to evaluate the structural and microstructural evolution of these hydrothermally prepared V-containing zirconia nanocrystals after annealing at different temperatures up to 1200 °C and a more in deep characterization after complete development of monoclinic V- $\text{ZrO}_2$  nanocrystals at 700 °C for 1 h.

### **3.2. Structural and microstructural evolution of monoclinic V-containing $\text{ZrO}_2$ nanoparticles with annealing up to 1200 °C**

Figures 2S, 3S and 4S show the structural changes occurred to the synthesized precipitates with nominal compositions  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2$  and  $\text{V}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ , respectively, on annealing at increasing temperatures up to 1200 °C for 1 h. Several

features are clearly modified in the set of XRD patterns of these samples and in general in all samples of the prepared series. Thus, it can be seen the disappearance of the peak at around  $30$  ( $2\theta^\circ$ ), attributed to a crystalline phase with the structure of tetragonal zirconia, at around  $700$  °C. On the other hand, it can be seen sharp and sharp peaks associated to the monoclinic zirconia phase on increasing the annealing temperature. This latter change could be caused by the raise of the crystallite size at high temperatures. Moreover, it is to point out that the only crystalline phase detected over the range of temperature between  $700$  and  $1200$  °C is monoclinic vanadium-zirconia in samples with nominal vanadium content up to  $x=0.05$ , i. e.  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$ , whereas for higher amounts appear also  $ZrV_2O_7$  (JCPDF 01-087-0562) as minor phase. However, these secondary phase almost disappear on increasing the temperature as can be seen in Figure 4S.

From the above results it can be inferred that a subsequent in deep characterization of hydrothermally prepared samples after annealing at  $700$  °C for short time is required in order to evidence the structural and microstructural characteristics of annealed monoclinic V-doped  $ZrO_2$  samples. Figure 6 shows the DRX patterns of the series of prepared samples after annealing at  $700$  °C for 1 h. As aforementioned a phase with the structure of monoclinic zirconia is detected for all compositions and only for samples with nominal vanadium loads higher than  $x=0.065$  is also detected a secondary minor phase identified as zirconium metavanadate  $ZrV_2O_7$ . IR and Raman spectra of the series of samples annealed at  $700$  °C for 1 h are displayed in Figures 5S and 6S, respectively. In general, the set of IR spectra for all the annealed samples of the series are more defined than the as-prepared (Figure 5S). It can be seen that along with the bands associated to the monoclinic phase also appears the one at  $1015\text{ cm}^{-1}$  associated to  $V=O$  stretching vibrations. It is to note that the whole set of bands were already observed in

the unheated as-synthesized samples. Figure 6S shows the set of Raman spectra for the series in samples. As in the IR spectra, the Raman bands are better defined after annealing even at low temperature. As can be seen all the characteristic bands associated with different Raman active modes in monoclinic zirconia are present, along with new bands appeared at around 285, 405, 705 and 990  $\text{cm}^{-1}$ , which have been attributed to V=O bonds [27].

The nanostructure of the set of samples was examined by both SEM and TEM. Figure 7 (parts a to c) displays SEM micrographs of samples with compositions  $\text{V}_{0.02}\text{Zr}_{0.98}\text{O}_2$ ,  $\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2$  and  $\text{V}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ , respectively. As can be seen discrete, well-shaped particles sized in the range 25-70 nm are formed, being the size dependent on the starting nominal composition of samples. The higher nominal dopant amount the larger size of monoclinic V-  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals. TEM micrographs of the same samples shown in Figure 8 (parts a to c) confirm the above statement arisen from SEM. Also the particle size distribution for the samples is shown as insets in each one of the TEM micrographs. It is to note that for the whole range of compositions the annealed nanocrystals are sized below 100 nm and displaying a relatively narrow size distribution, being 25, 50 and 70 nm the averaged size for samples  $\text{V}_{0.02}\text{Zr}_{0.98}\text{O}_2$ ,  $\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2$  and  $\text{V}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ , respectively. Moreover, a number of very small particles sized in the range 3-4 nm can be seen in TEM images Nevertheless, the investigation of the nature of those so small particles is out of the scope of this paper, we think that they are the primary nanoparticles formed at the beginning of the hydrothermal aging which with longer aging attach each other giving rise to morphologically well-defined assembled nanocrystals with the displayed sizes in TEM micrographs, i. e. in the range between 25 and 70 nm. Also, it seems worthwhile to estimate the composition of these samples in order to know if the V/Zr atomic ratios have experienced large variations

with respect to the unheated as-prepared samples. Figure 7S show the EDX/SEM spectra of samples with nominal compositions  $V_{0.02}Zr_{0.98}O_2$ ,  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  and  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  annealed at 700 °C for 1h. It is to note that in the series of spectra showed an increase of the V/Zr intensities ratio with increasing the nominal vanadium load.

Although a mechanism of formation of this monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> pigmenting system was suggested in previous reports [8-10], it seems worthwhile to determine the evolution of lattice parameters in the series of samples prepared by the hydrothermal approach. Table 1 displays lattice parameters and details of the Rietveld refinement of the as-prepared hydrothermally samples with a subsequent annealing at 700 °C for 1h. Also the lattice volume against the nominal vanadium amount of the samples in the series is shown in Figure 8S. As can be seen, an almost linear decreases of lattice volume on increasing the nominal vanadium load up to  $x=0.04$  in the series of samples is displayed. This result is in accordance with the trend previously reported for this pigmenting system prepared by other two techniques, sol-gel and polyol.

Crystallite size variation in the series of samples with different vanadium nominal loads annealed at 700 °C for 1 h is shown in Figure 9 and the corresponding values in Table 1S. As can be seen the crystallite size values can be grouped in two sets dependent on the nominal composition. A slight increase is given throughout the two composition ranges, i. e.  $0 \leq x \leq 0.04$  and  $0.05 \leq x \leq 0.1$ , but a gap is detected between both series, therefore a discontinuity appears between the samples with nominal vanadium load  $x=0.04$  and  $x=0.05$ .

### **3.3. Effect of the annealing temperature on the optical properties and chromatic parameters of monoclinic V-containing ZrO<sub>2</sub> nanocrystals**

UV-Vis diffuse reflectance (DR) spectra of the hydrothermally as-prepared and after annealing at 700 °C for 1 h series of samples are displayed in Figures 10 and 9S, respectively. As can be seen already in the as-prepared samples, i. e. without any annealing, can be distinguished two bands, a first strong one centered at around 400 nm and a second weak, wide band peaked in the range between 600 and 800 nm. That latter band can be more clearly distinguished in the inset of Figure 10. In fact, in the first wide band encompassing the range between 200 and 550 nm can be distinguished two components. Thus, the intense absorption displayed over the range between 200 and 300 nm can be attributed to a charge transfer mechanism, which at least three bands convoluted in the undoped sample [1, 8]. On the other hand, the second component included a strong and wide absorption in the range between 300 and 600 nm. This absorption band has been reported for some V(IV) compounds such as V(OBut)<sub>4</sub> [24]. In contrast, the weak band appearing in the range 600-800 nm can be associated with a d-d transition due to the presence of V(IV). From the DR spectra of the as-prepared samples without any annealing (Figure 10) can be drawn the stabilization of vanadium as V(IV) in the monoclinic zirconia lattice by hydrothermal aging, even in presence of a relatively large amount of the oxidizing nitrate. Figure 9S shows the DR spectra of the same series of samples after annealing at 700 °C for 1 h. The only difference with the spectra of as-prepared samples is wider and better-defined absorption in the range over 300 and 600 nm.

The L\*a\*b\* chromatic coordinates of the series of hydrothermally as-prepared and furtherly annealed at 700 °C for 1 h nano-pigments are shown in Figure 11. It is to note that in the set of studied compositions the measured values of L\* and a\* are relatively similar for samples without and with annealing processing. Moreover, in general the b\* parameter experiences a large increase with raising the nominal vanadium amount up to



the sample with nominal composition  $V_{0.065}Zr_{0.935}O_2$  for the annealed at 700 °C. The chromatic coordinates displayed by both series of samples corresponds to a yellowish colour, depending its intensity on the amount of nominal vanadium load. A photograph of the series of nano-pigments as-prepared and annealed at 700 °C is shown in Figure 10S. As can be seen the as-prepared nano-pigments displayed already brilliant yellow colours and after further annealing at 700 °C for 1 h increase the yellow intensity. A comparison of the chromatic parameters of the V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigments hydrothermally prepared and subsequently annealed at 700 °C and other yellow nano-pigments and conventional (micrometric) pigments in several pigmenting systems show that V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigments obtained by the hydrothermal approach reach similar chromatic coordinate values [10,28,29].

In order to test the stability and determine the chromatic parameters of the prepared nano-pigments in a standard glaze, mixtures of prepared nano-pigments, without and with different thermal annealing up to 1200 °C for 1h, together with the frit were subjected to a thermal cycle with final temperature at 950 °C for 5 min. In general good thermal and chemical stability is found for all the prepared nano-pigments after glazing, giving rise to a yellow colour. Figures 11S and 12S display the colorimetric parameters in the glaze obtained without and with as-prepared and annealed nano-pigment  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  and  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , respectively. It is to be noted that both the L\* and a\* chromatic coordinate values almost do not vary independently on the further thermal annealing of the as-prepared nano-pigment. Anyway, it is to note that with the glaze used to evaluate the chromatic parameters of the hydrothermally prepared nano-pigments were reached b\* chromatic coordinate values comparable to glazed commercial micrometric pigments, after subsequent thermal annealing of the hydrothermally prepared nano-pigment at higher temperatures than 700 °C.

#### **4. Dispersability of V-ZrO<sub>2</sub> solid solution nano-pigments**

In the potential application of the prepared nanocrystals as nano-pigments, it is crucial to get good dispersability and high stability of dispersions. Figure 12 displays the pH dependence of  $\zeta$ -potential of aqueous dispersions of undoped ZrO<sub>2</sub> and doped with nominal composition V<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles after annealing both hydrothermally as-prepared nanocrystalline particles at 700 °C for 1 h. As can be seen both samples display low values of  $\zeta$ -potential over the range of pH 2.5 to 6.5. Nevertheless, the absolute values for the doped sample are slightly higher than for the undoped zirconia in that range of pHs. It is to note that the specific point of charge zero, i. e., the so-called isoelectric point (IEP) is reached for undoped ZrO<sub>2</sub> nanoparticles at around pH 5.5 whereas for doped V<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> at around pH 3. This means a certain dependence of IEP on the doping. Anyway, it is to point out that the doped nanocrystals obtained by the hydrothermal approach have IEP values similar to the ones measured for the same samples prepared by a different synthetic procedure, i. e., a polyol approach [10]. Moreover, the IEP for the undoped zirconia is within the range of pH between 4 and 11, which is in agreement with the range reported by different authors for different zirconia materials [30,31]. Taken into account the general assumption that values of zeta potential above 30 mV (or under -30 mV) provided a good stability and a small degree of particles aggregation in the dispersion, it can be inferred that to get stable dispersions of doped nanocrystals with nominal composition V<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> the pH of the aqueous dispersion should be higher than around 8.

#### **5. Overview of the hydrothermal synthetic approach to monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigments**

The results obtained from the several experimental characterization techniques employed in the different steps of this study of preparation of monoclinic V-containing zirconia nano-pigments indicate that the hydrothermal approach could be a suitable technique to prepare discrete, well-shaped vanadium-zirconia nano-pigments sized in the range 25 to 70 nm. Figure 13 summarizes the steps leading to the final V-ZrO<sub>2</sub> nano-pigments from the starting mixture of reagents dissolved in water. It seems that the process leading to the hydrothermally as-prepared nanocrystals starts by the formation of small primary particles of monoclinic V-doped zirconia nanoparticles with sizes over the range 3-4 nm, which assembled through the hydrothermal aging giving rise to well-defined, disc-like assemblies of nanoparticles sized around 25-70 nm, depending on the nominal composition of the sample. This assemblage of very small particles can be also seen in Figure 4. Interestingly the shape of these assemblages of nanoparticles is more and more defined with increasing the amount of dopant. Moreover, the size of those assemblages increases with the raise of dopants (Figure 4). After annealing at low temperature for short time the loosely assembly of primary nanoparticles transforms into discrete, well-shaped secondary nanocrystals with similar sizes. That fact can be clearly evidenced in the set of TEM and SEM micrographs of samples annealed at as low temperature as 700 °C in Figures 7 and 8. At this temperature the set of primary particles (~4-5 nm) form compact secondary particles sized in the range between 25 and 70 nm. The crystalline habit of those secondary nanocrystals is better defined with increasing the amount of dopant.

It is worthwhile at this point to compare the hydrothermal method of preparation of zirconia-based nano-pigments with other also non-conventional techniques such as the so-called polyol. While the temperature of the chemical processing for both methods are lower than 200 °C, it is to be noted that in the hydrothermal approach the obtained

product is crystalline and, in principle could not need further annealing at higher temperatures whereas the product of the chemical reaction through the polyol technique is amorphous and even the first crystalline product is tetragonal V-containing zirconia nanocrystals that by further annealing transform into the monoclinic form at around 800 °C. It can be, therefore, drawn that the hydrothermal synthetic procedure of V-containing zirconia nano-pigments presents a number of advantages against other techniques such as the polyol technique.

## **5. Conclusions**

Monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  nanocrystals, with x over the range 0 and 0.1, were prepared by the hydrothermal approach, from mixtures of zirconyl nitrate and ammonium metavanadate in aqueous solution. After a two-step hydrothermal aging at 100 and 140 °C well-shaped assemblies of V-containing zirconia nanoparticles sized in the range 25-70nm displaying the monoclinic structure of zirconia were widely developed. Also a very small fraction of tetragonal zirconia was detected as hydrothermal reaction product together to the main monoclinic zirconia, which disappears on annealing the series of prepared samples at 700°C for 1h. The nanostructural characterization of the nanoparticles either hydrothermally as-prepared and after annealing at 700 °C performed by different techniques indicated a small improvement of the crystallinity but the size and shape of the non-aggregated well-shaped nanoparticles remain unchanged with the annealing. The chromatic parameters of the nano-pigments annealed at 700 °C for 1h were comparable to other yellow nano-pigments and conventionally prepared micrometric pigments.

Finally, it can be concluded that together with other no-conventional techniques of synthesis of nanoparticles, the hydrothermal approach is a suitable technique to the preparation of fully developed monoclinic zirconia-based nanocrystals with controlled size and microstructure and since neither multisequential steps nor advanced experimental conditions or equipment is required, it could be easily implemented for the industrial manufacture of zirconia-based nano-pigments and other nano-pigmenting systems.

## References

- [1] Ren F, Ishida S, Takeuchi N. Color and vanadium valency in V-doped ZrO<sub>2</sub>. *J Am Ceram Soc* 1993;76:1825-31.
- [2] Tartaj P, Serna CJ, Soria J, Ocaña M. Origin of color in aerosol-derived vanadium-doped zirconia pigments. *J Mater Res* 1998;13:413-20.
- [3] Fujiyoshi K, Yokoyama H, Ren F, Ishida S. Chemical state of vanadium in tin-based yellow pigment. *J Am Ceram Soc* 1993;76:981-6.
- [4] Badenes JA, Vicent JB, Llusar M, Tena MA, Monrós G. The nature of Pr-ZrSiO<sub>4</sub> yellow ceramic pigment. *J Mater Sci* 2002;37:1413-20.
- [5] Del Nero G, Cappelletti G, Ardizzone S, Fermo P, Gilardoni S. Yellow Pr-zircon pigments. The role of praseodymium and of the mineralizer. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:3603-11.
- [6] Pan Z, Wang Y, Huang H, Ling Z, Dai Y, Ke S. Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceram Int* 2015;41:12515-28.
- [7] Dondi M, Blosi M, Gardini D, Zanelli C. Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview. *Castellón Qualicer* 2012:1-12.
- [8] Alarcón J. Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions pigmenting system from gels. *J Mater Sci* 2001;36:1189-95.
- [9] Torres FJ, Amigó JM, Alarcón J. X-ray powder diffraction study of monoclinic V<sup>4+</sup>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions obtained from gels. *J Solid State Chem* 2003;173:40-4.
- [10] Calatayud JM, Pardo P, Alarcón J. V-containing ZrO<sub>2</sub> inorganic yellow nanopigments. *RSC Adv* 2015;5:58669-78.

- [11] Guiot C, Grandjean S, Lemonnier S, Jolivet JP, Batrail P. Nano single crystals of yttria-stabilized zirconia. *Cryst Growth Des* 2009;9:3548-50.
- [12] Meetei SD, Singh SD. Hydrothermal synthesis and white light emission of cubic  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals. *J Alloys Comp* 2014;587:143-7.
- [13] Taniguchi T, Watanabe T, Matsushita N, Yoshimura M. Hydrothermal synthesis of monodisperse  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  metastable solid solution nanocrystals. *Eur J Inorg Chem* 2009:2054-7.
- [14] Jiao X, Chen D, Xiao L. Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites. *J Crys Growth*, 2003;258:158-62.
- [15] Qin D, Chen H. The influence of alcohol additives on the crystallization of  $\text{ZrO}_2$  under hydrothermal conditions. *J Mater Sci* 2006;41:7059-63.
- [16] Arantes TM, Mambrini GP, Stroppa DG, Leite ER, Longo E, Ramirez AJ, Camargo ER. Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process. *J Nanopart Res* 2010;12:3105-10.
- [17] Wang Z, Lu Y, Yuan S, Shi L, Zhao Y, Zhang M, Deng W. Hydrothermal synthesis and humidity sensing properties of size-controlled zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ) nanorods. *J Colloid Interface Sci* 2013;396:9-15.
- [18] Wang SF, Gu F, Lü MK, Yang ZS, Zhou GJ, Zhang HP, Zhou YY, Wang SM. Structure evolution and photoluminescence properties of  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals. *Opt Mater* 2006;28:1222-6.
- [19] Vlčková B, Strauch B, Horák M. Measurement and interpretation of infrared and raman spectra of vanadyl acetylacetonate. *Collect Czech Chem Commun* 1987;52:686-95.

- [20] Gazzoli D, Mattei G, Valigi M. Raman and X-ray investigations of the incorporation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in the  $\text{ZrO}_2$  structure. *J Raman Spectrosc* 2007;38:824-31.
- [21] Lopez EF, Escribano VS, Panizza M, Carnasciali MM, Busca G. Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders. *J Mater Chem* 2001;11:1891-7.
- [22] Kim BK, Hamaguchi HO. Mode Assignments of the Raman Spectrum of Monoclinic Zirconia by Isotopic Exchange Technique. *Phys Stat Sol (b)* 1997;203:557-63.
- [23] Hemamala ULC, El-Ghoussein F, Muthu DVS, Andersen AMK, Carlson S, Ouyang L, Kruger M.B. High-pressure Raman and infrared study of  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *Solid State Commun* 2007;141:680-4.
- [24] Sakuntala T, Arora AK, Sivasubramanian V, Rao R, Kalavathi S, Deb SK. Pressure-induced amorphization and decomposition in  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ : A Raman spectroscopy study. *Phys Rev B* 2007;75:174119.
- [25] Gazzoli D, Mattei G, Valigi M. Raman and X-ray investigates of the incorporation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in the  $\text{ZrO}_2$  structure. *J Raman Spectrosc* 2007;38:824-31.
- [26] Hemberger Y, Wichtner N, Berthold C, Nickel KG. Quantification of yttria stabilized zirconia by Raman spectroscopy. *Int J Appl Ceram Technol*. 2016;13:116-24.
- [27] Muya JT, Kajimini IK, Kasende OE. Raman spectrum of vanadium-zirconia yellow pigment. *Spectrosc Lett* 2014;47:107-13.
- [28] Dziubak C. Colour modifiers of zirconium-vanadium pigments on a  $\text{ZrO}_2$  basis. *Mater Sci-Pol* 2012;30(4):398-405.
- [29] Dondi M, Matteucci F, Zama I, Cruciani G. High-performance yellow ceramic pigments  $\text{Zr}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-y}\text{V}_y\text{M}_y)\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Y}$ ): Crystal structure, colouring mechanism and technological properties. *Mater Res Bull* 2007;42:64-76.



[30] Jia Y, Duran C, Hotta Y, Sato K, Watari K. Macroporous ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared from colloidally stable nanoparticles building blocks and organic templates. *J Colloid Interface Sci* 2005;291:292-295.

[31] Renger C, Kuschel P, Kristoffersson A, Clauss B, Oppermann W, Sigmund W. Colloid probe investigation of the stabilization mechanism in aqueous 1,2-propanediol nano-zirconia dispersions. *Phys Chem Chem Phys* 2004;6:1467-1474.

## **Acknowledgements**

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through project CONSOLIDER INGENIO 2010 CSD2010-00065 is acknowledged.

Technical support from the Servei Central de Suport a l'Investigació Experimental (SCSIE) of the University of Valencia in the application of TEM and XRD techniques is also acknowledged.

## Figure captions

Figure 1. XRD patterns of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

Figure 2. IR spectra of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. ◆ are bands corresponding to monoclinic zirconia and ● is V=O bond.

Figure 3. Raman spectra of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. ◆ is monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$ , ★ is tetragonal  $V_xZr_{1-x}O_2$  and ■ is  $ZrV_2O_7$ .

Figure 4. TEM micrographs of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. a)  $x=0$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

Figure 5. Shift of 28.08 and 31.56, and 50.24  $2\theta^\circ$  diffraction peaks, respectively, at low and high angle ( $2\theta^\circ$ ) along the series of as-prepared precipitates.

Figure 6. XRD patterns of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1h. ◆ is monoclinic zirconia and ■ is  $ZrV_2O_7$ .

Figure 7. SEM micrographs of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1h: a)  $x=0.02$ ; b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

Figure 8. TEM micrographs of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1h: a)  $x=0.02$ ; b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

Figure 9. Crystallite size of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h against the nominal vanadium load.

Figure 10. UV-Vis diffuse reflectance spectra of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates.

Figure 11. Chromatic coordinates of monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals: a) as-prepared precipitates, and b) after annealing at 700 °C for 1 h.

Figure 12.  $\zeta$ -potential variation of ZrO<sub>2</sub> and V<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.95</sub>O<sub>2</sub> precipitates after annealing at 700 °C for 1 h in water.

Figure 13. Schematic representation of the steps leading to monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles from dissolved mixtures of reagents hydrothermally aged.

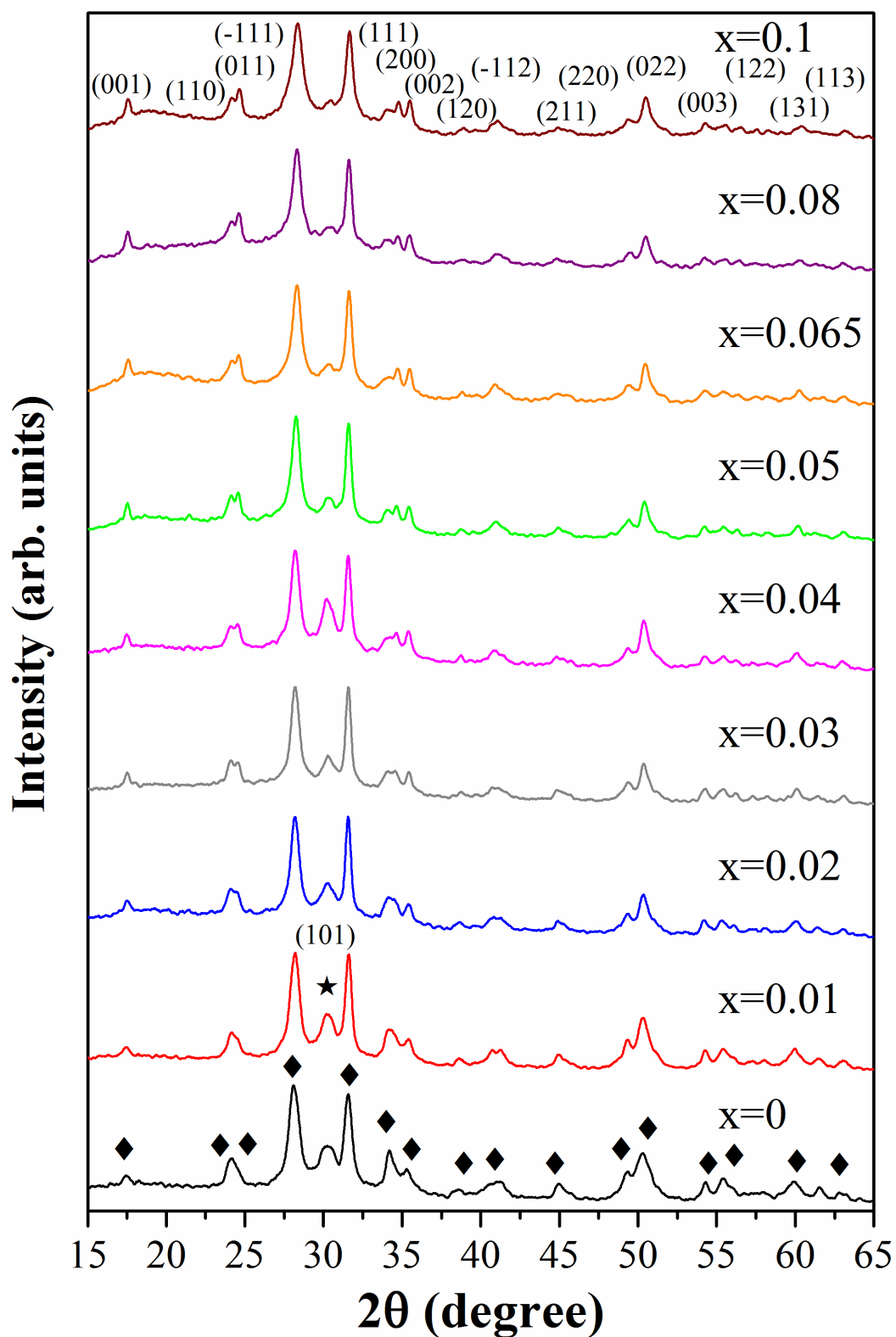


Figure 1. XRD patterns of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

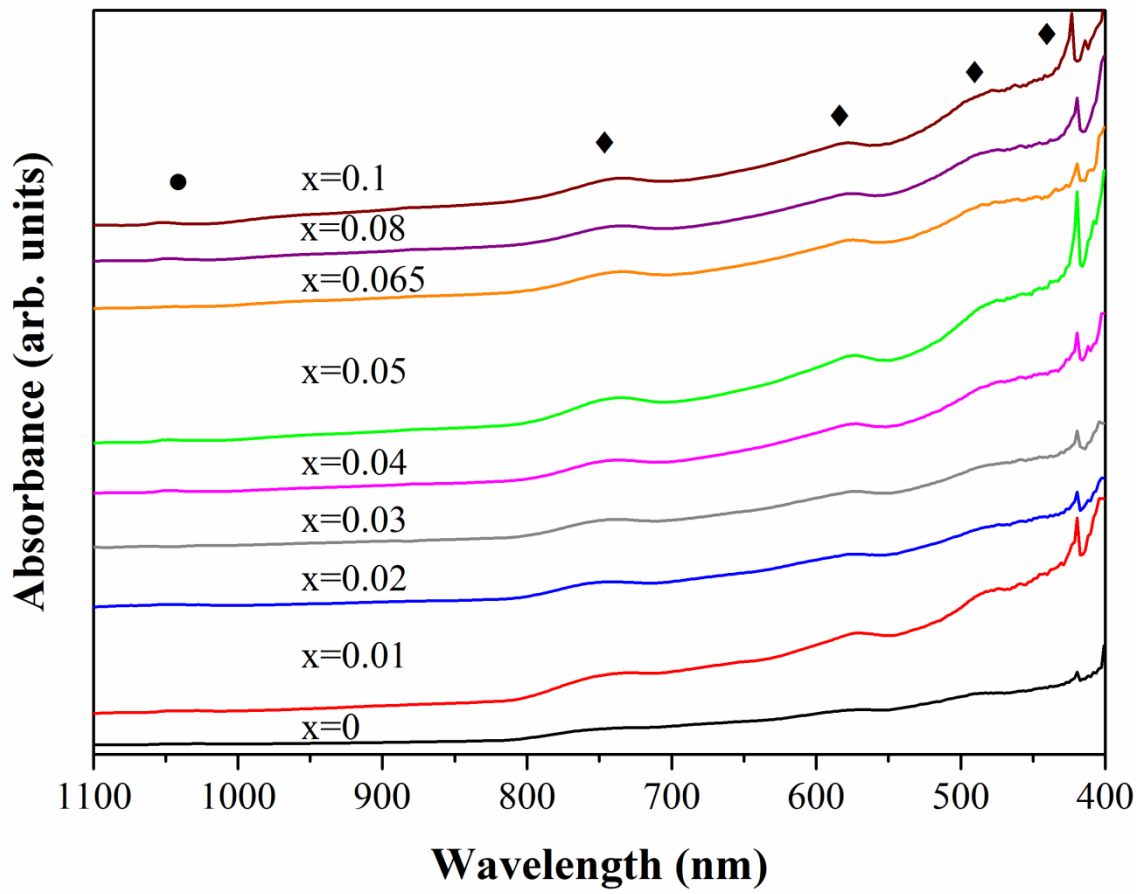


Figure 2. IR spectra of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. ◆ are bands corresponding to monoclinic zirconia and ● is V=O bond.

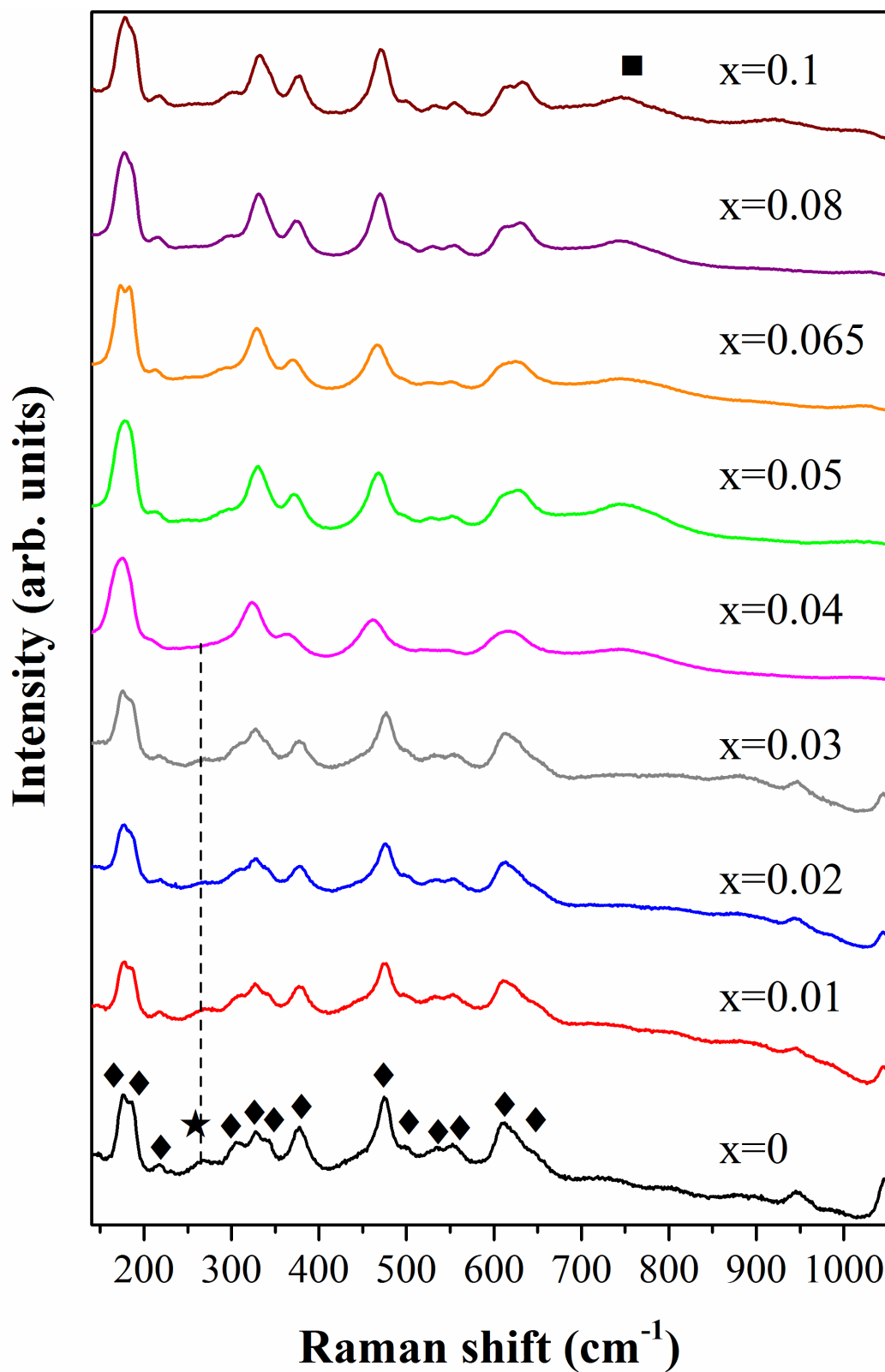


Figure 3. Raman spectra of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates.  $\blacklozenge$  is monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$ ,  $\star$  is tetragonal  $V_xZr_{1-x}O_2$  and  $\blacksquare$  is  $ZrV_2O_7$ .

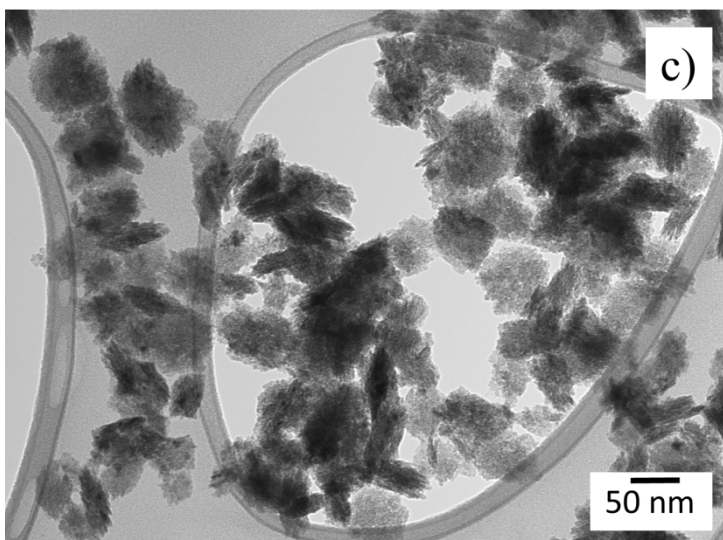
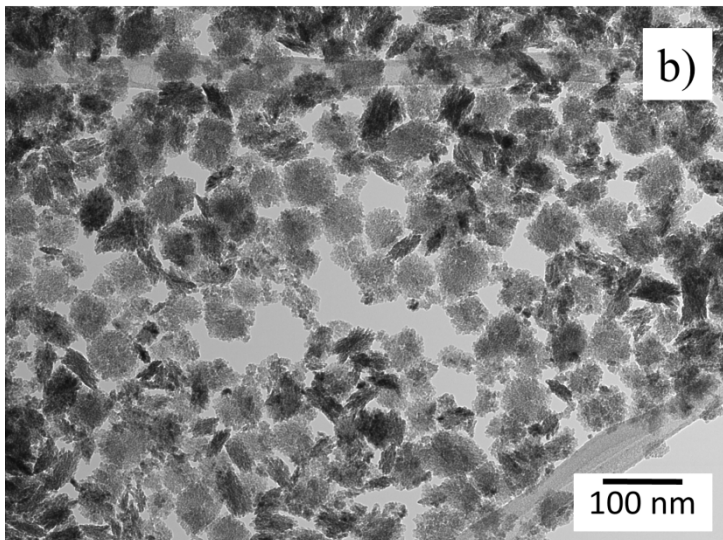
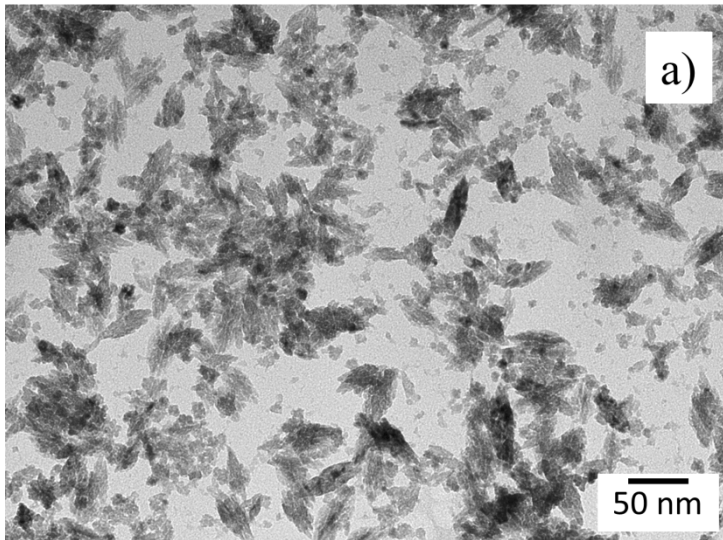


Figure 4. TEM micrographs of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates. a)  $x=0$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .



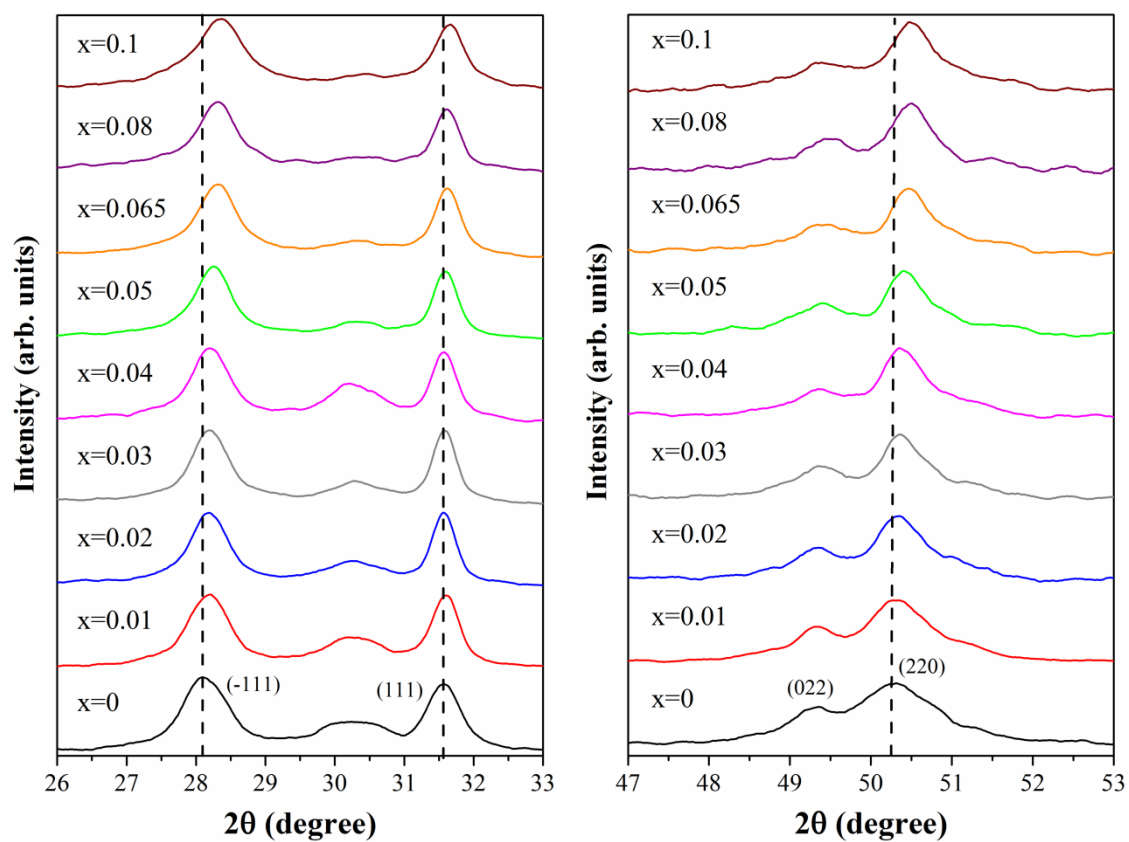


Figure 5. Shift of 28.08 and 31.56, and 50.24  $2\theta^\circ$  diffraction peaks, respectively, at low and high angle ( $2\theta^\circ$ ) along the series of as-prepared precipitates.

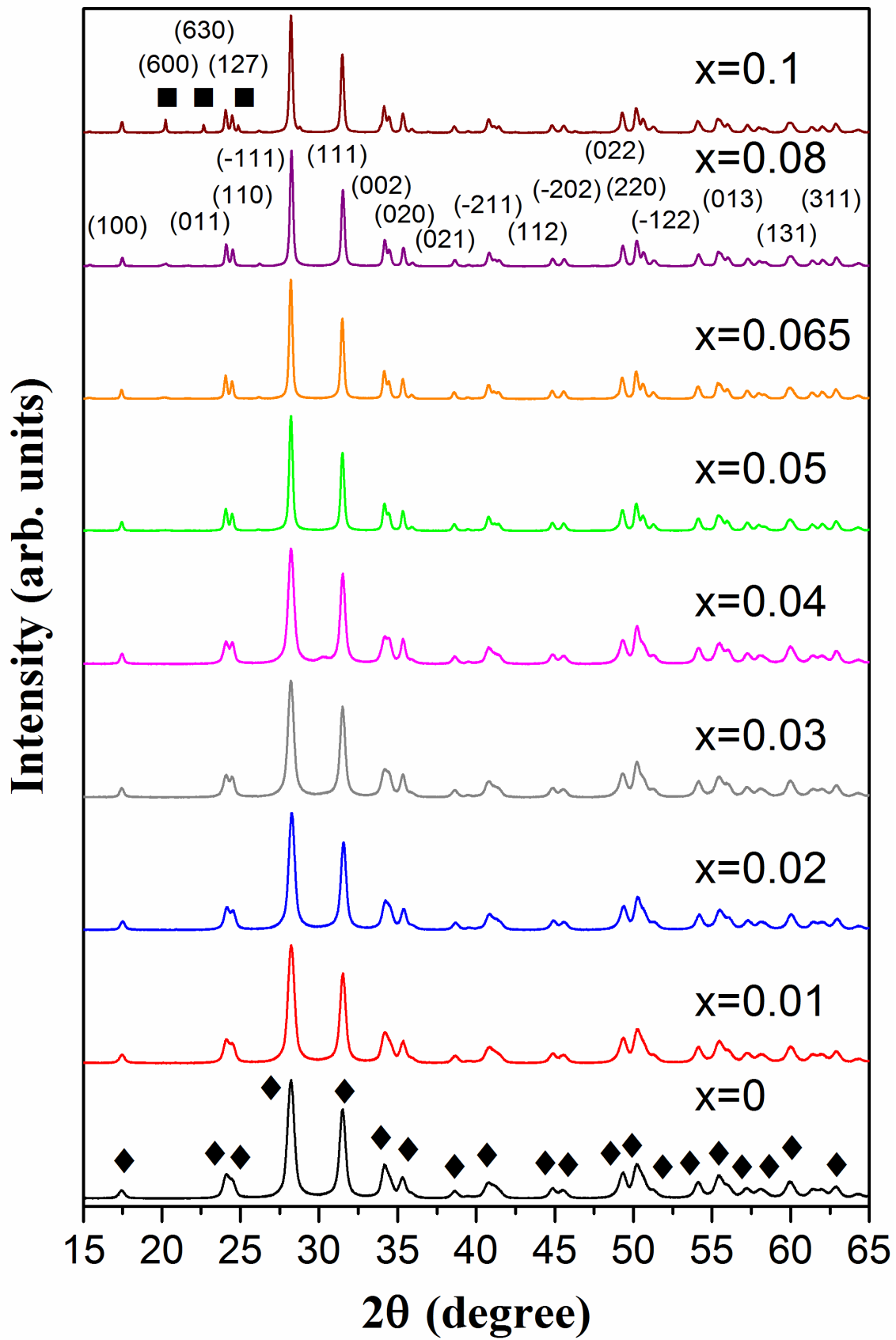


Figure 6. XRD patterns of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1h.  $\blacklozenge$  is monoclinic zirconia and  $\blacksquare$  is  $ZrV_2O_7$ .

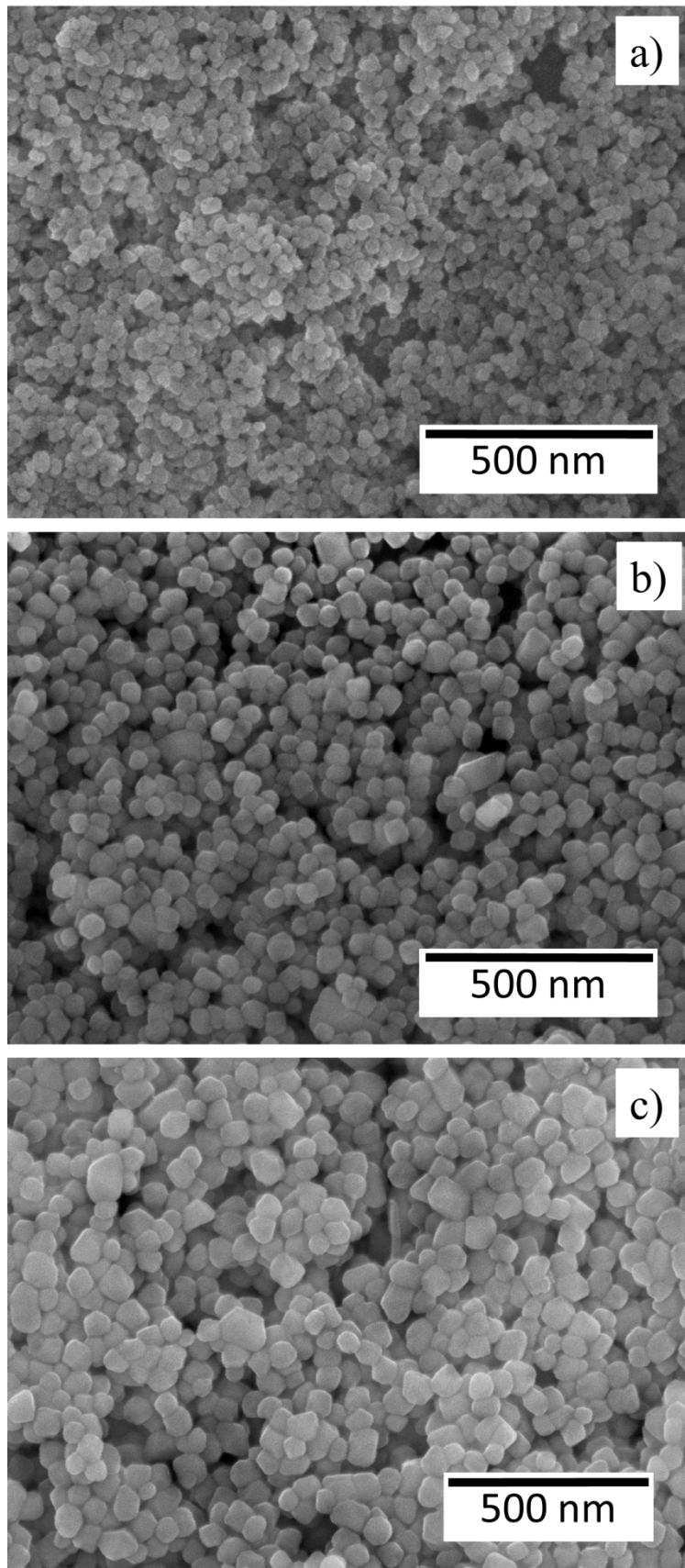


Figure 7. SEM micrographs of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1h: a)  $x=0.02$ ; b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

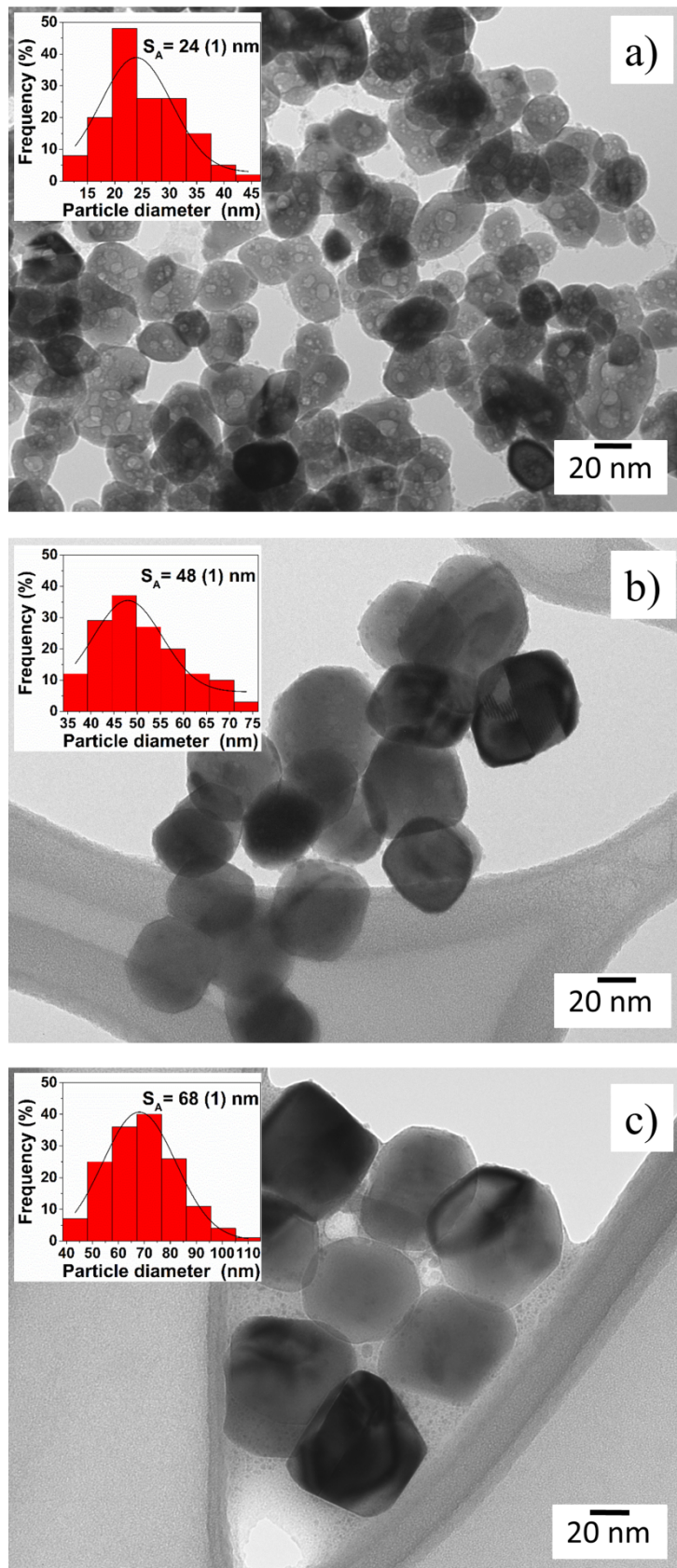


Figure 8. TEM micrographs of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1h: a)  $x=0.02$ ; b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

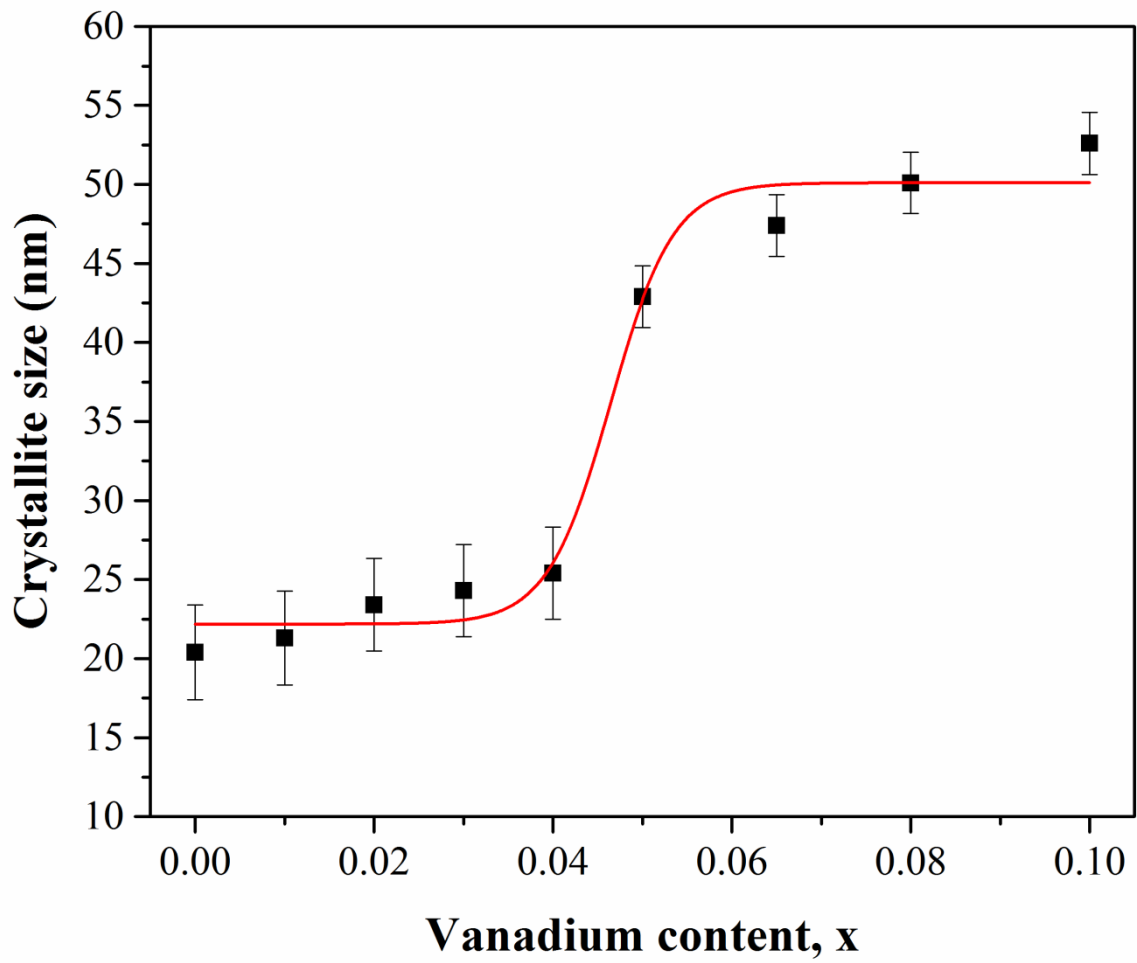


Figure 9. Crystallite size of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h against the nominal vanadium load.

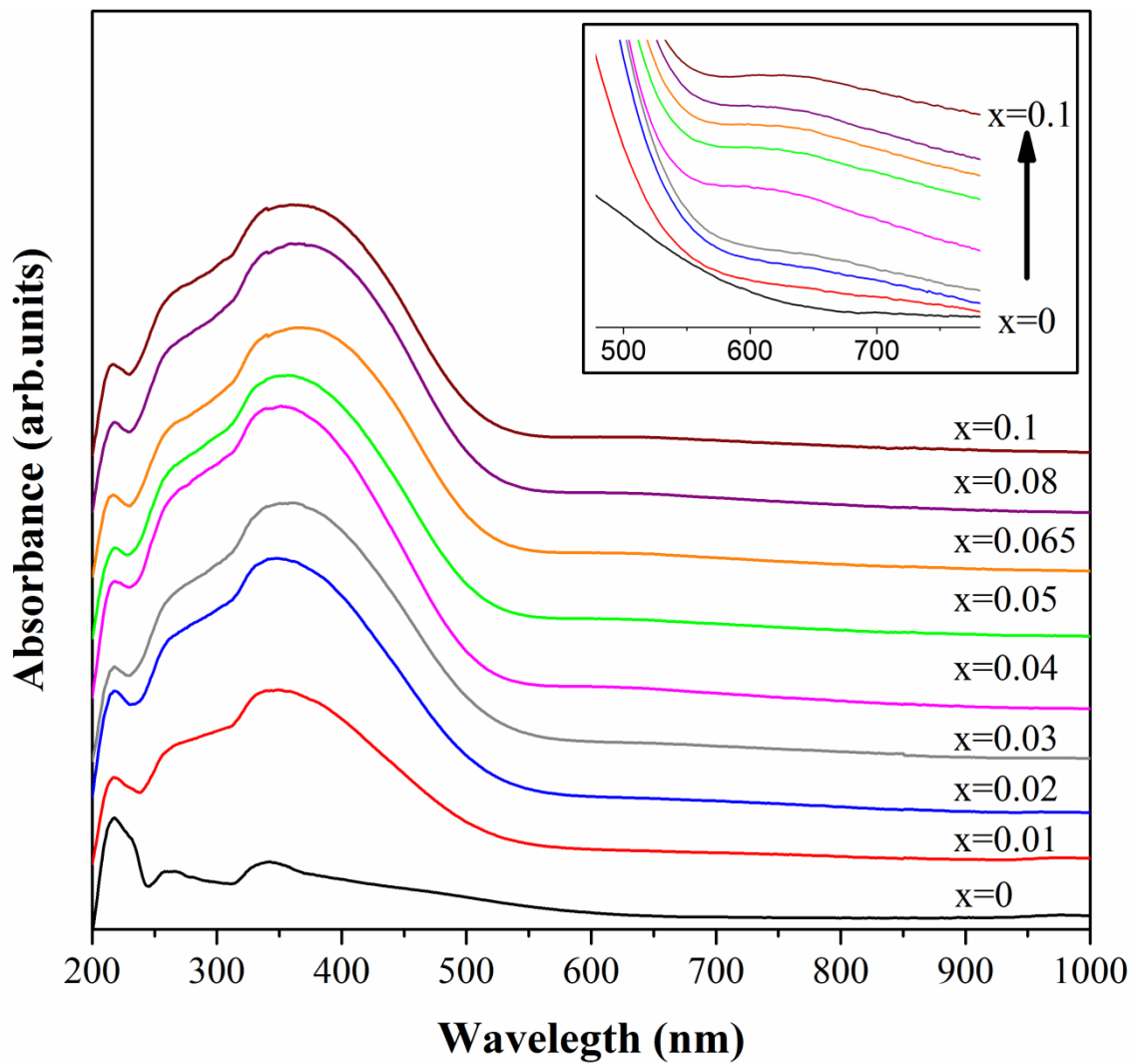


Figure 10. UV-Vis diffuse reflectance spectra of as-prepared  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates.

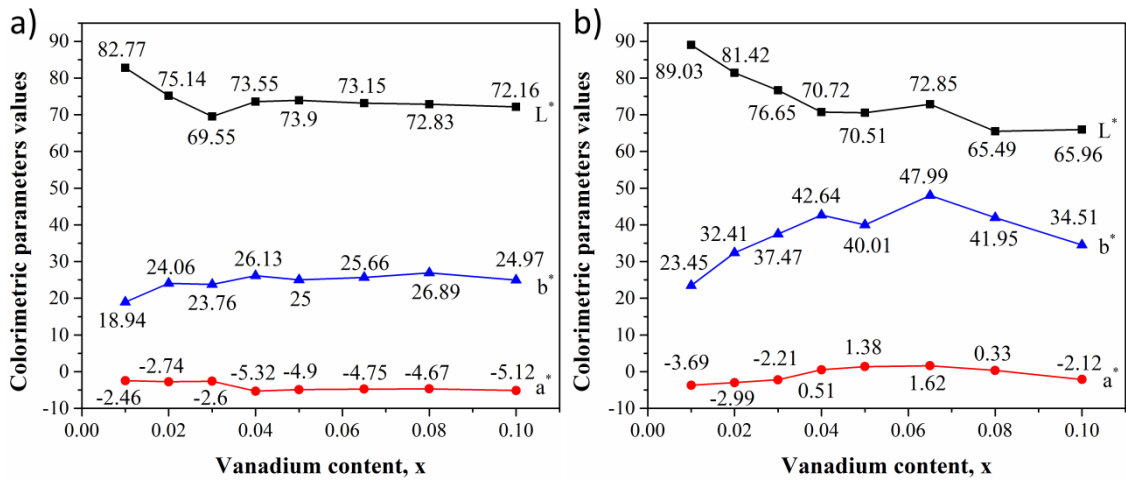


Figure 11. Chromatic coordinates of monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals: a) as-prepared precipitates and b) after annealing at 700 °C for 1 h.

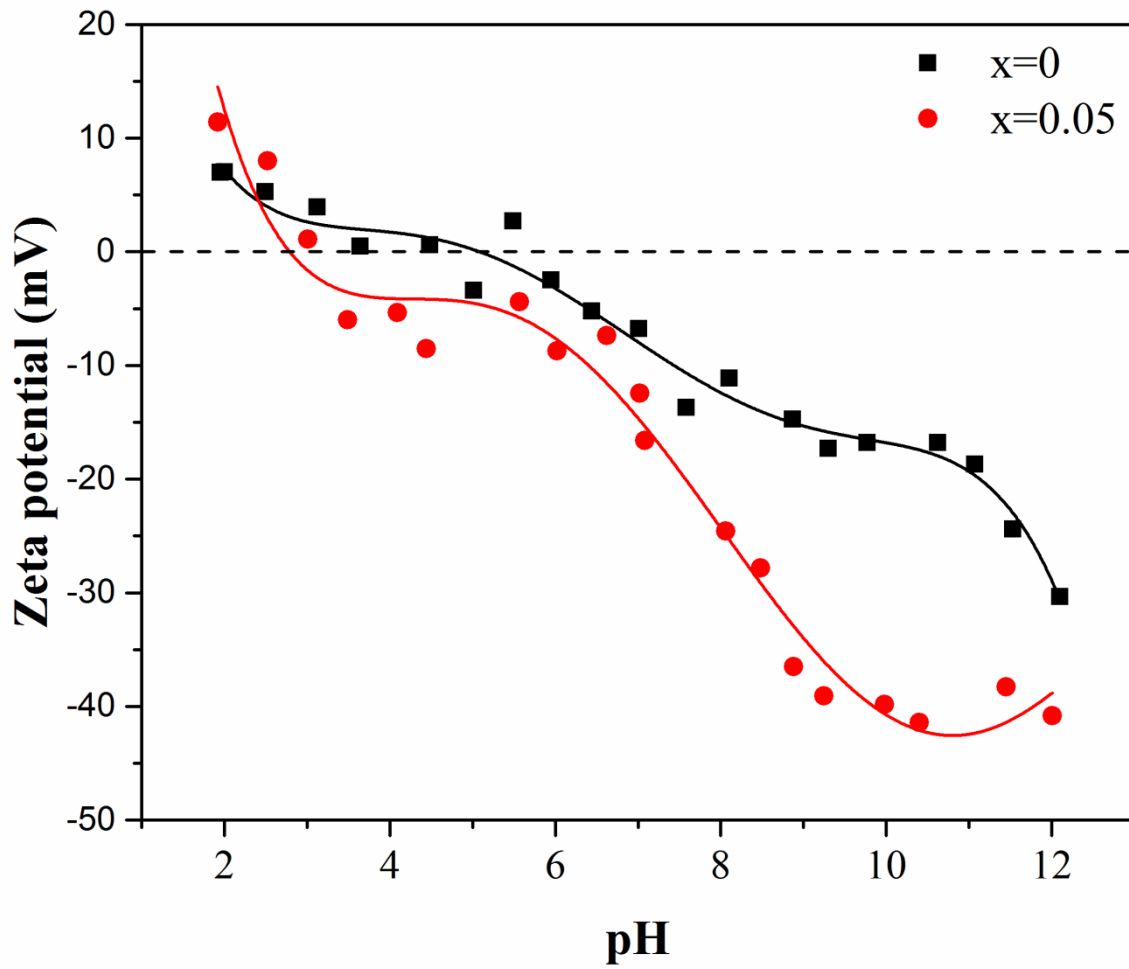


Figure 12.  $\zeta$ -potential variation of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2$  precipitates after annealing at 700 °C for 1 h in water.



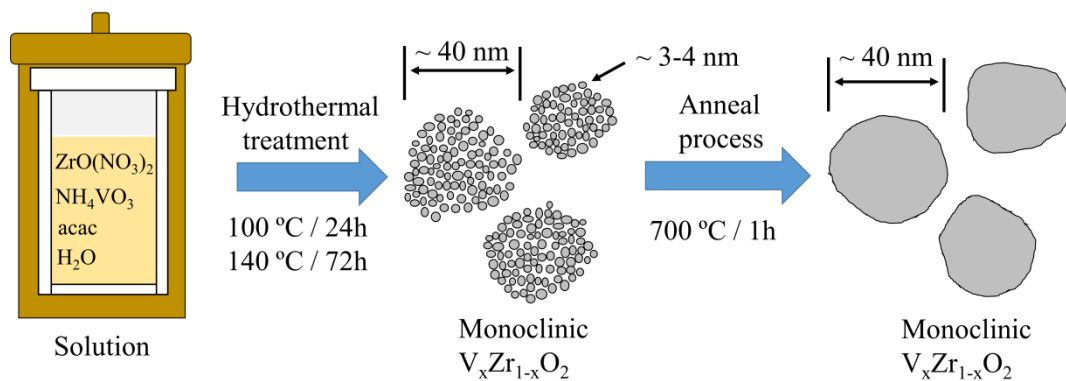


Figure 13. Schematic representation of the steps leading to monoclinic V-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles from dissolved mixtures of reagents hydrothermally aged.

Table 1. Crystallographic data and details of the Rietveld refinement of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  nano-pigments hydrothermally prepared with subsequent annealing at 700 °C for 1 h.

<b>Sample</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>R<sub>exp</sub></b>	<b>WRp</b>	<b>GoF</b>
x=0	5.1482 (1)	5.2015 (1)	5.3196 (1)	99.221 (1)	140.610 (5)	3.77	6.44	2.93
x=0.01	5.1463 (1)	5.1998 (1)	5.3203 (1)	99.211 (1)	140.533 (5)	3.81	6.59	3.00
x=0.02	5.1451 (1)	5.2009 (1)	5.3184 (1)	99.229 (1)	140.473 (5)	3.95	7.25	3.38
x=0.03	5.1442 (1)	5.2008 (2)	5.3180 (2)	99.221 (2)	140.438 (8)	3.84	7.7	4.02
x=0.04	5.1433 (2)	5.2013 (2)	5.3177 (2)	99.206 (2)	140.428 (9)	3.89	6.69	2.96
x=0.05	5.1432 (1)	5.2053 (1)	5.3157 (1)	99.189 (1)	140.483 (5)	3.77	6.56	3.03
x=0.065	5.1432 (1)	5.2049 (1)	5.3162 (1)	99.181 (1)	140.489 (5)	3.85	7.94	4.26
x=0.08	5.1432 (1)	5.2045 (1)	5.3170 (1)	99.173 (1)	140.503 (5)	3.94	9.1	5.33
x=0.1	5.1430 (1)	5.2037 (1)	5.3176 (1)	99.163 (1)	140.498 (5)	3.94	8.67	4.84

# V-containing $ZrO_2$ inorganic yellow nano-pigments prepared by hydrothermal approach

José Miguel Calatayud and Javier Alarcón

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50,  
46100-Burjasot (Valencia), Spain

Figure 1S. EDX/SEM microanalysis of as-obtained  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitates hydrothermally prepared. a)  $x=0.02$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

Figure 2S. XRD patterns of as-obtained  $ZrO_2$  precipitates annealed at different temperatures. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

Figure 3S. XRD patterns of as-obtained nominal  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  precipitates annealed at different temperatures. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

Figure 4S. XRD patterns of as-obtained nominal  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  precipitates annealed at different temperatures. ★ is tetragonal zirconia, ◆ is monoclinic zirconia and ■ is  $ZrV_2O_7$

Figure 5S. IR spectra of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h. ◆ are bands corresponding to monoclinic zirconia and ● is V=O bond.

Figure 6S. Raman spectra of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h. ◆ is monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$ , ● is V=O bond and ■ is  $ZrV_2O_7$ .

Figure 7S. EDX/SEM microanalysis of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h. a)  $x=0.02$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

Figure 8S. Lattice volume of nano-pigments  $V_xZr_{1-x}O_2$ , prepared by hydrothermal aging followed by annealing at 700 °C for 1 h against the nominal vanadium load x.

Figure 9S. UV-Vis diffuse reflectance spectra of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  solid solutions annealed at 700 °C for 1h.

Figure 10S. Photograph of nano-pigments  $V_xZr_{1-x}O_2$  after annealing at 700 °C for 1 h.

Figure 11S. Colorimetric parameters and photograph of glaze without and with as-obtained and annealed nano-pigment  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  : a) without nano-pigment; b) with unheated nano-pigment; c); with nano-pigment furtherly annealed at 700 °C for 1 h; d); with nano-pigment furtherly annealed at 1200 °C for 1 h.

Figure 12S. Colorimetric parameters and photograph of glaze without and with as-obtained and annealed nano-pigment  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  : a) without nano-pigment; b) with unheated nano-pigment; c); with nano-pigment furtherly annealed at 700 °C for 1 h; d); with nano-pigment furtherly annealed at 1200 °C for 1 h.

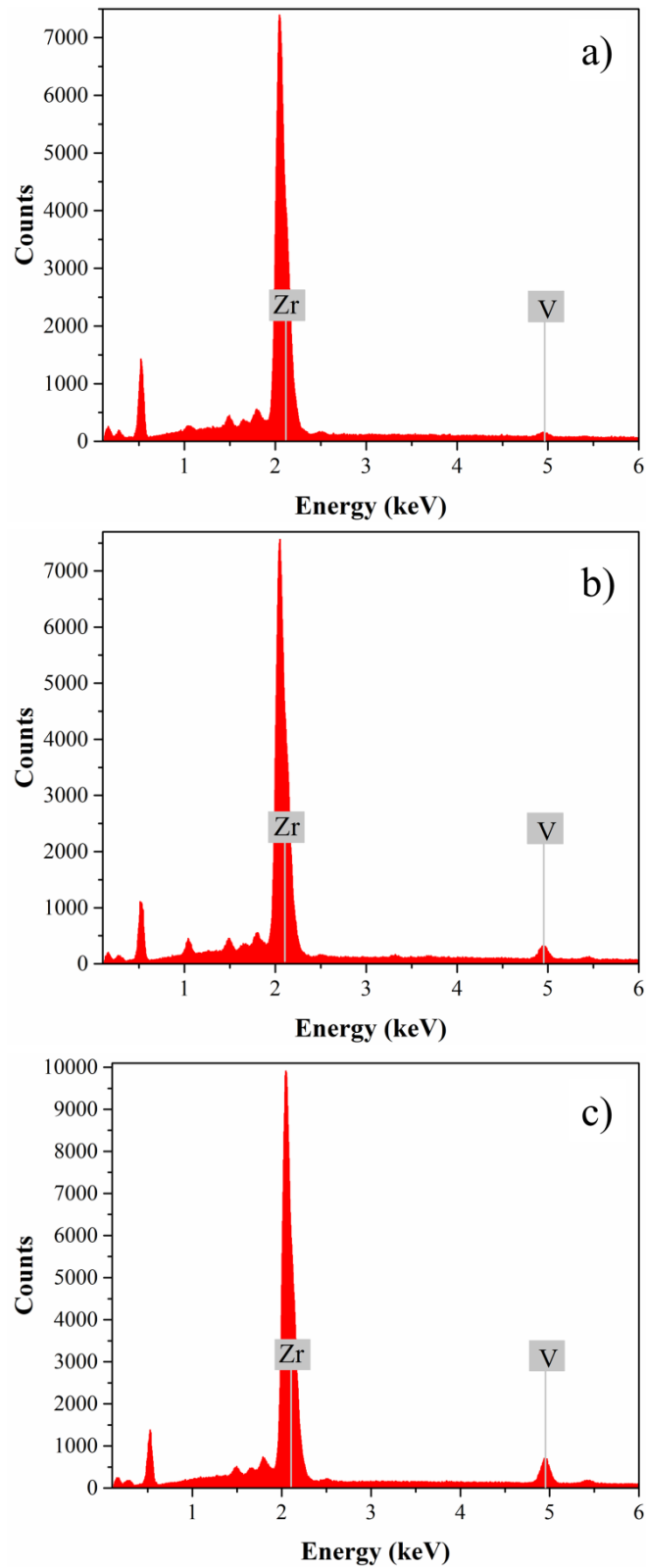


Figure 1S. EDX/SEM microanalysis of as-obtained  $V_xZr_{1-x}O_2$  precipitate hydrothermally prepared. a)  $x=0.02$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

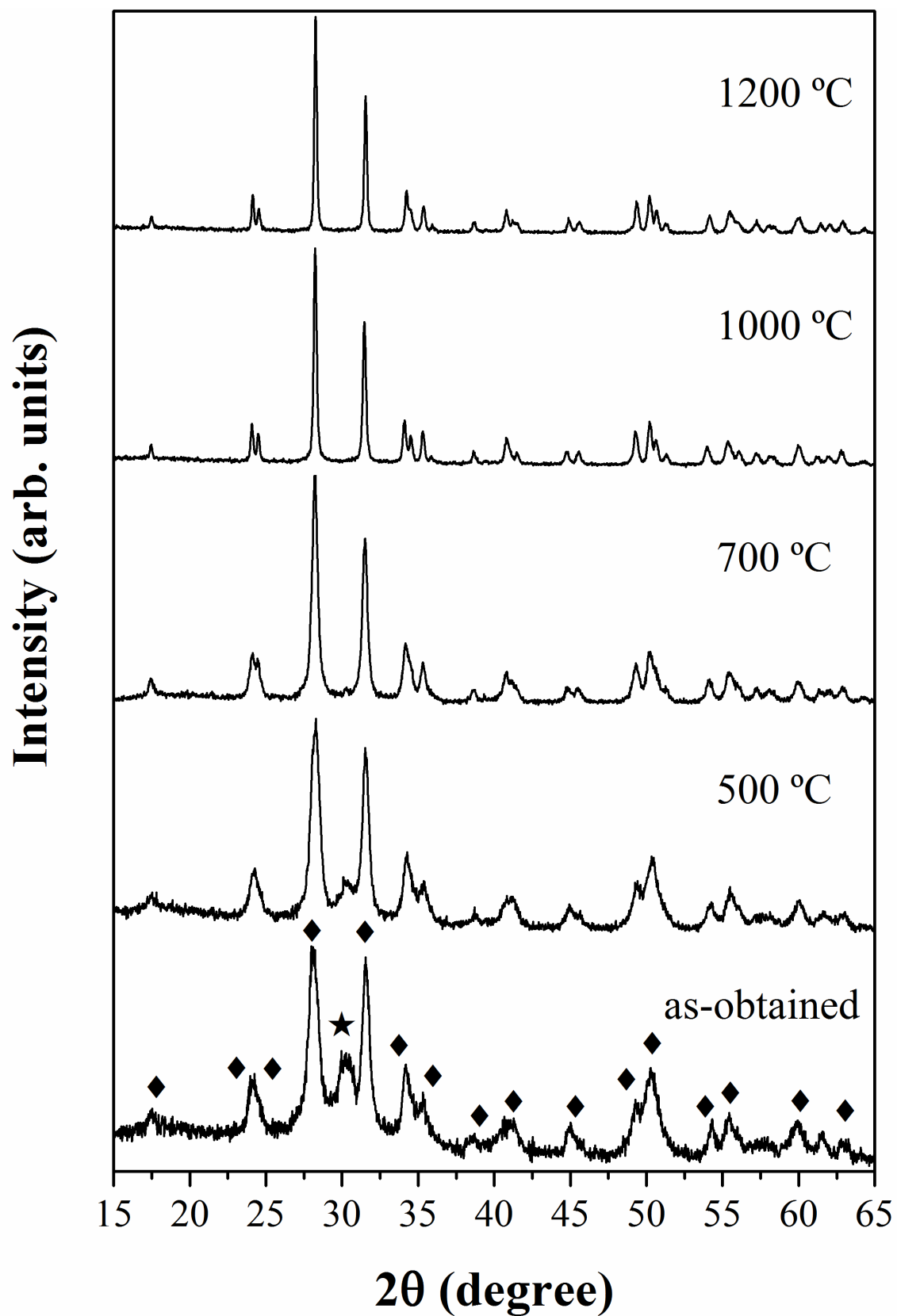


Figure 2S. XRD patterns of as-obtained ZrO<sub>2</sub> precipitates annealed at different temperatures. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

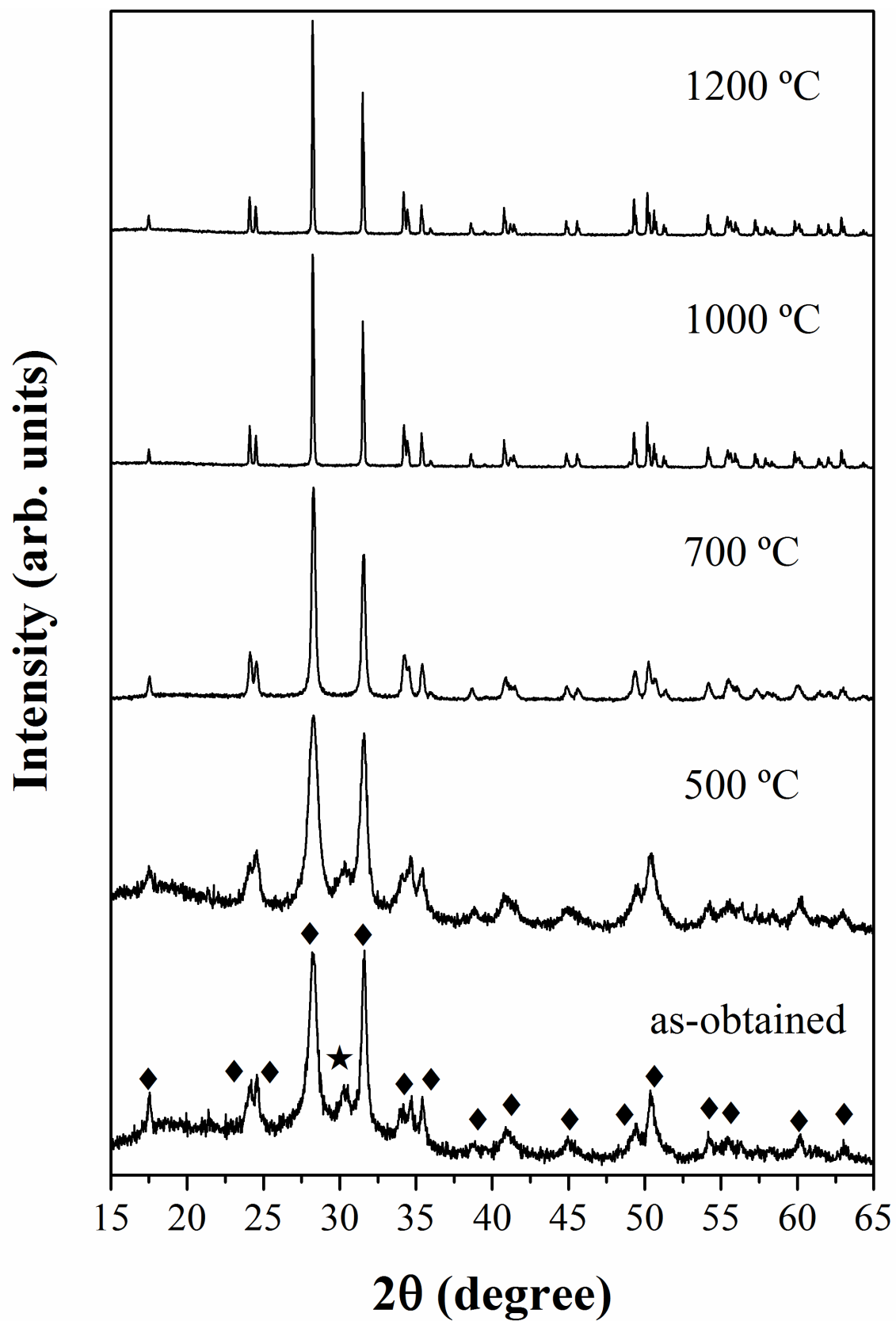


Figure 3S. XRD patterns of as-obtained nominal  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  precipitates annealed at different temperatures. ★ is tetragonal zirconia and ◆ is monoclinic zirconia.

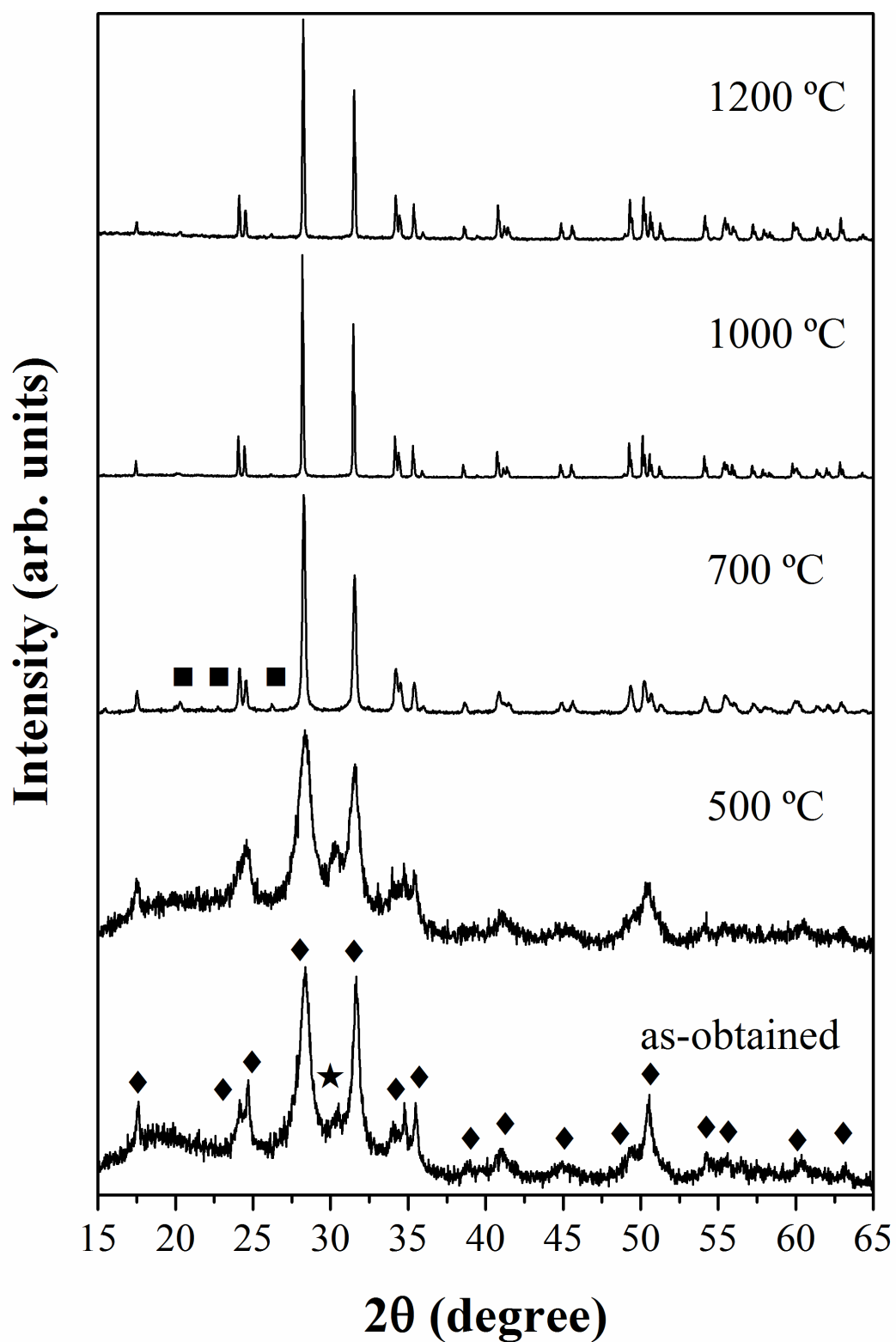


Figure 4S. XRD patterns of as-obtained nominal  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  precipitates annealed at different temperatures. ★ is tetragonal zirconia, ◆ is monoclinic zirconia and ■ is  $ZrV_2O_7$



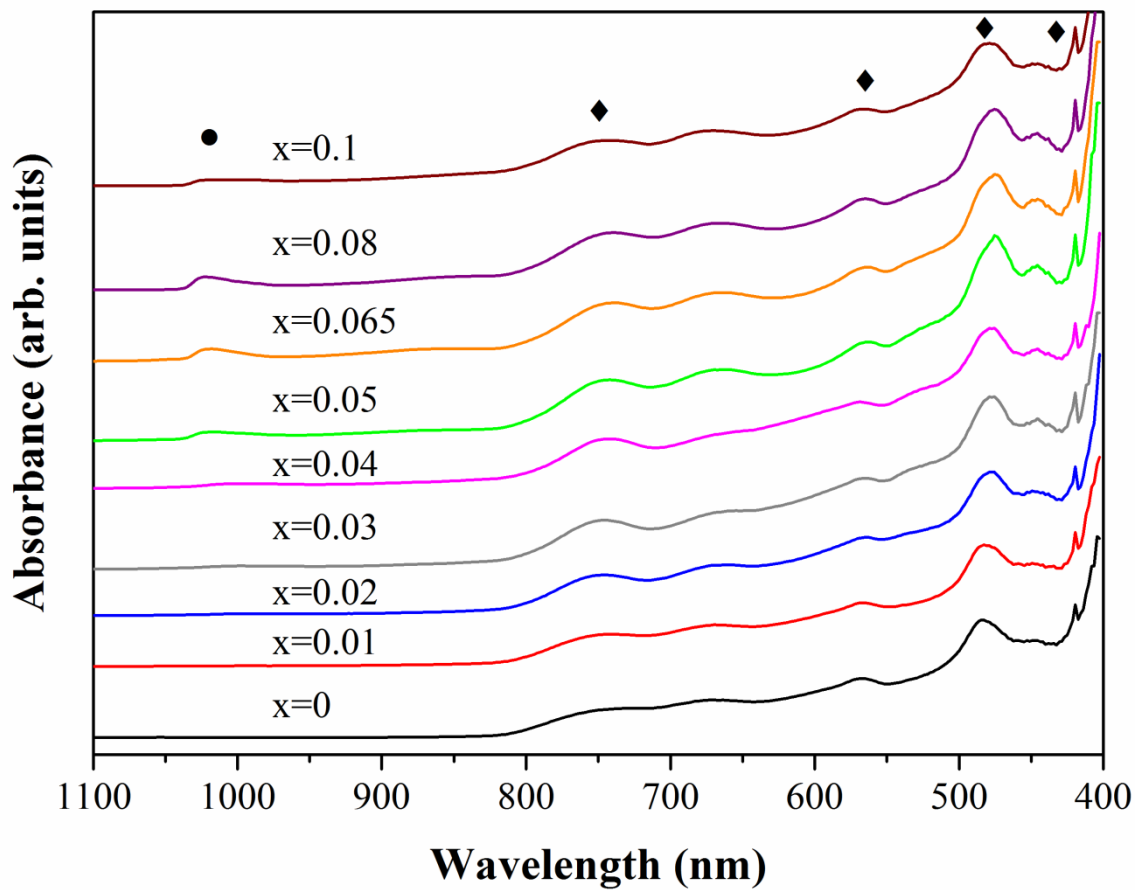


Figure 5S. IR spectra of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h.. ◆ are bands corresponding to monoclinic zirconia and ● is V=O bond.

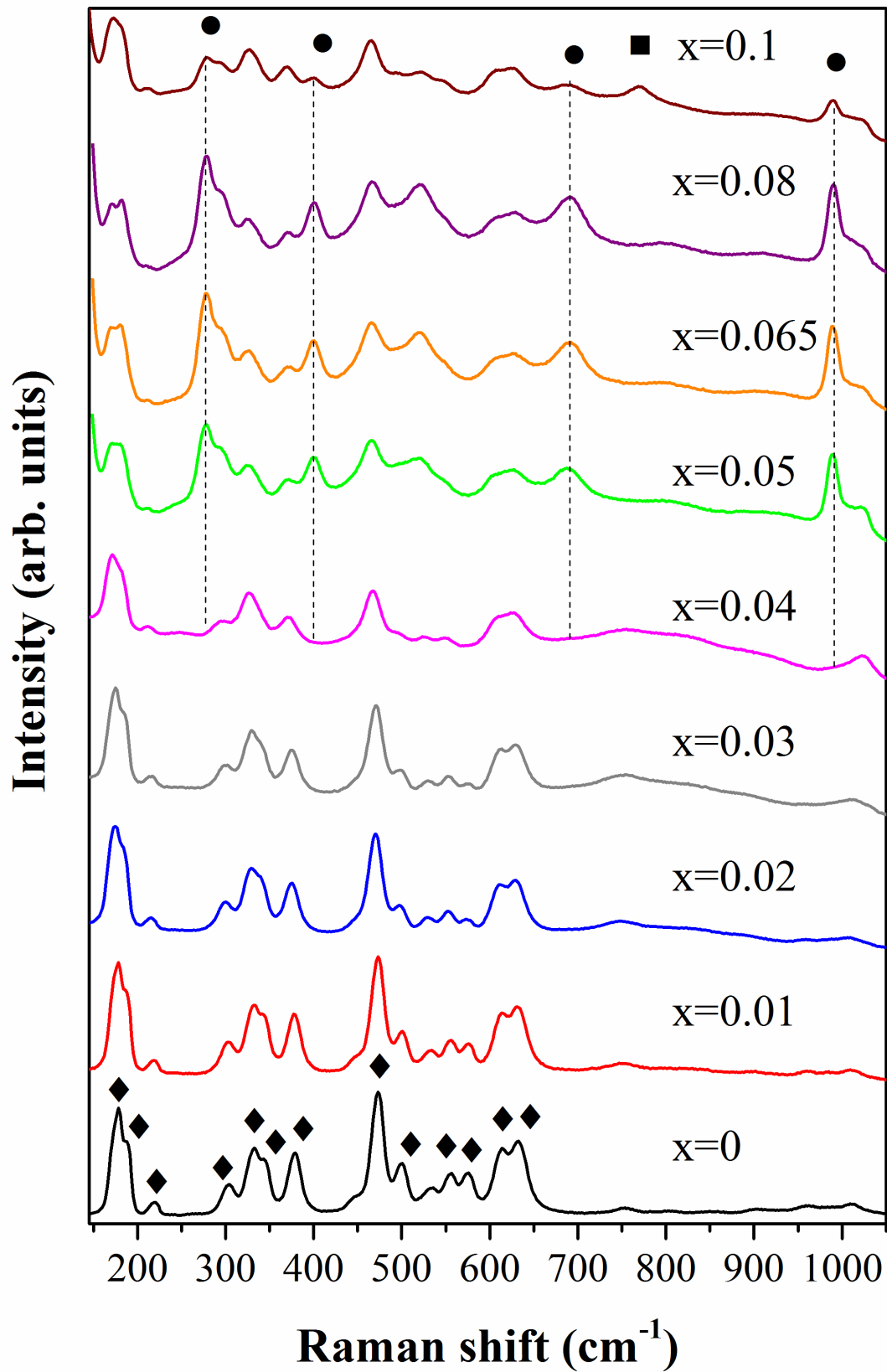


Figure 6S. Raman spectra of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h.  $\blacklozenge$  is monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$ ,  $\bullet$  is V=O bond and  $\blacksquare$  is  $ZrV_2O_7$ .

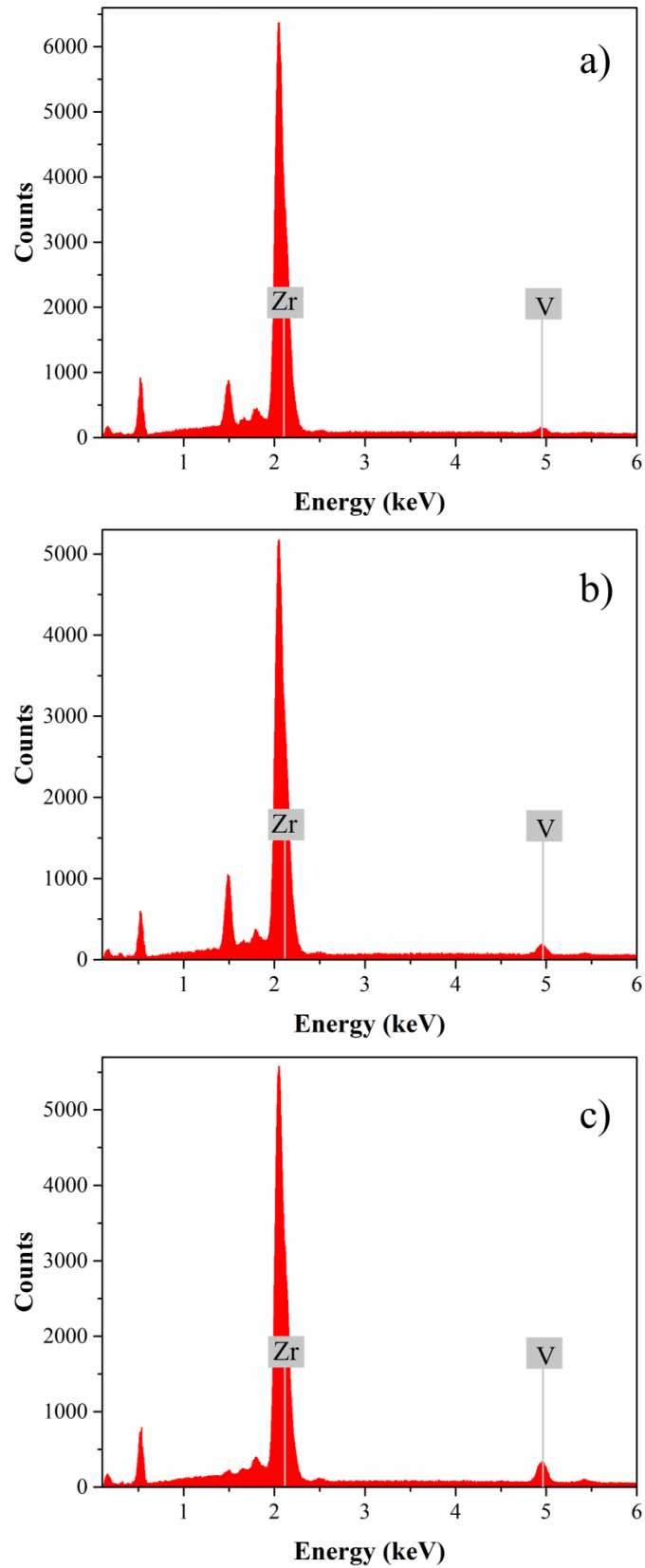


Figure 7S. EDX/SEM microanalysis of precipitates  $V_xZr_{1-x}O_2$  annealed at 700 °C for 1 h. a)  $x=0.02$ , b)  $x=0.05$  and c)  $x=0.1$ .

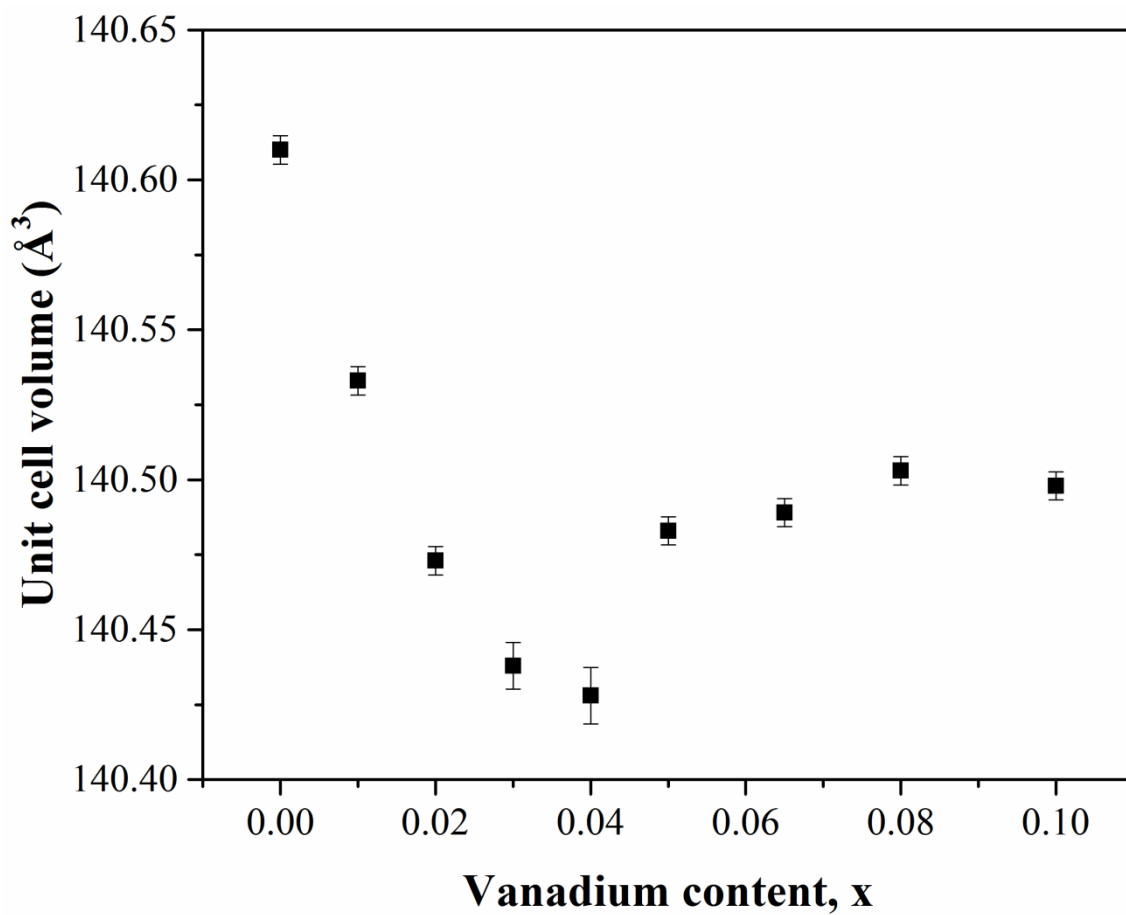


Figure 8S. Lattice volume of nano-pigments  $V_xZr_{1-x}O_2$ , prepared by hydrothermal aging followed by annealing at 700 °C for 1 h against the nominal vanadium load x.

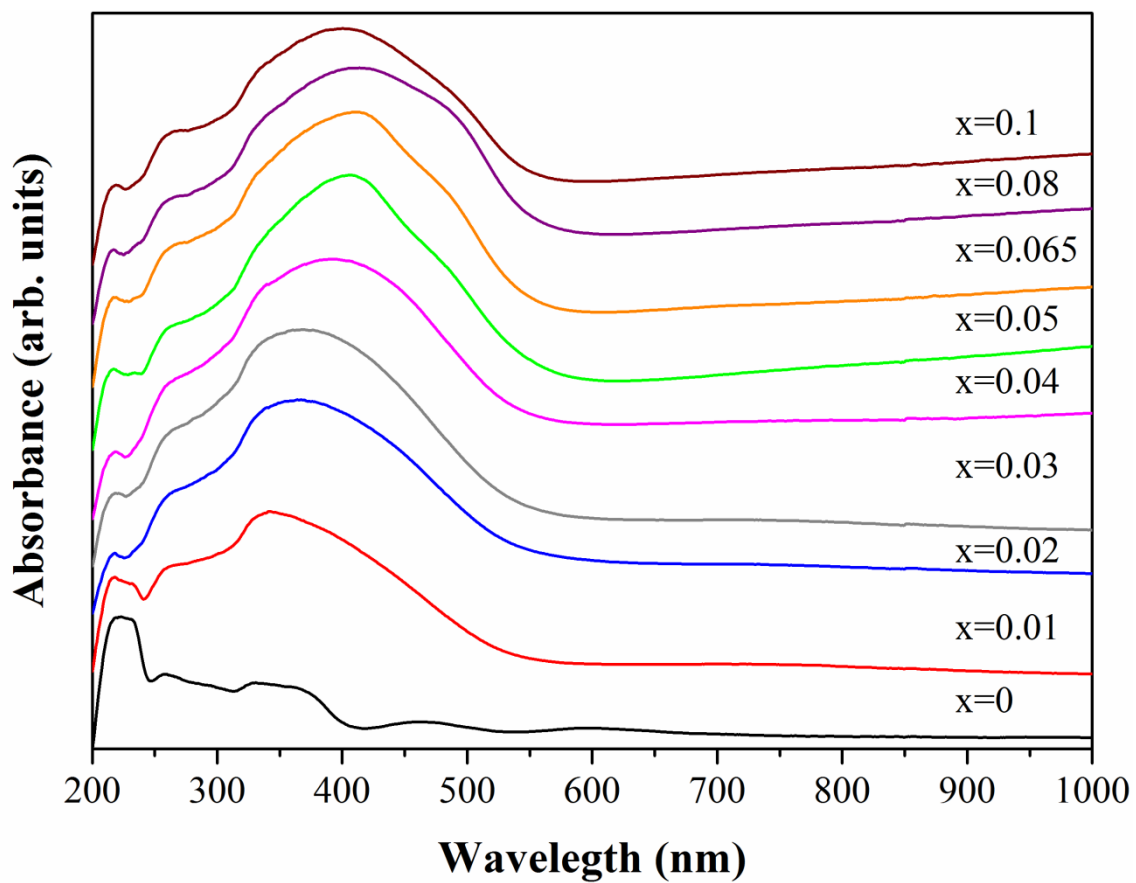


Figure 9S. UV-Vis diffuse reflectance spectra of monoclinic  $V_xZr_{1-x}O_2$  solid solutions annealed at 700 °C for 1h.

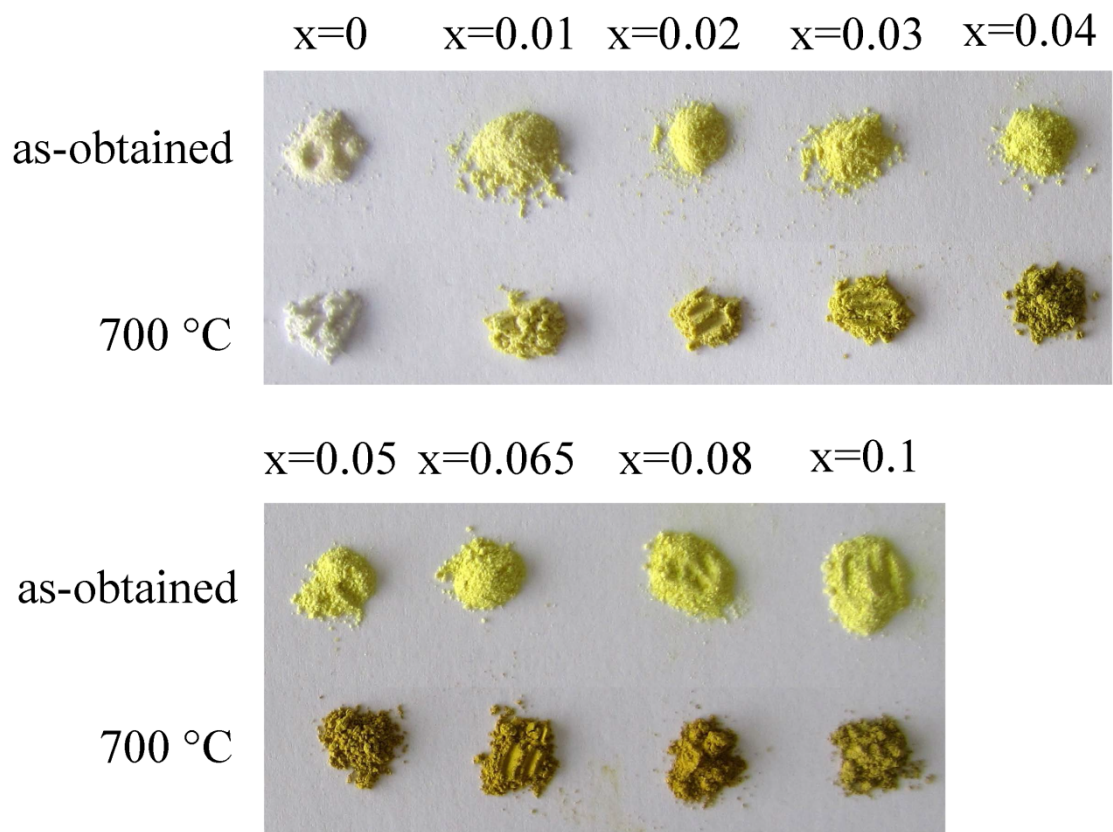


Figure 10S. Photograph of nano-pigments  $V_xZr_{1-x}O_2$  after annealing at 700 °C for 1 h.

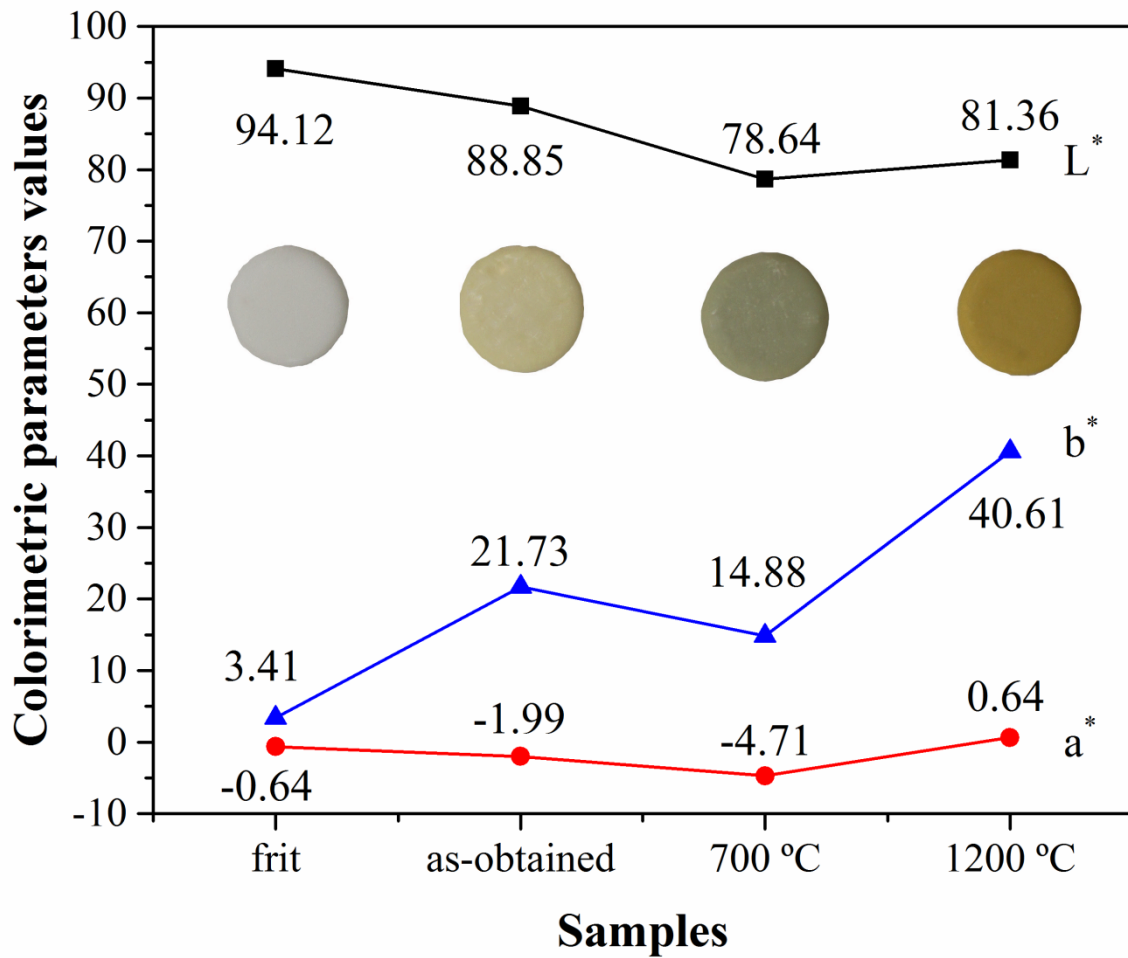


Figure 11S. Colorimetric parameters and photograph of glaze without and with as-obtained and annealed nano-pigment  $V_{0.05}Zr_{0.95}O_2$  : a) without nano-pigment; b) with unheated nano-pigment; c); with nano-pigment furtherly annealed at 700 °C for 1 h; d); with nano-pigment furtherly annealed at 1200 °C for 1 h.

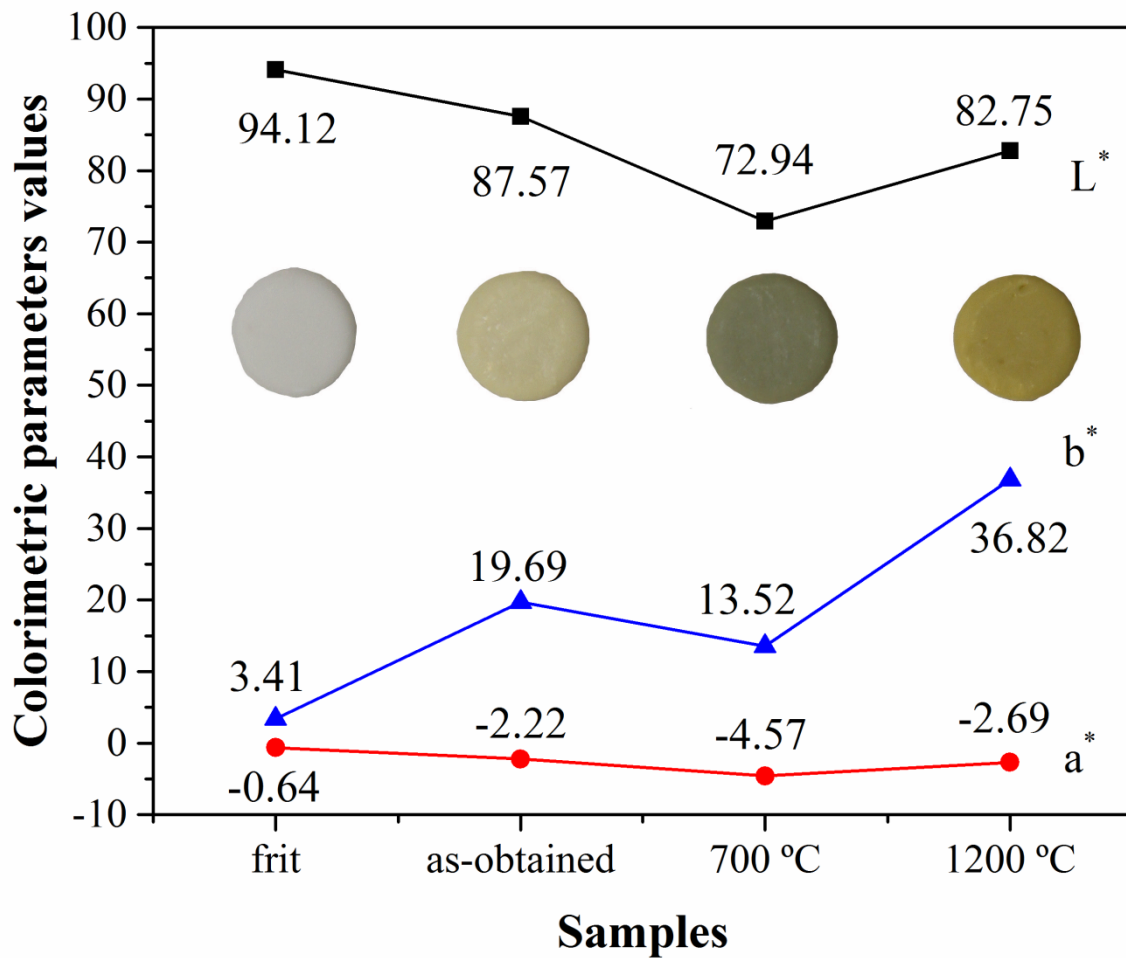


Figure 12S. Colorimetric parameters and photograph of glaze without and with as-obtained and annealed nano-pigment  $V_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  : a) without nano-pigment; b) with unheated nano-pigment; c); with nano-pigment furtherly annealed at 700 °C for 1 h; d); with nano-pigment furtherly annealed at 1200 °C for 1 h.



Table 1S. Crystallite sizes of nano-pigments  $V_x\text{-Zr}_{1-x}\text{O}_2$  obtained from XRD patterns

(Rietveld method)

x	Size (nm)
0	20 (3)
0.01	21 (3)
0.02	23 (3)
0.03	24 (3)
0.04	25 (3)
0.05	43 (2)
0.065	47 (2)
0.08	50 (2)
0.1	53 (2)



**Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> inorganic orange  
nano-pigments prepared by a relative long  
hydrocarbon chain polyol**

Publicado en *Dyes and Pigments*, 2016, 134, 1-8.





# Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> inorganic orange nano-pigments prepared by a relative long hydrocarbon chain polyol



José Miguel Calatayud, Pablo Pardo, Javier Alarcón\*

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100, Burjasot, Valencia, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 April 2016

Received in revised form

19 May 2016

Accepted 21 June 2016

Available online 24 June 2016

### Keywords:

Nano-pigment

Titanium dioxide

Orange

Inkjet

Polyol synthesis

## ABSTRACT

We report the preparation of a series of orange Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> nano-pigments by the polyol via using triethylenglycol (TEG). Poorly crystallized anatase nanopowders with nominal stoichiometric compositions Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub>, with 0 ≤ x ≤ 0.2, were obtained by heating at 180 °C a solution of antimony acetate, chromium acetylacetonate and titanium butoxide in TEG. The transition temperature of the chromium- and antimony-containing anatase nanoparticles into the rutile crystalline form occurred over the range of temperature between 500 and 650 °C, depending on the dopant amount. After annealing at 800 °C for short time the series of samples displaying the rutile structure were analysed by different techniques. Results from energy dispersive X-ray (EDX) analysis and lattice volume of the rutile nanoparticles indicated that the content of dopants increased over the whole range of studied compositions. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images proved the formation of discrete, non-aggregated Cr- and Sb-codoped rutile nano-pigments with sizes below 100 nm after annealing precursors at 800 °C. Zeta (ζ) potential of aqueous dispersions of nano-pigments confirmed the feasibility to be used in the ink-jet printing decoration process. The chromatic coordinates of the series of prepared orange nano-pigments were similar to both the micrometric prepared by conventional techniques and the nanometric synthesized by the so-called CERCOL method. Also the b\* chromatic coordinate values after glazing nano-pigments annealed at different temperatures up to 800 °C were comparable to the ones reported in the literature.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Conventional rutile-based ceramic pigments are widely used in the ceramic industry. In fact, it is one of the crystal categories with a greater number of ceramic pigments in the Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments [1]. This classification scheme collects most of the conventional pigments suitable for use in ceramics. One of the main characteristics of these pigmentation systems, whose in general have been known for decades, is their particle size distribution in the 1–10 μm range. However, nowadays the development of a novel technique of digital decoration by ink-jet printing has changed the requirements for the new ceramic pigments, now referred as ceramic inks. The main requirements of colorants for digital inks are in addition to the ones of conventional pigments, those to fulfill the specific needs of ink-jet printers. Such specific requirements can be achieved by the so-called nano-

pigments, featuring particle size distribution in the range 10–80 nm. These ceramic pigments with particle size in the nanoscale have a massive potential market because when properly prepared and applied exhibit superior effectiveness even in critical abrasive applications [2]. It is to note at this point that chromophore-containing nanoparticles are an emerging industrial application.

A widely used titanium-based ceramic pigment is the Sb- and Cr-codoped rutile, displaying an orange color. However, some authors referred the color as buff [1]. These ceramic pigments have been studied by using different synthetic approaches and techniques of characterization [3–6]. Thus, Matteuci et al. state the evolution of the phase compositions during the calcination process of a mixture of TiO<sub>2</sub> (anatase), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with the nominal stoichiometry Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub> [3]. Moreover, these authors give some structural parameters such as Ti–O distances, and distortion of the octahedral site which directly influence the coloration. In the second part of the aforementioned paper, Dondi et al. elucidate the mechanism responsible of pigment coloration, intending

\* Corresponding author.

E-mail address: [javier.alarcon@uv.es](mailto:javier.alarcon@uv.es) (J. Alarcón).

particularly to highlight the relative influence of the counterion Sb, along with the valence of the chromium cation [4]. Huguenin and Chopin also in  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  samples prepared by solid state reaction in a wide range of compositions,  $0 \leq x \leq 0.2$ , studied the processes occurring during the thermal treatment and their influence on the homogeneity of the final solid solution and the pigment quality [5]. More recently Gargori et al. reported results on the preparation of these pigments by different no-conventional techniques for a sample with composition  $\text{Cr}_{0.015}\text{Sb}_{0.015}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$  and their further appraising as ceramic pigment added to glazed porcelain stoneware and as ceramic inks for screen printing of porcelain stoneware [6]. Also in last years some reports stated the preparation of yellow  $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$  by the so-called CERCOL method [7–9]. In fact these nano-pigments were prepared in an organic medium by means of a modified polyol procedure as suspensions for ink-jet printing. Also new synthetic approaches have been recently reported. Thus, Jovani et al. prepared  $\text{Cr}_{0.015}\text{Sb}_{0.015}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$  by a microemulsion-mediated solvothermal via and tested its potential use for inkjet printing on ceramics [10].

Taking into account both the current basic knowledge on the Cr- and Sb-codoped  $\text{TiO}_2$  ceramic pigmentation system and the actual industrial need of availability of nano-pigments, there are still some issues in the Cr,Sb-codoped  $\text{TiO}_2$  nano-pigments subject that need further research. Thus, it seems interesting to search the feasibility of using as solvent relatively long hydrocarbon chain polyols and the structural and spectroscopic properties of the prepared nano-pigments in a wide range of compositions, i. e. with greater dopant loads, as well as the dependence of the chromatic coordinates on both the content of dopants and the crystallite size of the nanoparticles.

The main objective, therefore, in the present paper is to gain some insight into some fundamental parameters of this ceramic nano-pigment, by using a synthetic approach to obtain well-defined final products, suitable for their further detailed characterization. Thus, the lattice parameter and the nanoparticle characteristic as a function of the amount of dopants in the rutile structure will be determined. For getting those targets a series of compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  with  $0 \leq x \leq 0.2$  will be prepared by the polyol method using TEG and both, the precipitates and the nanocrystals obtained after subsequent annealing at temperatures up to 1200 °C, will be characterized by different techniques. Also the chromatic coordinates of some colored glazes with a chosen prepared nano-pigment will be evaluated.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Synthesis of Sb- and Cr-codoped titania nano-pigments

A series of samples with nominal stoichiometry  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , with  $0 \leq x \leq 0.2$ , were prepared by the so-called polyol method. The synthetic procedure to prepare 5 g of the final Cr,Sb-containing titanium dioxide was as follows. First, the required amount of titanium butoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , TBu, Aldrich) was dissolved in a solution of acetylacetone (acac) in TEG. To that solution the stoichiometric amounts of antimony acetate ( $\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3$ , Sac, Sigma-Aldrich), chromium acetylacetonate ( $\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$ , Cacac, Fluka), and water were added to reach the TBu:acac: $\text{H}_2\text{O}$  molar ratio of 1:0.15:10. The concentration reached of the final solution, referred to  $(\text{Cr,Sb,Ti})\text{O}_2$ , was around 0.1 M. The solution containing all the reagents was heated at 180 °C and a precipitate appeared after 10 min. After 2 h at 180 °C the precipitate was separated by centrifugation, washed three times with ethanol and dried. In order to improve the structural and microstructural features of the Cr- and Sb-containing  $\text{TiO}_2$  samples, the as-obtained dried precipitates were annealed at different temperatures up to 1200 °C for 1 h.

### 2.2. Techniques of characterization

Chemical, structural and microstructural changes from Sb- and Cr-containing  $\text{TiO}_2$  precipitates to solid solution nanoparticles were followed by different experimental techniques.

X-ray diffraction analysis (Model D8, Bruker) was performed using  $\text{CuK}_\alpha$  radiation, with 1 and 3 mm divergence and anti-scattering slits respectively and a  $3^\circ$   $2\theta$  range Lynxeye detector. The diffractograms were run from 20 to 100°  $2\theta$  with a step size of 0.02  $2\theta^\circ$  and a counting time of 2 s. The determination of the lattice constants of rutile was made using the PowderX software. The crystallite size of the annealed samples at 800 °C was determined by the Scherrer's method using  $\text{LaB}_6$  as standard.

Infrared absorption (IR) spectra (Model 320 Avatar, Nicolet) were obtained in the range 2000–400  $\text{cm}^{-1}$  using the KBr pellet method.

Raman spectra of annealed samples were obtained by means of a Raman spectrometer (Model XploRA, Horiba) with 638 nm laser. The samples were measured in backscattering geometry at room temperature. A 100x microscope objective was used to focus the excitation laser on the sample and collect the scattered light to the spectrometer. More than 3 different areas were analysed per sample, to obtain representative results. Exposure time was 10 s and the number of acquisitions was 10. Data acquisition was carried out with the LabSpec 6 software packages from Horiba Scientific.

Ultraviolet-visible diffuse reflectance (UV-vis DR) spectra of the specimens (Model V-670, Jasco) were obtained in the range of 200–2500 nm.  $L^*a^*b^*$  parameters of representative specimens were measured using the above Jasco spectrophotometer with a standard lighting C, following the CIE- $L^*a^*b^*$  colorimetric method recommended by the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). In this colour system,  $L^*$  is the colour lightness ( $L^* = 0$  for black and 100 for white),  $a^*$  is the green (–)/red (+) axis, and  $b^*$  is blue (–)/yellow (+) axis.

The microstructure of the as-prepared and thermally treated samples was determined by FESEM at 20–30 kV (Model S-4800, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan). The samples were prepared by dropping a dispersion of the prepared powders in  $\text{H}_2\text{O}$  directly onto the holder sample. All specimens were coated with gold/palladium in an ion beam coater. EDX of precipitates was also obtained by the same microscope working at 20 kV.

The  $\zeta$  potential of the suspensions prepared by dispersion in water of the obtained powders was measured in a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) equipment. Stable, suitable for measurement 0.1 g/L aqueous dispersions of nanocrystals were obtained by sonication (10 s, 150 W) and subsequent adjustment to the different pH values with NaOH and HCl. The measurements were replicated three times.

The stability and chromatic coordinates of a chosen nano-pigment, as-precipitated and after annealing at 800, 1000 and 1200 °C, in a commercial frit were evaluated. The nano-pigments at different development stages, depending on the annealing process, were mixed with an industrial CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> frit (5 wt % of the nano-pigment) and after drying the samples were fired at 1050 °C for 5 min. Chromatic coordinates of the resulting coloured glazes were measured using a Chroma meter (Model CR-400, Konica Minolta).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Preparation and characterization of Sb- and Cr-containing $\text{TiO}_2$ precipitates

The procedure of preparation of the final nano-pigments consisted in two consecutive steps.

The first one allows getting greenish, poorly crystallized nanoparticles of Sb- and Cr-containing titanium dioxide by heating at 180 °C the starting solution with all reagents in TEG. The second step intends to improve the crystallinity of final Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> nanoparticles by low-temperature annealing. There are several reaction parameters in the preparation of the amorphous precursors that influence their further structural and microstructural features. With the purpose of optimizing such features ethylenglycol (EG) was also tested as solvent. It is interesting to note that for all the compositions of the series when using TEG as solvent and reaction times of up to 24 h, a high yield of precipitate is obtained whereas on using EG the amount of precipitate for samples with high load of dopants is low. This fact is even more accused for longer reaction times. Although polyols play a role as solvent of the reactants and stabilizers of the final nanoparticles, many other experimental conditions must be considered in the polyol approach in order to obtain particles with the desired structural and microstructural characteristics. Thus depending on the chosen polyol, the nature of the starting reagents, the processing temperature and time and the presence of additives, some precipitate characteristics such as the non-aggregation of particles and their size, shape, particle size distribution and crystalline structure can be attained. Thus, for instance, in the preparation of magnetite nanoparticles by the polyol approach, Cai and Wan claimed that the morphology of the reaction product is quite different depending on the characteristics of the polyol used [11]. Their results after using EG, DEG (diethylene glycol), TEG and TREG (tetraethylen glycol) as solvents showed that only non-agglomerated magnetite nanoparticles with uniform shape and narrow size distribution were obtained with TEG. Likewise, in the preparation of Ag nanocubes, Wang et al. stated that those Ag nanocubes with controlled lengths below 30 nm only are prepared by using DEG as solvent [12]. The alternative use of EG or polyols with longer hydrocarbon chains (TEG or TREG) only led to the formation of twinned particles with irregular shapes. Even also in the system (Ti,Cr,Sb)O<sub>2</sub>, target of this paper, a yellow nanopigment was reported, which was prepared by using DEG as polyol and titanium isopropoxide, chromium acetate and antimony chloride as raw materials, in the so-called CERICOL patented process [7–9].

Once obtained the precipitates in the range of compositions Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1–2x</sub>O<sub>2</sub> from pure titania, i. e.  $x = 0$ , up to  $x = 0.2$ , by using TEG as solvent and TBu, Sac and Cacac as starting materials, although not part of the main target of this work, it is worthwhile to analyze their nature, relative composition over the samples of the series and surface structure and to enlighten the reactions leading to the precipitates.

The EDX spectra of some of the prepared precipitates are shown in Fig. 1S. As it can be seen the relative intensity of the K<sub>α</sub> and L<sub>α</sub> lines corresponding to Cr and Sb, respectively, increases on raising the nominal load of dopants. This fact revealed the relative increase of dopants in the precipitate on increasing their nominal amount. From Fig. 2S, showing XRD patterns of the obtained precipitates Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1–2x</sub>O<sub>2</sub>, with  $x = 0.05, 0.125$  and  $0.2$ , their amorphous nature can be inferred. It is to notice that with the used reagents and experimental conditions in the precipitate formation no crystalline glycolate is detected [13]. The IR spectra of some representative precipitates together with that of pure TEG are shown in Fig. 3S. As it can be seen, all the spectra are similar and bear a strong resemblance to the one corresponding to pure TEG. This fact is in agreement with the role played by the TEG as stabilizer of the precipitated particles.

From the characteristics of the obtained precipitates and in order to get highly crystalline codoped rutile-based nanoparticles it seems necessary, as we will describe later, to anneal those precipitates at temperatures higher than 600 °C. That thermal

processing of precipitates will allow a further structural and microstructural characterization of the final Sb- and Cr-doped rutile nano-pigments.

### 3.2. Structural and microstructural evolution from precipitates to Sb- and Cr-doped rutile nano-pigments

In order to obtain highly-crystallized Sb- and Cr-doped rutile nanoparticles with well-defined morphologies the as-prepared nanoparticles by the polyol via were annealed at different temperatures up to 1200 °C for short periods of time. XRD patterns of undoped TiO<sub>2</sub> and doped Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1–2x</sub>O<sub>2</sub> with  $x = 0.05, 0.125$  and  $0.2$ , prepared by using TEG as solvent and reaction time for 2 h, are shown in Figs. 4S to 7S. As it can be seen pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles without thermal annealing do not display any clear diffraction profile, so they can be considered as amorphous. On annealing at as low temperature as 400 °C, wide but well-defined peaks appear at 25.3, 36.9, 37.7, 38.5, 48.0, 53.84, 55.1 and 62.7 (2θ°), which can be attributed to anatase (ICDD 00-021-1272). When the annealing temperature increased at around 800 °C the aforementioned peaks disappeared and a new set of peaks at 27.4, 36.0, 39.2, 41.2, 44.0, 54.3, 56.6, 62.8 and 64.1 (2θ°) were detected. All these peaks can be associated with a phase with the structure of rutile (ICDD 00-021-1276). On further increasing of the annealing temperature up to 1200 °C no changes could be detected at first sight in the rutile phase. For doped samples peaks assigned to both anatase and rutile are detected, depending on the annealing temperature. However, the range of temperature for which the anatase structure was detected, i. e. from 400 to 600 °C, decreased on rising the amount of dopants, even disappearing for the sample with  $x = 0.2$ . It is to be noted that in samples with high content of dopants the broadness of the rutile peaks decreased with the increase of annealing temperature, which reveals the growth of the crystallites. Fig. 8S shows the XRD patterns of the series of samples prepared using TEG as solvent and with a reaction time for 2 h, with increasing amounts of Cr- and Sb-dopants in rutile, annealed at 800 °C for 1 h, in which rutile is the only crystalline phase detected. In samples annealed at 1200 °C rutile is also the only crystalline phase observed. A closer look to two magnified portions of their XRD pattern, displayed in Fig. 1, showed some shifting of the diffraction lines to lower angles as the nominal dopant amount increases, which is in accordance with the formation of Cr- and Sb-containing titania solid solutions with the rutile structure.

The Raman spectra of these samples also indicated the formation of crystalline phases with rutile structure after heating at 800 °C. Fig. 2 displays the Raman spectra of the annealed precipitates prepared using TEG as solvent and 2 h reaction time. Bands at 234, 448 and 609 cm<sup>-1</sup> are show in all the samples, which can be associated respectively with E<sub>g</sub> second-order effect and A<sub>1g</sub> vibrational modes of rutile [14]. It is to be noticed that on increasing the nominal amount of dopant both an increased peak asymmetry and a reduction of the intensity/peak width ratio occurs. This fact was associated with a decrease in crystallite size in the literature [15]. These results are in agreement with the ones obtained by XRD, confirming the stability of the Cr- and Sb-containing rutile crystalline phase over the wide range of temperatures between 600 and 1200 °C.

In order to evidence the aforementioned decrease on the crystallite size on increasing the amount of dopant, the crystallite size was determined from the XRD patterns applying the Scherrer equation. In this methodology the size of crystallites is as the size of crystalline domains that coherently diffract. After having into account the instrumental broadness correction by using the LaB<sub>6</sub> as standard, the crystallite size variation in the direction [101] along the series of samples with increasing amount of dopants is shown in Fig. 3 and Table S1. From Fig. 3 a continuous decrease of crystallite size occurs when the amount of dopants increases up to the

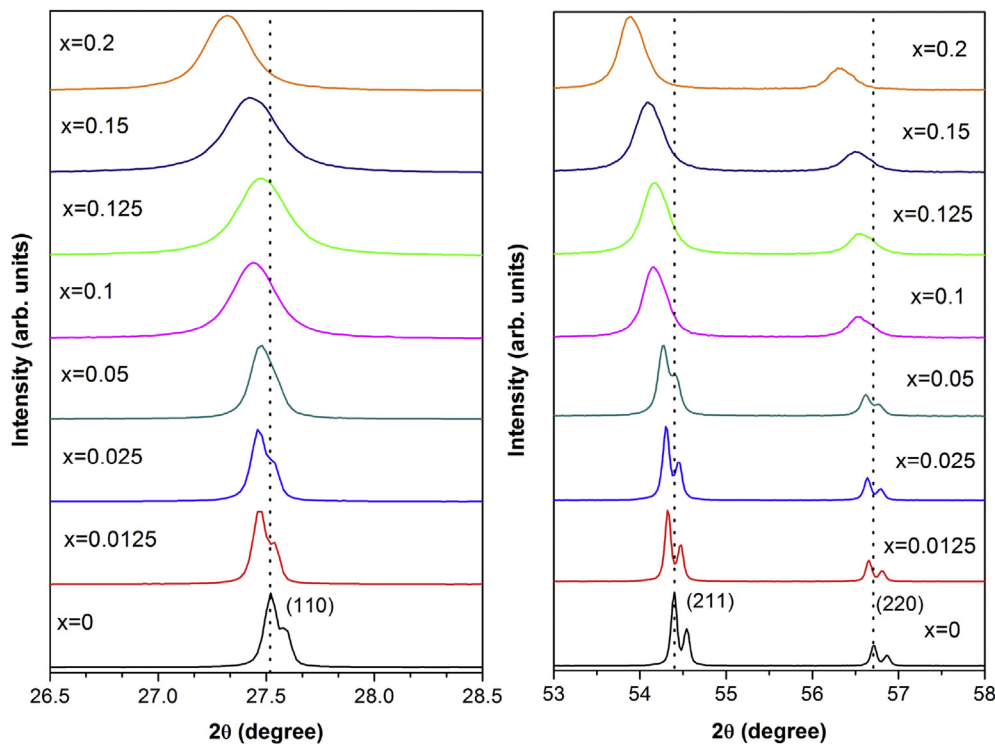


Fig. 1. XRD patterns at low and high  $2\theta$  angle of the precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h, being  $0 \leq x \leq 0.2$ . All peaks are associated with rutile.

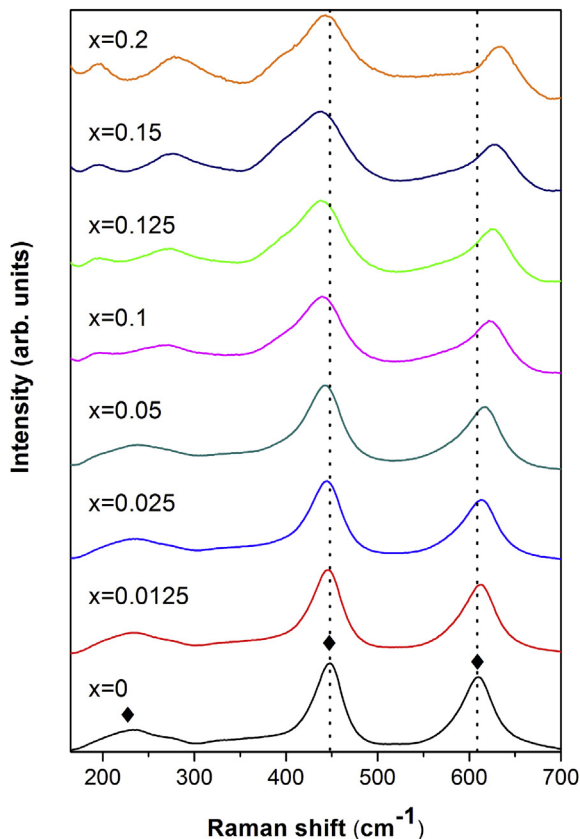


Fig. 2. Raman spectra of precipitates with nominal composition  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h.  $\blacklozenge$  is rutile.

composition with  $x = 0.15$ , i. e.  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ .

The microstructural features of the annealed samples are displayed in Figs. 4 and 5, in which SEM micrographs of  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  with  $x = 0.1$  and  $0.15$  after annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h are displayed. As it can be seen from these images non-aggregated, nanometric particles are formed, although a certain tendency to the aggregation appears on increasing the nominal amount of dopant.

### 3.3. Mechanism of formation of Sb- and Cr-doped rutile solid solution nano-pigments

The determination of the possible mechanism of formation of this solid solution, in which two cations, antimony and chromium,

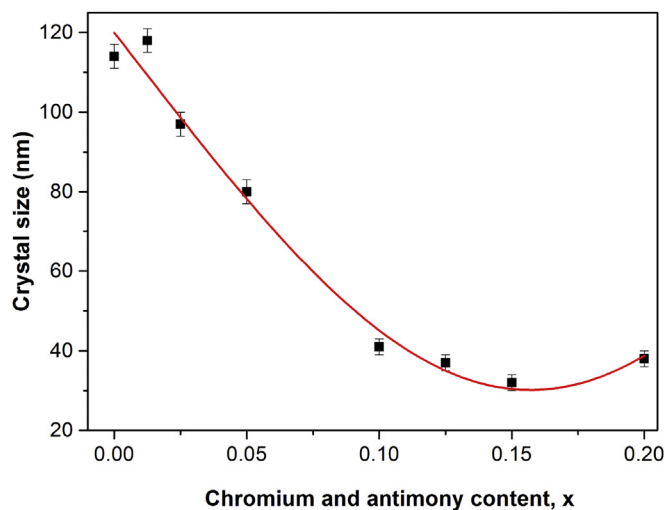


Fig. 3. Crystallite size along the [101] direction of precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h.



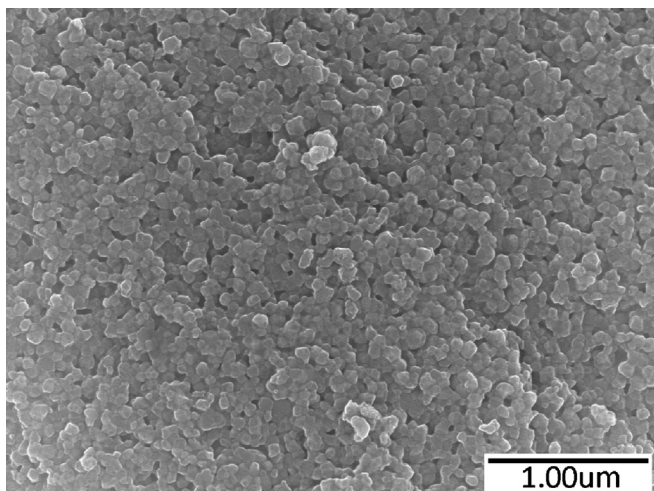


Fig. 4. SEM micrograph of sample  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  after annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h.

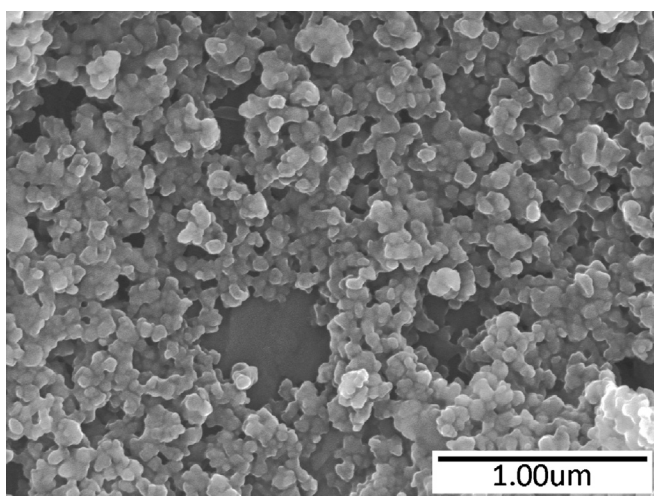


Fig. 5. SEM micrograph of sample  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$  after annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h.

are involved in the substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  in the rutile structure is a complex task, mainly because in that replacement two cations with potentially different chemical states are involved. Thus, Cr could be found at least as  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  or even  $\text{Cr}^{5+}$ , and Sb as  $\text{Sb}^{3+}$  or  $\text{Sb}^{5+}$ . The combination of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Sb}^{5+}$  could be favorable because it allows reaching electroneutrality. The relationship between the lattice parameter variation and the nominal dopant load for the series of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  may help to suggest one solid solution mechanism of formation of these solid solutions. Table S2 resumes the lattice parameters and the figure of merit for the series of samples prepared with TEG as solvent and reaction time of 2 h and subsequent annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. Also in Fig. 6 the variation of unit cell volume against the dopant nominal amounts is displayed. As it can be seen the unit cell volume increases almost monotonically with the increase of the nominal amounts of chromium and antimony cations. This fact suggests a mechanism of solid solution formation by which a structural cation is replaced by other with larger radius in the rutile lattice. In our samples the suggested mechanism involves the replacement of  $2\text{Ti}^{4+}$  by  $\text{Sb}^{5+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . Since either one of the doping cations are larger than  $\text{Ti}^{4+}$  an increase of the lattice parameters is produced when the cation replacement takes place. There is, however, to point out that on

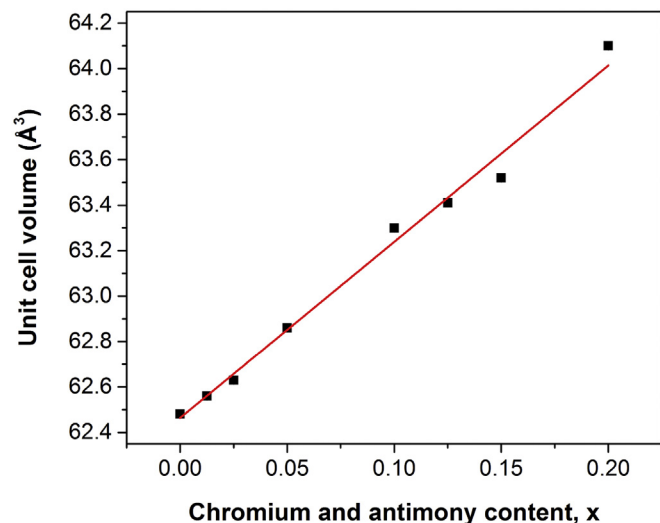


Fig. 6. Unit cell volume of precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h.

increasing the nominal amount of dopant cations, the amount of each one of these cations in the final doped rutile do not increase in the same extension. This fact is clearly evidenced by the EDX spectra of the series of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  after annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h. As an illustrative example, the EDX of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  with  $x = 0.05, 0.125$  and  $0.2$  annealed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h are shown in Fig. 9S. We can see that the relative intensity of the  $K_\alpha$  and  $L_\alpha$  lines, corresponding to Cr and Sb, did not experience similar increasing on raising the nominal load of dopants. According to the literature on the basis of X-ray Photoelectron Spectroscopy results when the excess amount of Sb occurs in Sb and Cr codoped  $\text{TiO}_2$  rutile samples, the charge balance would be kept by the coexistence of  $\text{Sb}^{5+}$  and  $\text{Sb}^{3+}$  according with the stoichiometry  $\text{Cr}_x\text{Sb}^{3+y}\text{Sb}^{5+x+y}\text{Ti}_{1-2x-2y}\text{O}_2$  [16]. Therefore, and taken into account that a continuous increase of lattice volume is observed along the series of compositions and since the  $\text{Sb}^{3+}$  radius is larger than  $\text{Sb}^{5+}$  it can be inferred that a certain amount of Sb would be as  $\text{Sb}^{3+}$ .

### 3.4. Optical properties of Sb- and Cr-doped rutile solid solution nano-pigments and chromatic coordinates after glazing

UV-Vis DR spectra of precipitates obtained in TEG and annealed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h are shown in Fig. 7. A strong band was shown by the undoped rutile in the UV region and a narrow range of energy in the visible region up to around 400 nm. This band is attributed to the  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  charge transfer process occurring in rutile [17]. Two additional bands at around 470 and 720 nm appear in all doped samples. The quite strong first one appearing following the strong charge transfer has been associated with the  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  charge transfer [18]. The  $\text{Cr}^{3+}$  cation in octahedral oxide coordination as in the case of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  spectrum, display two bands at around 460 and 600 nm being associated according to the Tanabe-Sugano diagram with  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  and  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  (F) spin-allowed transitions [19]. Some contribution of the absorption due to the  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  transition, therefore, appear in the absorption band centred at around 470 nm whereas the band at 720 nm is caused by the  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  (F) transition, slightly shifted to lower energies than the corresponding one displayed by  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

In order to show the variations of colour of the as-prepared nano-pigments with the annealing temperature, the photographs of the series of obtained precipitates in the whole range of

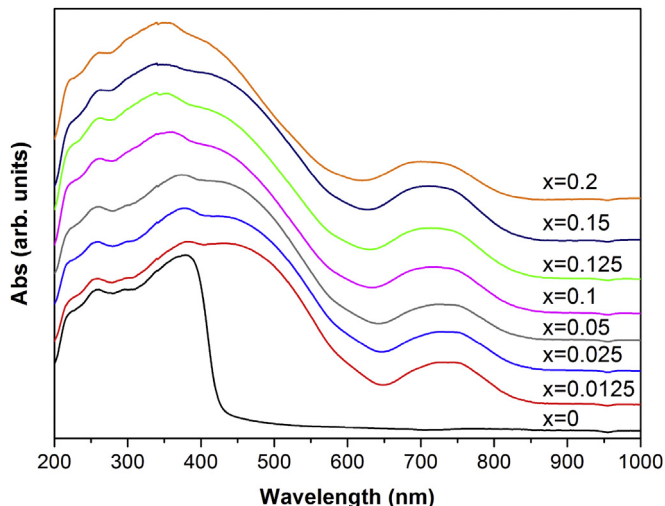


Fig. 7. UV-Vis DR of precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

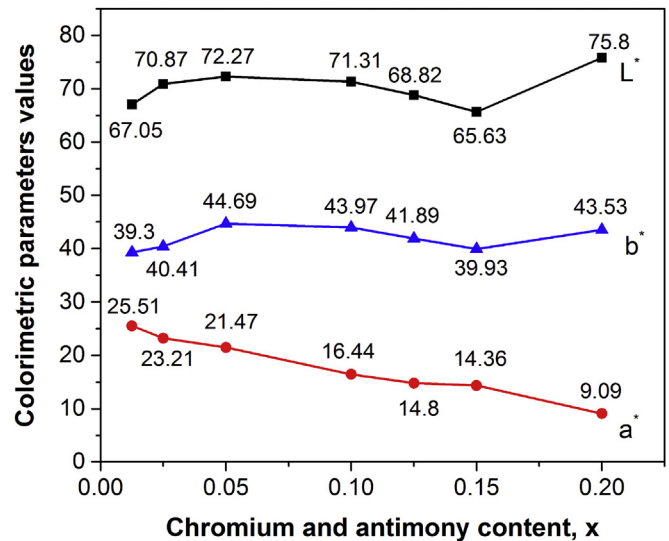


Fig. 9. Chromatic coordinates of the prepared nano-pigments  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  after annealing at 800 °C for 1 h.

compositions annealed at 800, 1000 and 1200 °C, are presented in Fig. 8. As can be seen the Cr- and Sb-codoped  $\text{TiO}_2$  nano-pigments present bright orange colours in almost the whole range of prepared compositions and tested annealing temperatures. The chromatic coordinates of nano-pigments after annealing at the lower temperature to stabilize the Sb- and Cr-containing  $\text{TiO}_2$  rutile structure, i. e. 800 °C, are shown in Fig. 9. From the colorimetric parameters it can be inferred that all samples present a high luminosity  $L^*$  value, around 70. The yellow component  $b^*$  value, over 40, was also high over the whole range of compositions whereas the red component  $a^*$  showed values over 15 in the range of compositions up to  $x = 0.10$  but decreased on increasing the amount of dopants.

In order to determine the feasibility of developing the nano-pigment in-situ through the glazing processing, we have checked the stability and tinting strength of the coloured glazes prepared from mixtures of the as-prepared nano-pigments without further annealing, i. e. after precipitation, and with subsequent annealing at different temperatures over the range between 800 and 1200 °C. Fig. 10 displays the images of the coloured glazes obtained with the nano-pigment  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ , after heating at 1050 °C for 30 min. The corresponding chromatic coordinates are displayed in Fig. 11. As can be seen from Fig. 10 the glazed samples showed a homogeneous colour suggesting that even the amorphous Cr- and Sb-containing  $\text{TiO}_2$  precipitate prepared by the polyol via can be



Fig. 10. Photograph of colored glazes obtained from mixtures of the nano-pigment  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ , without and with annealing at different temperatures, and a standard frit: a) frit without nano-pigment; b) with as-precipitated nano-pigment; c) with nano-pigment annealed at 800 °C; d) with nano-pigment annealed at 1000 °C; e) with nano-pigment annealed at 1200 °C.

developed in situ through the glazing process. With regard to the chromatic coordinates displayed by the glazes it is to note that relatively high values of all the three  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  colorimetric parameters are developed on glazing and that even it could be possible to use the colloidal precipitate as nano-pigment in the ink-jet process obviously after further fine tuning.

### 3.5. Dispersability of Sb- and Cr-doped rutile solid solution nano-pigments

As long-term stability of nano-pigment colloidal dispersions is important for their further proposed ink-jet printing application it

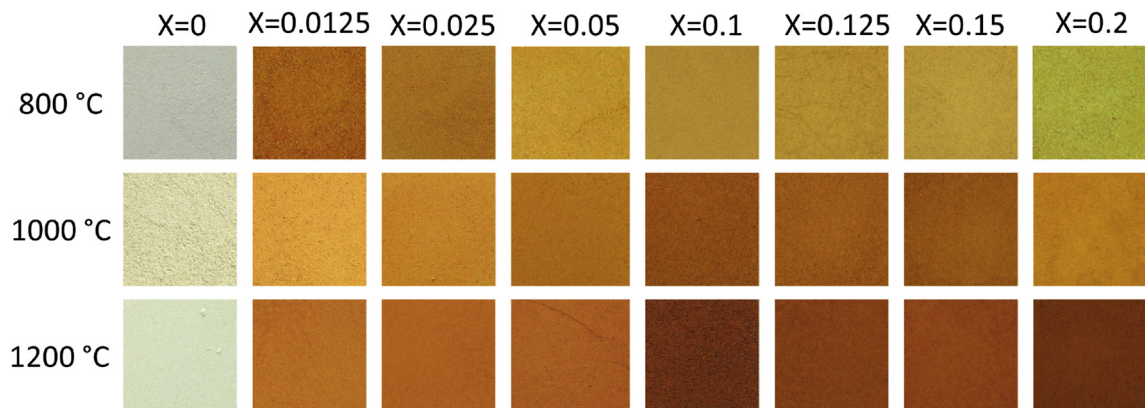
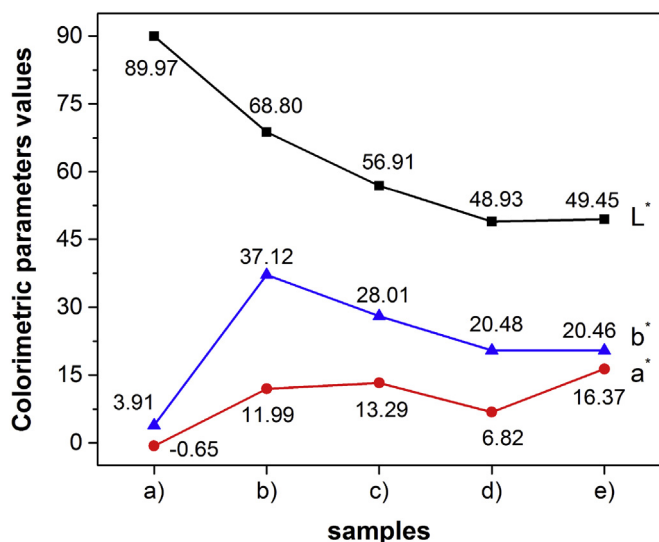
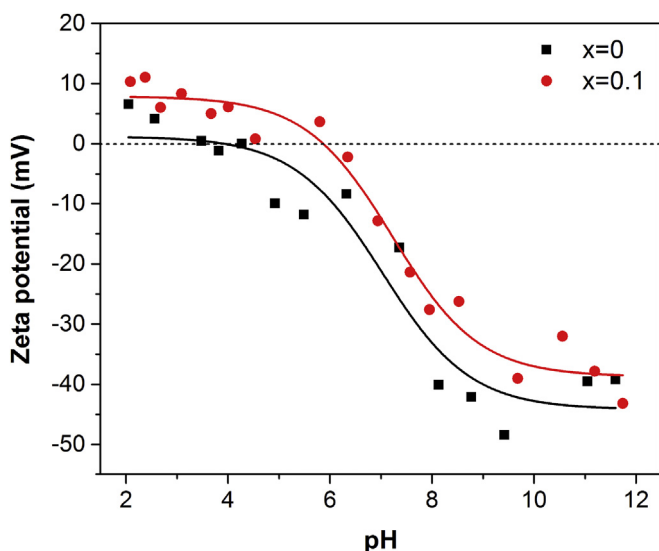


Fig. 8. Photograph of the obtained nano-pigments after annealing precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  at 800, 1000 and 1200 °C for 1 h.



**Fig. 11.** Chromatic coordinates of colored glazes obtained from mixtures of the nano-pigment  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ , without and with annealing at different temperatures, and a standard frit: a) frit without nano-pigment; b) with as-precipitated nano-pigment; c) with nano-pigment annealed at 800 °C; d) with nano-pigment annealed at 1000 °C; e) with nano-pigment annealed at 1200 °C.

is worthwhile to evaluate it. A common way to do so is by determining the magnitude of  $\zeta$  potential, which is related to the surface charge of the nanoparticles. Fig. 12 shows the pH dependence of  $\zeta$  potential of suspensions of pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  nanoparticles prepared by hydrothermal aging and subsequent annealing at 800 °C for 1 h, as an illustrative example. As can be seen, the isoelectric points (IEP), i. e., the pH for which the surface charge is balanced, of pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  aqueous dispersions are 4.2 and 6.5, respectively. These values, which are in the range of the ones previously reported in the literature [20–22], indicate the point where the electrostatic repulsion does not contribute to the colloidal stability. It is assumed that at highly negative or positive values of  $\zeta$  potential, i. e. more than 30 mV or



**Fig. 12.**  $\zeta$  zeta potential and isoelectric point (IEP) of precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h. Black squares and red circles correspond to compositions  $x = 0$  and  $x = 0.1$ , respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

less than –30 mV, nanoparticles in dispersion tend to repel each other, hindering agglomeration and therefore contributing to the dispersion's stability. From our results, then, it can be assumed that dispersions of nanoparticles with composition  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , with  $0 \leq x \leq 0.2$ , are stable at pH around 8, a suitable value for the ink-jet printing decoration process.

### 3.6. Conclusions

A series of Cr- and Sb-containing  $\text{TiO}_2$  nano-pigments were prepared over the range of nominal compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) by the polyol-mediated via using TEG as solvent. The poorly crystallized anatase precipitates obtained after heating at 180 °C transformed to rutile after subsequent short annealing over the range of temperatures between 600 and 700 °C, depending on the dopant loads. All the precipitates after annealing between 800 and 1200 °C displayed X-ray diffraction patterns attributed to a single phase with rutile structure. The lattice volume increase and the EDX/FESEM microanalysis variation over the series of annealed precipitates at 800 °C with increasing the nominal amount of dopants was consistent with the formation of a solid solution of Cr and Sb in  $\text{TiO}_2$  rutile. The rutile-based solid solution nature of those nano-pigments was also confirmed from IR, Raman and UV-Vis DR spectroscopies. FESEM images proved the formation of discrete, non-aggregated nanoparticles of Cr- and Sb-codoped rutile with sizes below 100 nm after annealing the quasi-amorphous precursors at 800 °C. The prepared nano-pigments presented bright orange colours in almost the whole range of prepared compositions and tested annealing temperatures, which were preserved after the application on glazes. The chromatic coordinates displayed by the prepared Sb,Cr- $\text{TiO}_2$  nano-pigments after annealing at 800 °C were similar to the commercial micrometric pigments and to the recently reported orange nanometric pigments prepared by microemulsion-mediated solvothermal approach.  $\zeta$  potential measurements of aqueous dispersions of the prepared materials indicated their suitability to be used in the ink-jet printing decoration process.

From the results obtained in this specific pigmenting ceramic system it can be confirmed that the polyol via is a synthetic approach that allows obtaining well-defined final nano-pigments suitable for their further detailed characterization as well as a proper way of industrial manufacture of nano-pigments.

### Acknowledgments

This work was financially supported by the Ministry of Science and Technology of Spain through project Consolider Ingenio 2010 CSD2010-00065 and Generalitat Valenciana through project Prometeo II/2015/002.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.034>.

### References

- [1] Burgyan A, Eppler RA. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. *Ceram Bull* 1983;62:1001–3.
- [2] Biswas SK, Dhak D, Pathak A, Pramanik P. Chemical synthesis of environment-friendly nanosized yellow titanate pigments. *Mater Res Bull* 2008;43:665–75.
- [3] Matteucci F, Cruciani G, Dondi M, Raimondo M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part 1. Crystal structure and phase transformations. *Ceram Int* 2006;32:385–92.
- [4] Dondi M, Cruciani G, Guarini G, Matteucci F, Raimondo M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part 2. Colour and technological properties. *Ceram Int* 2006;32:393–405.

- [5] Huguierin D, Chopin T. New titanium precursors for manufacture of colored pigments. *Dyes Pigm* 1998;17:129–34.
- [6] Gargori C, Cerro S, Galindo R, Monrós G. In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods. *Ceram Int* 2010;36:23–31.
- [7] Baldi G, Bitossi M, Barzanti A. Ceramic colorants in the form of nanometric suspensions. US Patent 2008; 7316741 B2.
- [8] Cavalcante PMT, Dondi M, Guarini G, Raimondo M, Baldi G. Color performance of ceramic nano-pigments. *Dyes Pigm* 2009;80:226–32.
- [9] Gardini D, Dondi M, Costa AL, Matteucci F, Biosi M, Galassi C, et al. Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. *J Nanosci Nanotechnol* 2008;8:1979–88.
- [10] Jovani M, Domingo M, Machado TR, Longo E, Beltrán-Mir H, Cordoncillo E. Pigments based on Cr and Sb doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion-solvothetmal synthesis for inkjet printing on ceramics. *Dyes Pigm* 2015;116:106–13.
- [11] Cai W, Wan J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. *J Colloid Interface Sci* 2007;305:366–70.
- [12] Wang Y, Zheng Y, Huang CZ, Xia Y. Synthesis of Ag nanocubes 18–32nm in edge length: the effects of polyol on reduction kinetics, size control, and reproducibility. *J Am Chem Soc* 2013;135:1941–51.
- [13] Jiang X, Wang Y, Herricks T, Xia Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. *J Mater Chem* 2004;14:695–703.
- [14] Zhang Y, Harris CX, Wallenmeyer P, Murowchick J, Chen X. Asymmetric lattice vibrational characteristics of rutile TiO<sub>2</sub> as revealed by laser power dependent raman spectroscopy. *J Phys Chem C* 2013;117:24015–22.
- [15] Swamy V. Size-dependent modifications of the first-order raman spectra of nanostructured rutile TiO<sub>2</sub>. *Phys Rev B* 2008;77:195414. 4.
- [16] Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts codoped with antimony and chromium. *J Phys Chem B* 2002;106:5029–34.
- [17] Marfunin AS. *Physics of minerals and inorganic materials. An introduction*. first ed. Berlin: Springer-Verlag; 1979.
- [18] Tian B, Li C, Zhang J. One-step preparation, characterization and visible light photocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> with anatase and rutile bicrystalline phases. *Chem Eng J* 2012;191:402–9.
- [19] Carda J, Monrós G, Escribano P, Alarcón J. Synthesis of uvarovite garnet. *J Am Ceram Soc* 1989;72:160–2.
- [20] Lee D, Omolade D, Cohen RE, Rubner MF. pH dependent structure and properties of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles multilayer thin films. *Chem Mater* 2007;19:1427–33.
- [21] Tran TH, Nosaka AY, Nosaka Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of amino acids in TiO<sub>2</sub> photocatalytic systems. *J Phys Chem B* 2006;110:25525–31.
- [22] Pacia M, Warszyński P, Macyk W. UV and visible light active aqueous titanium dioxide colloids stabilized by surfactants. *Dalton Trans* 2014;43:12480–5.

## Supplementary Information

### Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> inorganic orange nano-pigments prepared by a relative long hydrocarbon chain polyol

José Miguel Calatayud, Pablo Pardo and Javier Alarcón

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-Burjasot (Valencia), Spain

Fig. 1S. EDX spectra of the prepared precipitates Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub>: a) x=0.05 ; b) x= 0.1; c) x=0.2.

Fig. 2S. XRD patterns of the obtained precipitates Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> with different nominal dopant content.

Fig. 3S. IR spectra of representative precipitates Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub>, along the spectrum of pure TEG.

Fig. 4S. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ★ is anatase and ◆ is rutile.

Fig. 5S. XRD patterns of Cr<sub>0.05</sub>Sb<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.90</sub>O<sub>2</sub> samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ★ is anatase and ◆ is rutile.

Fig. 6S. XRD patterns of Cr<sub>0.125</sub>Sb<sub>0.125</sub>Ti<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ★ is anatase and ◆ is rutile

Fig. 7S. XRD patterns of Cr<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ◆ is rutile.

Fig. 8S. XRD patterns of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  annealed at 800 °C for 1h. The symbol  $\blacklozenge$  indicates rutile.

Fig. 9S. EDX spectra of doped rutile  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  after annealing the precipitates at 800 °C for 2h: a)  $x=0.05$ ; b)  $x=0.1$ ; c)  $x=0.2$ .

Table S1. Crystallite size along the [101] direction of precipitates with nominal compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

Table S2. Lattice parameters and figure of merit of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

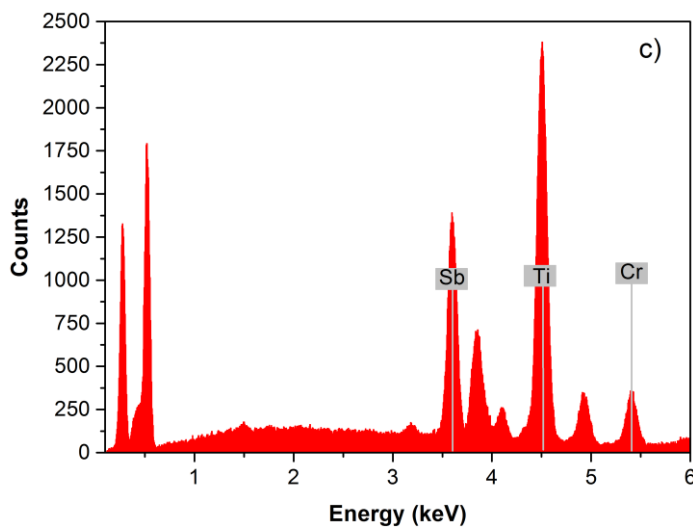
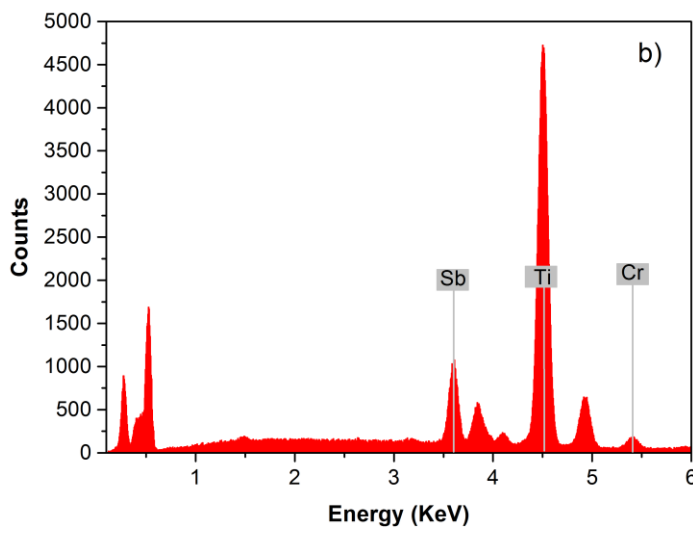
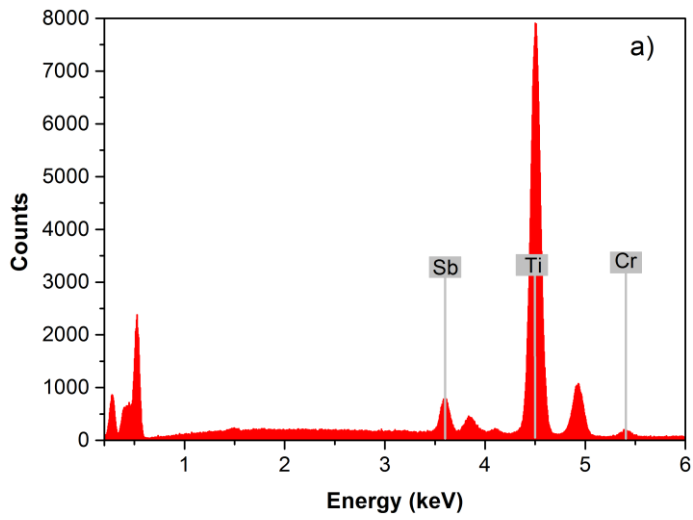


Fig. 1S. EDX spectra of the prepared precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ : a)  $x=0.05$  ; b)  $x=0.1$  ; c)  $x=0.2$ .

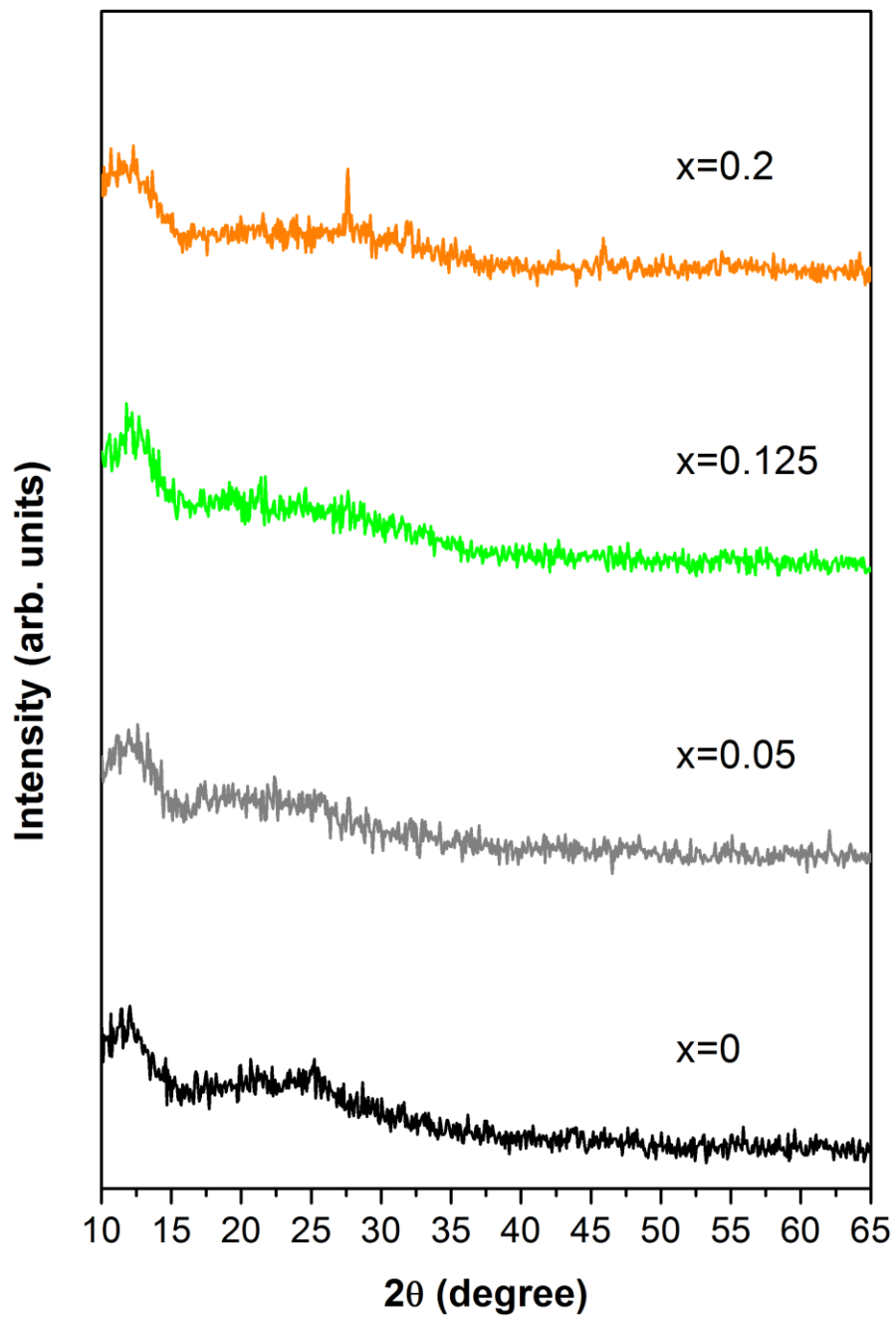


Fig. 2S. XRD patterns of the obtained precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  with different nominal dopant content.



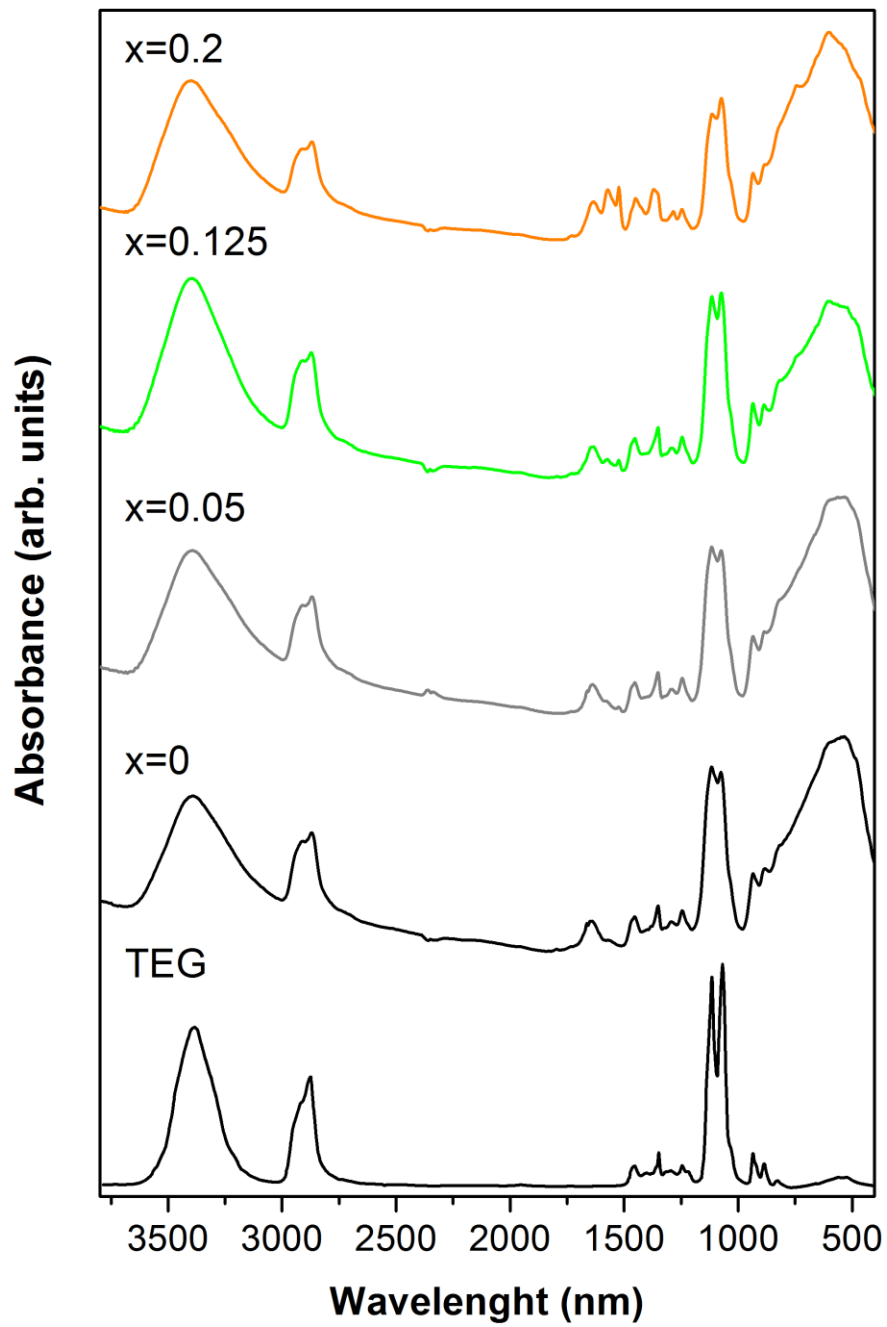


Fig. 3S. IR spectra of representative precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , along the spectrum of pure TEG.

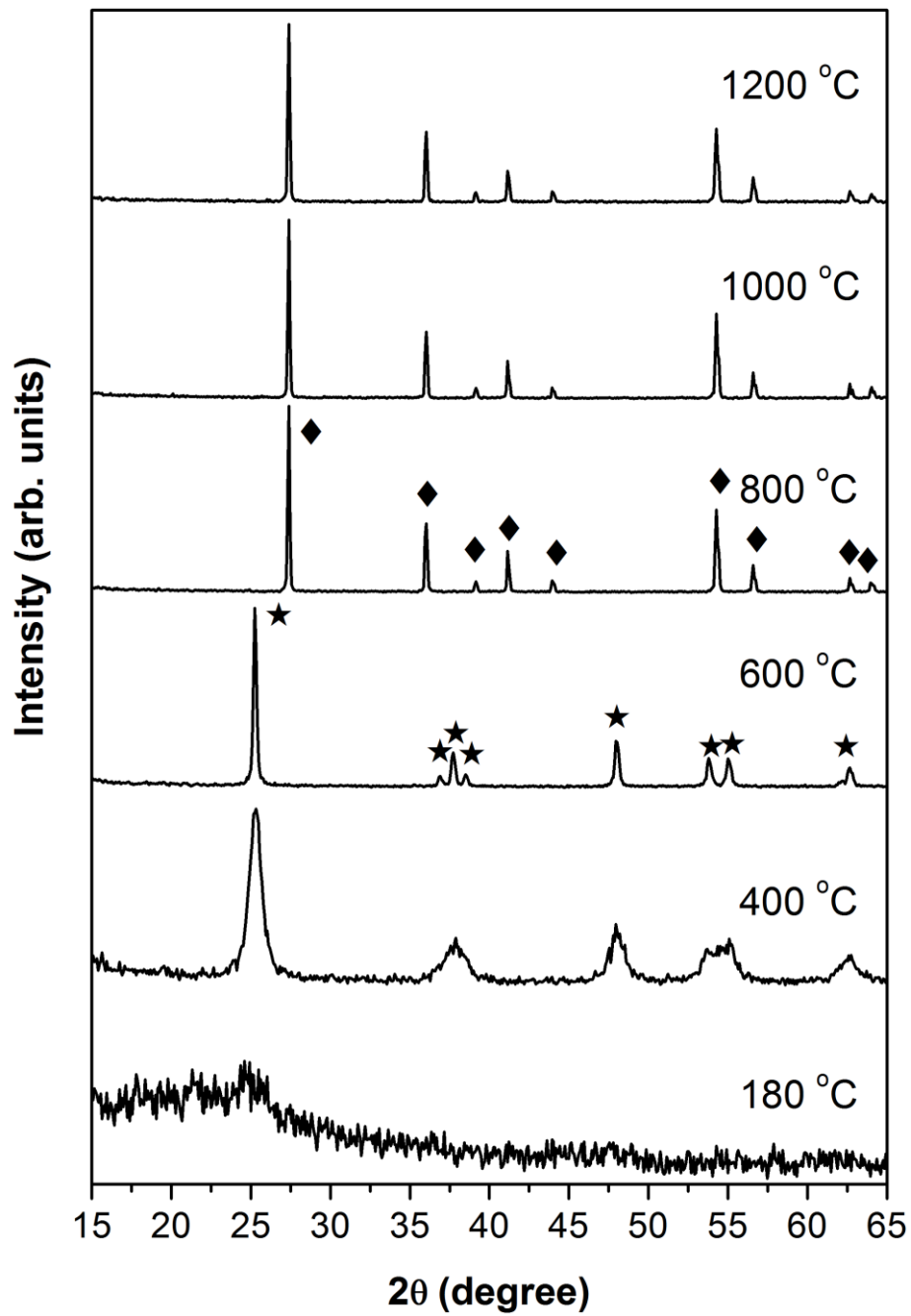


Fig. 4S. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ★ is anatase and ◆ is rutile

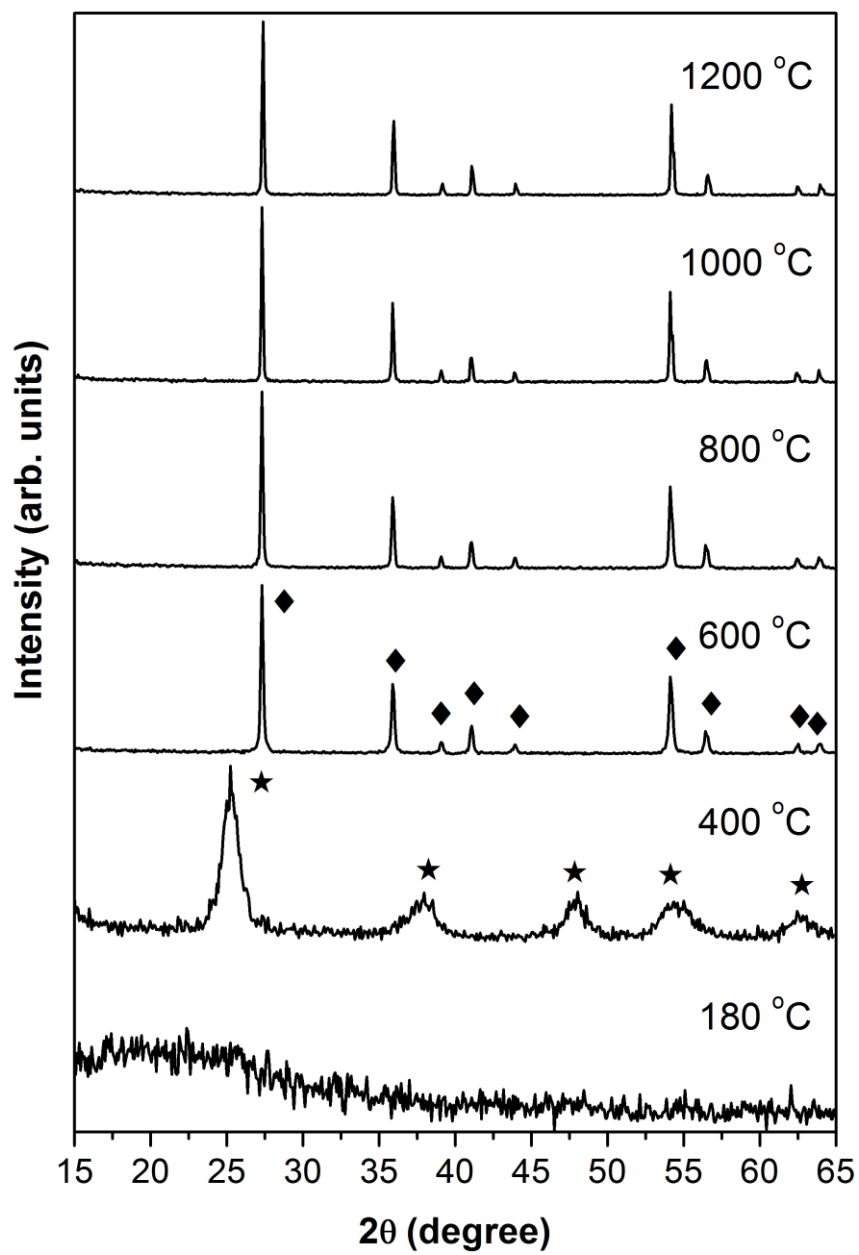


Fig. 5S. XRD patterns of  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_2$  samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ★ is anatase and ◆ is rutile

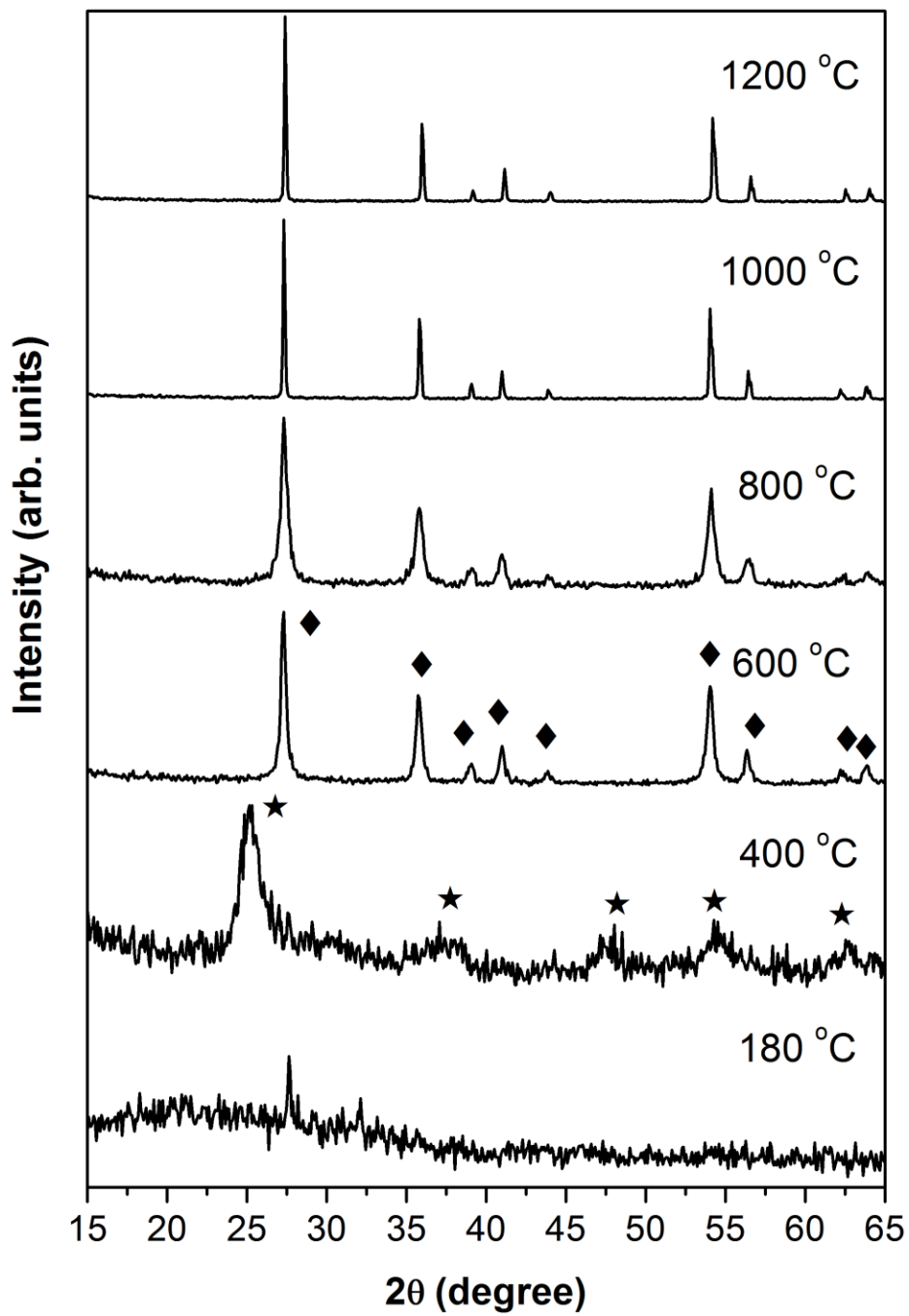


Fig. 6S. XRD patterns of  $\text{Cr}_{0.125}\text{Sb}_{0.125}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$  samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ★ is anatase and ◆ is rutile

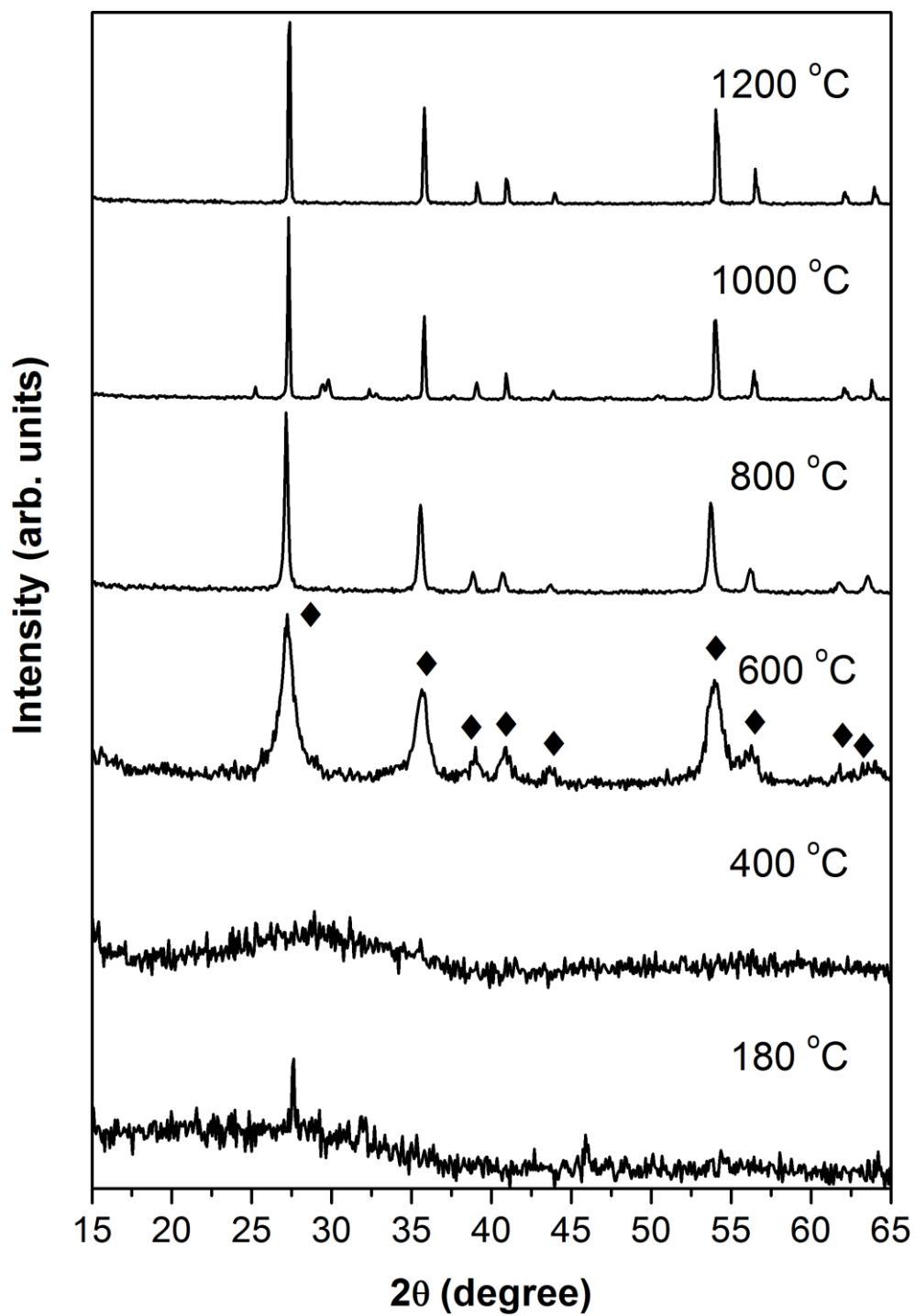


Fig. 7S. XRD patterns of  $\text{Cr}_{0.2}\text{Sb}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$  samples dried and annealed at different temperatures up to 1200 °C. ◆ is rutile

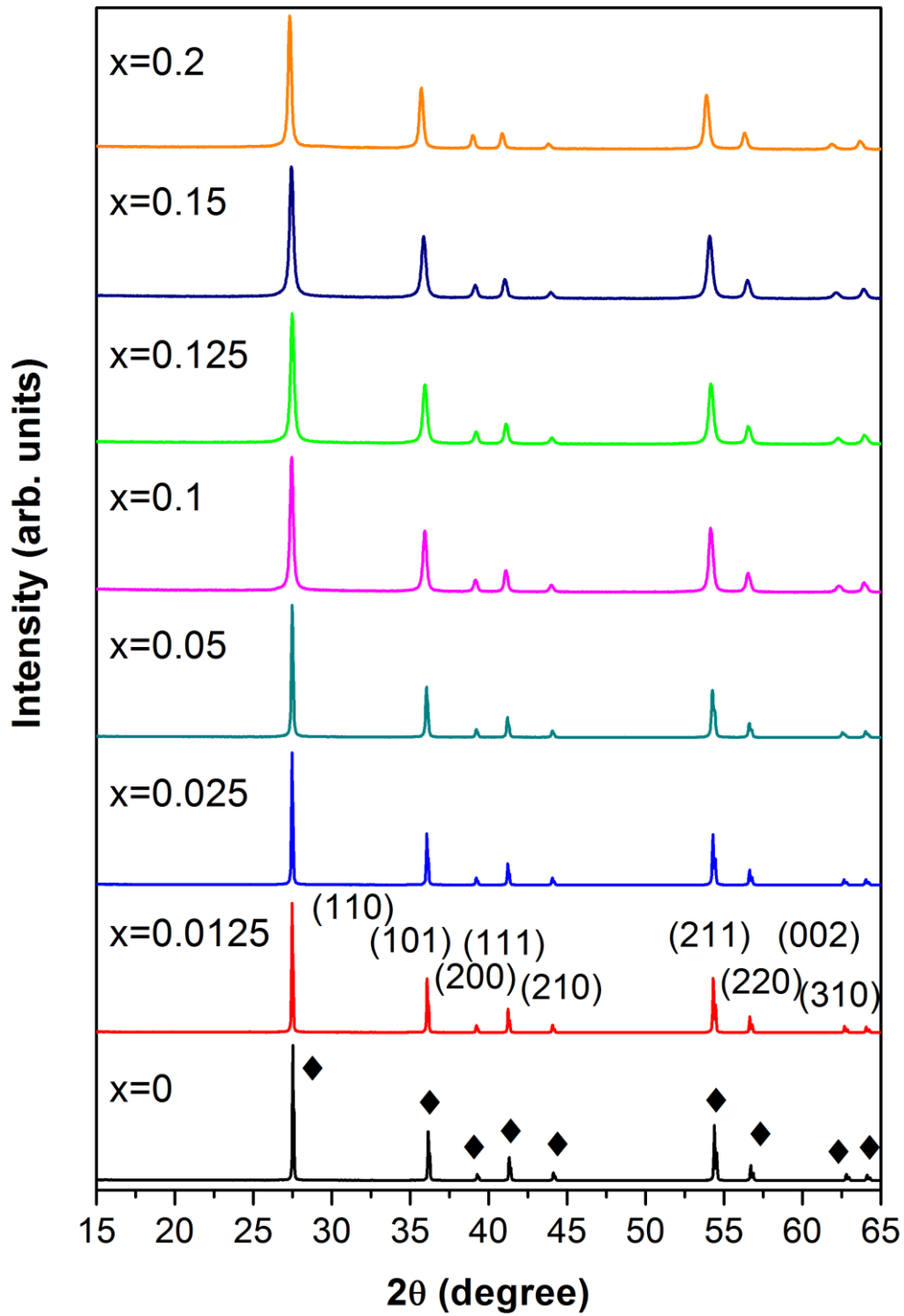


Fig. 8S. XRD patterns of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  annealed at 800 °C for 1h. The symbol  $\blacklozenge$  indicates rutile.

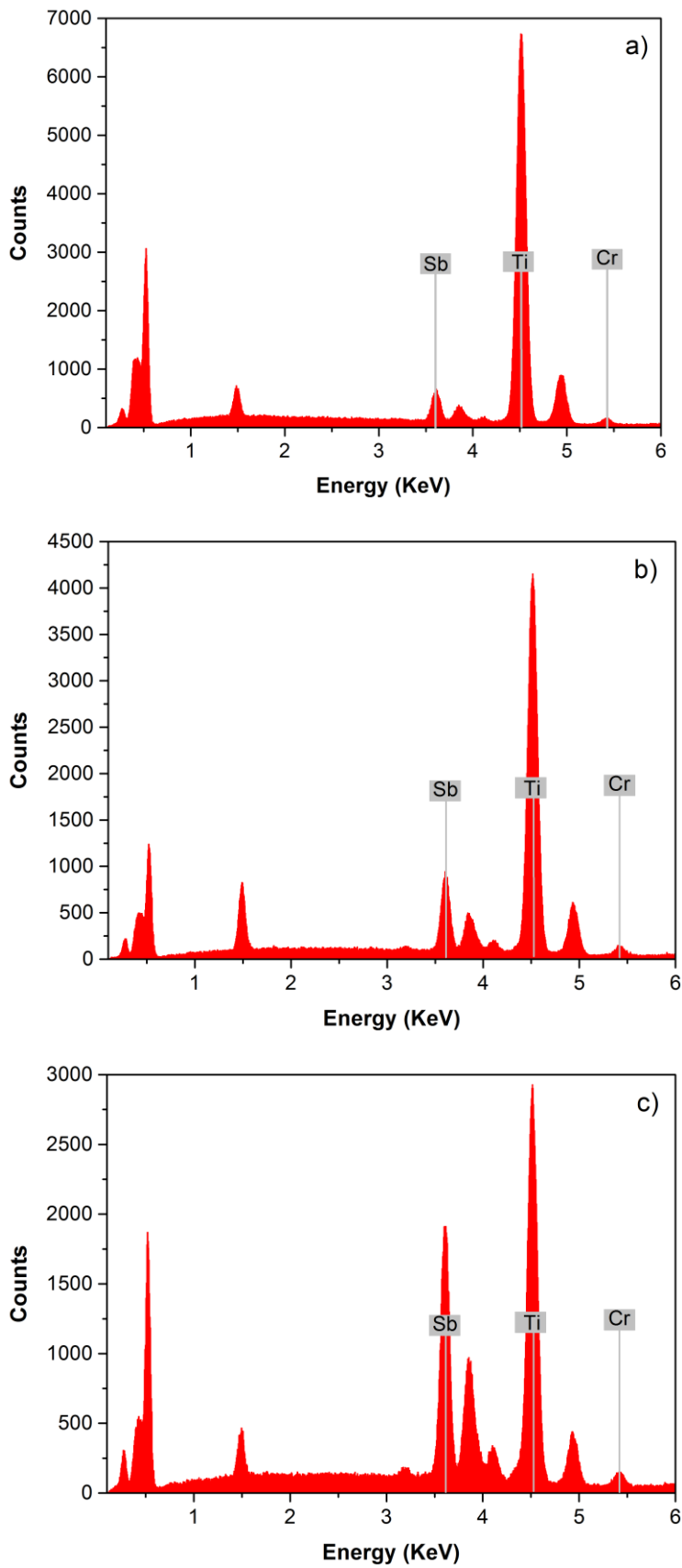


Fig. 9S. EDX spectra of doped rutile  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  after annealing the precipitates at 800 °C for 2h: a)  $x=0.05$ ; b)  $x= 0.1$ ; c)  $x=0.2$ .

Table S1. Crystallite size along the [101] direction of precipitates with nominal compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

x	Size (nm)
0	114 (3)
0.0125	118 (3)
0.025	97 (3)
0.05	80 (3)
0.1	41 (2)
0.125	37 (2)
0.15	32 (2)
0.2	38 (2)



Table S2. Lattice parameters and figure of merit of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

x	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	F(20)
0	4.59404(5)	2.96061(2)	62.480(1)	2434.3
0.0125	4.59460(3)	2.96325(3)	62.560(1)	2508.4
0.025	4.59604(4)	2.96504(3)	62.630(1)	1625.7
0.05	4.60022(5)	2.97049(4)	62.860(1)	1316.4
0.1	4.6075(2)	2.9817(2)	63.300(5)	262
0.125	4.6091(4)	2.9849(4)	63.41(1)	165.4
0.15	4.6091(5)	2.9900(4)	63.52(1)	125
0.2	4.6229(3)	2.9991(4)	64.10(1)	189.1



**Hydrothermal-mediated synthesis of orange  
Cr, Sb-containing TiO<sub>2</sub> nano-pigments with  
improved microstructure**

Publicado en *Dyes and Pigments*, 2017, 139, 33-41.





# Hydrothermal-mediated synthesis of orange Cr, Sb-containing TiO<sub>2</sub> nano-pigments with improved microstructure



José Miguel Calatayud, Pablo Pardo, Javier Alarcón\*

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-Burjassot, Valencia, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 July 2016

Received in revised form

25 October 2016

Accepted 10 December 2016

Available online 13 December 2016

### Keywords:

Nano-pigment

Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> rutile

Hydrothermal

Microstructure

Stable aqueous dispersion

## ABSTRACT

A hydrothermal-mediated via was developed to prepare discrete, non-aggregated Cr,Sb-doped rutile nano-pigments. After annealing the Cr- and Sb-containing TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystals obtained by hydrothermal aging the nano-pigments Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> were characterized with the aid of X-ray diffraction (XRD) including lattice parameter and crystallite size determination, Raman spectroscopy, field emission scanning and transmission electron microscopies (FESEM and TEM, respectively) including energy-dispersive X-ray (FESEM/EDX) spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) including selected area electron diffraction (SAED), ultraviolet–visible diffuse reflectance (UV–Vis DR) spectroscopy and chromatic coordinates determination. SEM and TEM micrographs of short annealed anatase-based intermediates at 800 °C proved the formation of monocrystalline Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> rutile nanocrystals sized under 60 nm with well-defined morphologies. The chromatic coordinates of the rutile-based nano-pigments, both as-prepared and after glazing, reached similar values to those displayed by conventional micrometrics and of those already reported non-conventional nanometric orange pigmenting systems. Zeta (ζ) potential measurements of aqueous dispersions of the prepared nano-pigments indicated good dispersability. The optimum microstructural features of the prepared nano-pigments by the hydrothermal-mediated approach could facilitate the application of these nano-pigments by ink-jet printing.

The results obtained in this paper confirmed the solid solution nature of this nano-pigmenting system in the whole range of the studied compositions as well as proved the feasibility of the proposed synthetic approach for the preparation of nano-pigments even when some structural stabilization by additional thermal annealing is required.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ceramic pigments are inorganic crystalline solids with two main properties, chemical and thermal stabilities through the processing of the ceramic product and high tinctorial strength in the finished product. These particulate chromophore inorganic materials are usually constituted by micrometric particles with irregular morphologies and even with a certain degree of aggregation, and have been widely used for conventional decoration techniques. It is to note that these conventional ceramic pigments can be structurally classified in 14 categories, i. e. structures, being the spinel and rutile two of the main structures from which an almost complete palette of colors can be obtained [1].

Since the beginning of the present century a novel technique of decoration has been widely sprayed around the world. This technique is based on digital decoration by ink-jet printing; as a consequence, new ceramic pigments, so-called ceramic inks, are required. Basically, these inks consist in stable colloidal suspension of chromophore nano-particles. Although a small number of nano-pigments based on different crystalline structures have been developed, still some new or improved ink for industrial applications are necessary. The yellow color is one of the most used inks in trichromy and quadrichromy in digital decoration by inkjet printing systems but they are particularly sensitive to fast reaction rates with glazes. Thus, it is difficult to get satisfactory yellow colors. One of the yellow-orange nano-pigmenting systems nowadays used is the one based on the rutile containing Cr and Sb.

To the best of our knowledge the Sb- and Cr-containing rutile has been prepared as nano-pigment by the polyol approach [2–5]. Thus, during last years some papers reported results on the

\* Corresponding author.

E-mail address: [javier.alarcon@uv.es](mailto:javier.alarcon@uv.es) (J. Alarcón).

preparation of yellow  $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$  by the so-called CERCOL method [2–4]. In fact these nano-pigments were prepared in an organic medium by means of a modified polyol procedure as suspensions for ink-jet printing. Very recently, we have reported new results with the long chain polyol triethyleneglycol proving that the preparation of nano-pigments for suitable inks is possible [5]. In all those Cr,Sb-containing rutile-based nano-pigments, the obtained nanoparticles displayed poor crystallization, making it necessary to anneal at temperatures in the range of 600–800 °C to get well-crystallized nanoparticles with the rutile structure. Of course these nano-pigments can be prepared as stable dispersions in water or some organic media as inks for ink-jet printing. Nevertheless, the resulting nano-particles, i. e. nano-pigments, prepared by the polyol method after annealing poorly crystallized precursors did not present well-defined morphologies and suffered of some degree of agglomeration.

The hydrothermal/solvothermal synthesis of discrete and morphologically well-defined nanoparticles is a very used approach in which nano crystalline products are obtained from a solution of reactants, often metal salts, oxides, hydroxides or even metals in water or other organic solvent. That solution or dispersion is heated at a relatively low temperature, usually 100–200 °C, in a sealed reactor. In general, the subsequent high temperature treatment of the nanoparticulate solid is not necessary, since it can lead to the increase of grain size. However, some further annealing could be carried out if some phase transformation to a more stable crystalline form should occur, as long as no significant size increase or morphological lost takes place.

In the last decade a number of pigments were prepared by hydrothermal approaches, sometimes including either ultrasonication or microwave irradiation [6–10]. For instance,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nano-pigment has been prepared from a solution of aluminum and cobalt salts at pH 8.5 hydrothermally aged for 24–48 h in the range of temperature between 210 °C and 245 °C [6]. More recently, Obata et al. claimed the preparation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nano-particles with morphology of regular octahedrons, measuring around 70 nm, also from a solution containing both metallic salts at pH 12 subjected to a microwave-hydrothermal process at 200 °C for 2 h [7]. Also Kim et al. reported the preparation of this nano-pigment using similar reactants and pH but using an ultrasonic-hydrothermal method [8].

Though the Sb,Cr-containing  $\text{TiO}_2$  nano-pigment as aforementioned can be prepared by the polyol approach it seems interesting to search the structural, morphological and chromatic characteristics of these nano-pigments prepared by a hydrothermal-mediated technique. Although the hydrothermal approach has been used rarely for preparing rutile-based nano-pigments, it has been recently reported the preparation of Cr and Sb doped  $\text{TiO}_2$  by microemulsion-mediated solvothermal via [9]. In this paper, Jovani et al. synthesize  $\text{Cr}_{0.015}\text{Sb}_{0.015}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$  solid solution using a surfactant and co-surfactant, and cyclohexane as oil phase. Single phase anatase or rutile spheres, with sizes around 600 nm, were obtained as a function of the synthesis conditions. As far as we know, there are no reported results on the preparation of rutile-based nano-pigments by a hydrothermal-mediated approach where at least two dopant cations (Sb and Cr) take place in the process of formation of the final nano-pigment. The use of water as solvent in the process could ease the whole process. It is known that the hydrothermal preparation of  $\text{TiO}_2$ -based nanoparticles usually produces nanometric anatase whereas the nano-pigment should display the more stable rutile structure. Thus, an additional thermal processing as in the polyol approach is required to stabilize the rutile structure.

The main purpose, therefore, in the present paper is the preparation of  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , with  $0 \leq x \leq 0.2$ , nano-pigments by combining a hydrothermal technique yielding a crystalline

precursor with a subsequent annealing to improve their thermal stability. The structural, microstructural and chromatic parameters of the prepared nano-pigments will be compared with those reported for similar nano-pigments prepared by the polyol and microemulsion-mediated solvothermal techniques. The results obtained also will allow to confirm the mechanism of formation of the Cr,Sb- $\text{TiO}_2$  nano-pigments. Finally, the stability of these hydrothermally prepared nano-pigments in a conventional glaze will be checked.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Preparation of Sb- and Cr-containing rutile nano-pigments

A series of rutile-based nano-pigments with nominal stoichiometry  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , over the range  $0 \leq x \leq 0.2$ , were prepared by a hydrothermally-mediated approach. The overall processing leading to the nano-pigments encompass two steps, hydrothermal aging and annealing. The experimental conditions in the hydrothermal process are similar to the ones previously reported in the literature [11] and can be summarized as follows. The required amount of tetraisopropyl orthotitanate ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , TiP) was added to an aqueous solution containing triethanolamine (TEOA) as complexing agent. The TiP/TEOA molar ratio in the water solution was 1:2. To that solution the stoichiometric amounts of  $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$  and  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  were subsequently added. The concentration reached in the final solution, referred to  $(\text{Cr,Sb,Ti})\text{O}_2$ , was around 0.25 M. The solution containing all the reagents was poured into a PTFE-lined stainless steel autoclave and aged at 100 °C for 24 h followed by a second step at 140 °C for 72 h. The obtained precipitate was separated by centrifugation, washed three times with ethanol and dried. In order to develop rutile crystalline form as the only phase in the Cr- and Sb-containing  $\text{TiO}_2$  samples, the as-obtained dried precipitates were annealed at different temperatures in the range between 800 and 1200 °C for 1 h.

### 2.2. Techniques of characterization

Chemical, structural and microstructural changes over the whole process leading to Sb- and Cr-containing  $\text{TiO}_2$  solid solution nano-pigments were carried out by different techniques.

XRD analysis of powder samples were performed in a Bruker D-8 Advance diffractometer, using  $\text{Cu K}_\alpha$  radiation, with 1 and 3 mm divergence and antiscattering slits respectively and a  $3^\circ$   $2\theta$  range Lynxeye linear detector. The X-ray powder diffraction patterns were run from  $20$  to  $100^\circ$   $2\theta$  with a step size of  $0.02^\circ$   $2\theta$  and an accumulated counting time of 2 s. The crystallite size of the prepared materials was determined through the analysis of XRD data by Scherrer's method, using  $\text{LaB}_6$  to evaluate the instrumental XRD line broadening.

Raman spectra of annealed samples were obtained by means of a Raman spectrometer (Model XploRA, Horiba) with 638 nm laser. The samples were measured in backscattering geometry at room temperature. A  $100\times$  microscope objective was used to focus the excitation laser on the sample and collect the scattered light to the spectrometer. More than 3 different areas were analyzed per sample, to obtain representative results. Exposure time was 10 s and number of acquisitions was 5. Data acquisition was carried out with the LabSpec 6 software packages from Horiba Scientific.

UV–vis DR spectra of the specimens (Model V-670, Jasco) were obtained in the range of 200–2500 nm.  $L^*a^*b^*$  parameters of representative specimens were measured using the above Jasco spectrophotometer with a standard lighting C, following the CIE- $L^*a^*b^*$  colorimetric method recommended by the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). In this color system,  $L^*$  is the color

lightness ( $L^* = 0$  for black and 100 for white),  $a^*$  is the green (–)/red (+) axis, and  $b^*$  is blue (–)/yellow (+) axis.

The size and shape of the final nanoparticles were observed by FESEM using a Hitachi 4800 (Hitachi Ltd. Tokyo, Japan) at 20–30 kV. Samples were prepared by dispersing as-produced powders in water and setting a drop of the suspensions on the surface of an aluminium holder. Before the examination, specimens were coated with Au-Pd in an ion beam coater. EDX of samples was also obtained by the same microscope working at 20 kV.

TEM observations were performed at 100 kV in a Jeol 1010 electron microscope (Tokyo, Japan). Samples were prepared by dispersing the dry powders in water with ultrasonication (150 W, 10 min) and setting a drop of the suspensions on copper grids that had previously been coated with a holey thin carbon film.

HRTEM images and SAED were collected using a Tecnai G2 F20 field emission electron microscope equipped with a Gatan CCD camera. Data treatment was performed with Digital Micrograph software. The samples were prepared in a similar way to the ones for TEM.

The  $\zeta$  potential of the suspensions prepared by dispersion in water of the obtained powders was measured in a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) equipment. Stable, suitable for measurement 0.1 g/L aqueous dispersions of nanocrystals were obtained by sonication (10 s, 150 W) and subsequent adjustment to the different pH values with NaOH and HCl. The measurements were replicated three times.

Similarly to our previous study in which the polyol synthetic approach was studied [5], the stability and chromatic coordinates of a chosen nano-pigment prepared by the hydrothermal-mediated approach was evaluated in a commercial frit. The nano-pigments at different development stage, i. e. as-precipitated and after annealing at 800, 1000 and 1200 °C were mixed with an industrial CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub> frit (5 wt % of the nano-pigment) and after drying the samples were fired at 1050 °C for 5 min. Chromatic coordinates of the resulting colored glazes were also measured using a Chroma meter (Model CR-400, Konica Minolta).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Preparation of Sb- and Cr-codoped TiO<sub>2</sub> nano-pigments

Figs. 1S–3S show the XRD patterns of the samples with nominal compositions Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub>, Cr<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> and Cr<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>, as illustrative examples, after hydrothermal processing at 140 °C for 72 h and after subsequent annealing at different temperatures for 1 h. All peaks before annealing can be attributed to a phase with anatase structure (ICDD 00-021-1272). However, it is to note that for samples with high amount of dopants a series of very weak peaks at 27.4, 36.0, 39.2, 41.2, 44.0, 54.3, 56.6, 62.8 and 64.1 (2 $\theta^\circ$ ) appeared that can be attributed to a phase with rutile structure (ICDD 00-021-1276).

According to the literature the preparation of titanium dioxide based nanoparticles by a hydrothermal approach leads to different crystalline forms as well as size and morphology of the TiO<sub>2</sub> resulting particles, depending on the experimental reaction parameters, i. e. nature and concentration of the titanium source, pH, temperature and time of reaction and presence of stabilizers as complexing agents [11–15]. Ichinose et al. prepared anatase crystals of less than 20 nm in diameter by hydrothermal aging peroxo titanate acid solution (PTA) at a temperature above 100 °C for 6 h. The PTA solution was previously obtained by mixing titanate acid gel and hydroxide peroxide solution [12]. Rutile, which is the thermodynamically stable phase of titanium dioxide is commonly obtained by thermolysis or hydrothermal treatment of acidic solutions of TiCl<sub>4</sub> [13,14], usually in the form of rod-shaped

particles. According to Li et al., nanocrystalline rutile with average crystal size of 6.9–10.5 nm and high surface areas can be prepared by liquid hydrolysis of aqueous solution of TiCl<sub>4</sub> at low temperature. These authors state that the presence of nano rutile as crystal seed makes the formation of rutile more kinetically favorable [13]. Likewise, Yin et al. claim the preparation of nanosized rutile by autoclaving amorphous TiO<sub>2</sub> in the presence of citric and nitric acids [14]. In this report the rutile nanocrystal size is readily controlled by changing the pH of the reaction solution, the autoclaving time and the temperature. Also the results obtained by Zheng et al. indicate that brookite crystalline form can be prepared by hydrothermal treatment of titanium (IV) salt solutions, but often as large micrometric particles [15]. The authors indicate that the formation of pure brookite is favored by aging the gel obtained from titanium sulfate solution precipitated by NaOH. Furthermore, very recently the use of the microwave-hydrothermal reactions to prepare aqueous dispersions of TiO<sub>2</sub> particles for ink-jet printing was reported [16,17]. The reported ink-jet printing approach was suitable for the deposition of photocatalytically active, transparent titanium oxide from an aqueous, colloidal suspension. In this work the authors control the hydrolysis reaction of a titanium alkoxide precursor by adding complexing agents as citric acid and TEOA. It seems obvious that the main crystalline phase of a ceramic nanocrystal must be the stable crystalline form in the actual processing conditions of ceramic materials. It is known that the rutile crystalline form is the most stable form of titanium dioxide over a wide range of experimental conditions. Thus, our prepared samples after the hydrothermal process displaying anatase structure should be annealed at different temperatures in order to produce the phase transition to the rutile crystalline form. Figs. 1S–3S show the evolution of the XRD patterns of samples with nominal compositions Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub>, Cr<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> and Cr<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> as representatives of the trend of the series. As it can be seen, the phase transition for these doped samples took place in the range of temperatures between 600 and 800 °C. At 800 °C, once the phase transition was completed, the only crystalline phase present over the whole range of doped compositions displayed the structure of rutile. However, in the undoped composition the completeness of the phase transformation to rutile was only reached by annealing at 1000 °C. It is to note that on increasing the annealing temperature up to 1200 °C the rutile phase is also the only one detected. The corresponding XRD patterns after annealing at 1200 °C are displayed in Fig. 4S. From the results, some differences in the development of the target rutile crystalline phase can be pointed when compared with the polyol via [5]. While by the polyol approach the obtained precipitate after the chemical process is amorphous, a well-crystallized anatase is the product of the hydrothermal aging. High stability of the anatase phase with amounts of dopant was observed in hydrothermal samples in contrast with the corresponding samples prepared by the polyol via in which it seems that there is a straight crystallization of rutile from the amorphous precursor at around 600 °C [5]. The lower annealing temperature needed for the full development of the rutile crystalline form from the precipitates obtained by the polyol via can be attributed to their amorphous nature. Some differences are also clearly evidenced on comparing our crystallization path results toward the doped rutile and the ones previously reported by microemulsion-mediated solvothermal synthesis [9]. Thus, Jovany et al. reported the formation of anatase or rutile depending on the pH, i. e. urea amount, and temperature and time of the solvothermal aging of the microemulsion. At high pH the rutile phase crystallized whereas at lower pH the crystalline form was anatase. In our preparation after the hydrothermal aging well-developed anatase nanocrystals appeared and this phase seemed to be stabilized both, with the presence of TEOA and with dopants, at pH around 8 to 9. However, a main

purpose of our synthetic procedure is to control the microstructure of the final doped rutile nano-pigments in the series of samples with increasing contents of dopants, which will be discussed later.

It seems worthwhile at this point to evaluate the structural, microstructural and chromatic characteristics of the prepared rutile-based nano-powders samples in order to fulfill all the requirements to be used as ceramic nano-pigments.

### 3.2. Structural and microstructural characterization of Sb- and Cr-doped rutile nano-pigments

Fig. 1 shows the XRD patterns of all samples with nominal composition  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , over the range  $0 \leq x \leq 0.2$ , after annealing at  $800^\circ\text{C}$ , except the undoped sample, i. e. with  $x = 0$ , annealed at  $1000^\circ\text{C}$ . As it can be seen no secondary phases were detected so that it can be assumed that the crystalline nano-powders were made up by rutile single-phase. A closer look to the XRD patterns also evidenced both, a shift to lower angles and increasing broadness of peaks with the increase of nominal content of Sb and Cr dopants. Fig. 5S shows this shift at low and high angle. These facts have already been observed in samples prepared by the polyol approach in the same range of nominal compositions [5]. These results can be related to the formation of solid solutions based on the rutile structure containing increasing contents of Sb and Cr dopants, on the one side, and with the decrease of the crystallite size of the final nanopowders with higher contents of dopants, on the other side.

The Raman spectra of these samples also indicated the

formation of crystalline phases with rutile structure after heating at  $800^\circ\text{C}$ . Fig. 2 displays the Raman spectra of the hydrothermally prepared nanoparticles after subsequent heating at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h. Bands at around  $230$ ,  $440$  and  $610\text{ cm}^{-1}$  are present in all the samples, which can be associated respectively with  $E_g$  second-order effect and  $A_{1g}$  vibrational modes of rutile [18]. It is to be noticed that on increasing the nominal amount of dopant both an increased peak asymmetry and a reduction of the intensity/peak width ratio occurs. According with the literature, this fact can be associated with a decrease in crystallite size [19]. This statement can be confirmed by the determination of the crystallite size from the XRD patterns by the Scherrer equation. In this method the size of crystallites is determined as the size of the coherently diffracting crystalline domains. After having into account the instrumental broadness correction by using the  $\text{LaB}_6$  as standard, the crystallite size variation along the series of samples annealed at  $800^\circ\text{C}$  on increasing the amount of dopants in the [101] direction is shown in Fig. 6S and Table 1S. As it can be seen a clear trend of crystallite size lowering occurred when increasing the nominal dopant content. A similar trend was obtained for similar samples prepared by the polyol via [5]. That behavior of the crystallite size in samples prepared by the two different approaches over the same range of compositions suggest the increasing stabilization of the doped host lattice on increasing the amount of dopants up to  $x = 0.2$ . From the above results it has been proved the formation of single phase products with rutile structure in the complete range of studied compositions. Since our target is to prepare nano-pigments, the next step is to examine the microstructural characteristics of the obtained particles. FESEM micrographs of samples with nominal

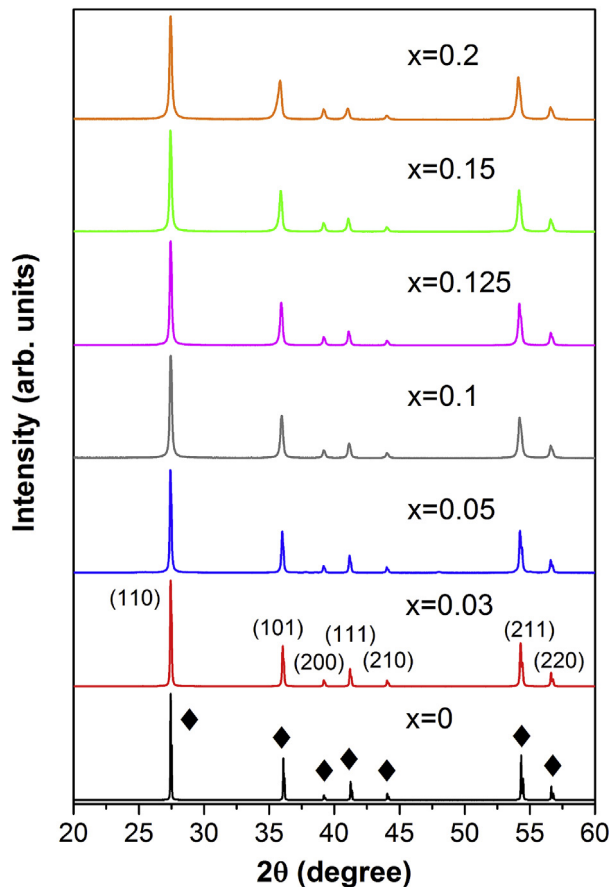


Fig. 1. XRD patterns of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , with  $0 \leq x \leq 0.2$ , prepared by hydrothermal aging followed by annealing the doped at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h and the undoped at  $1000^\circ\text{C}$  for 1 h. All peaks are associated with rutile.

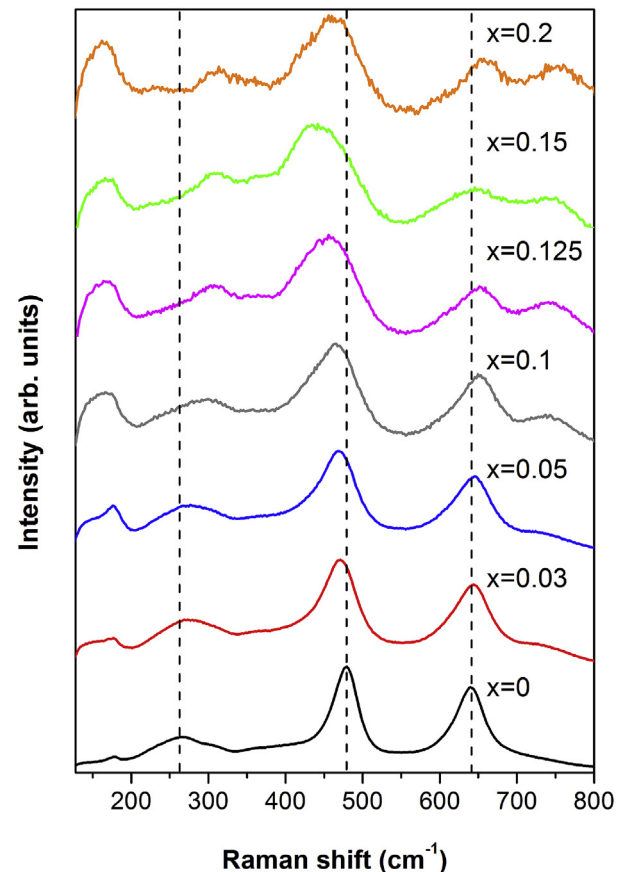


Fig. 2. Raman spectra of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h, with  $0 \leq x \leq 0.2$ .



composition  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , with  $x = 0.1$  and  $0.15$  annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h, as representative examples of the series of samples, are shown in Fig. 3. As can be seen after annealing the nanoparticles were still below 100 nm, and they remained disaggregated. It is also to note that on increasing the amount of dopant a bimodal size distribution became more evident. Moreover, after annealing those samples at 1000 and  $1200^\circ\text{C}$  for 1 h the nanoparticles did not experience a large growth and remained discrete as it is illustrated in Fig. 7S. Fig. 4 displays TEM micrographs of samples with nominal compositions  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ , and  $\text{Cr}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ . The images confirm the formation of discrete nanoparticles with well-defined morphologies after annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h. Remarkable differences in size, morphology and degree of agglomeration of the nanocrystals obtained by the present synthetic approach compared to others previously reported, i. e. polyol and microemulsion-mediated solvothermal via, were observed [5,9]. Thus, while our hydrothermally prepared doped anatase precursors annealed at  $800^\circ\text{C}$  developed discrete nanocrystals sized below 100 nm and well-defined morphologies over the whole range of compositions, the polyol technique give rise to agglomerated nanocrystals without defined morphologies. In contrast, the microemulsion-mediated solvothermal via provided spheres, with particle size of 600 nm for the sample with nominal composition  $\text{Cr}_{0.015}\text{Sb}_{0.015}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$ , i. e. with a relatively small amount of dopant.

In order to evidence that after annealing at relatively low temperature, the series of the obtained rutile-based nanoparticles

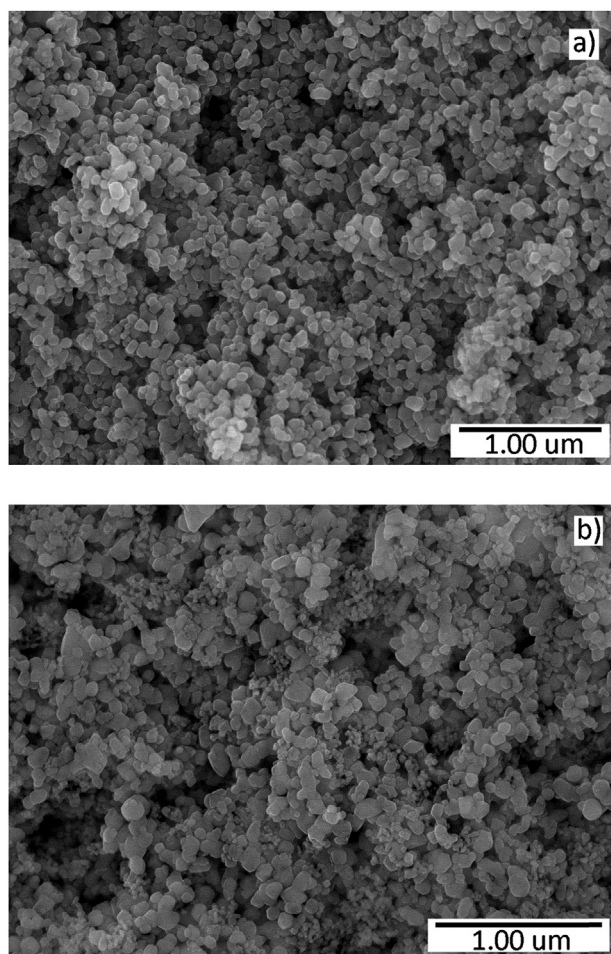


Fig. 3. FESEM micrographs of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h: a)  $x = 0.1$ ; b)  $x = 0.15$ .

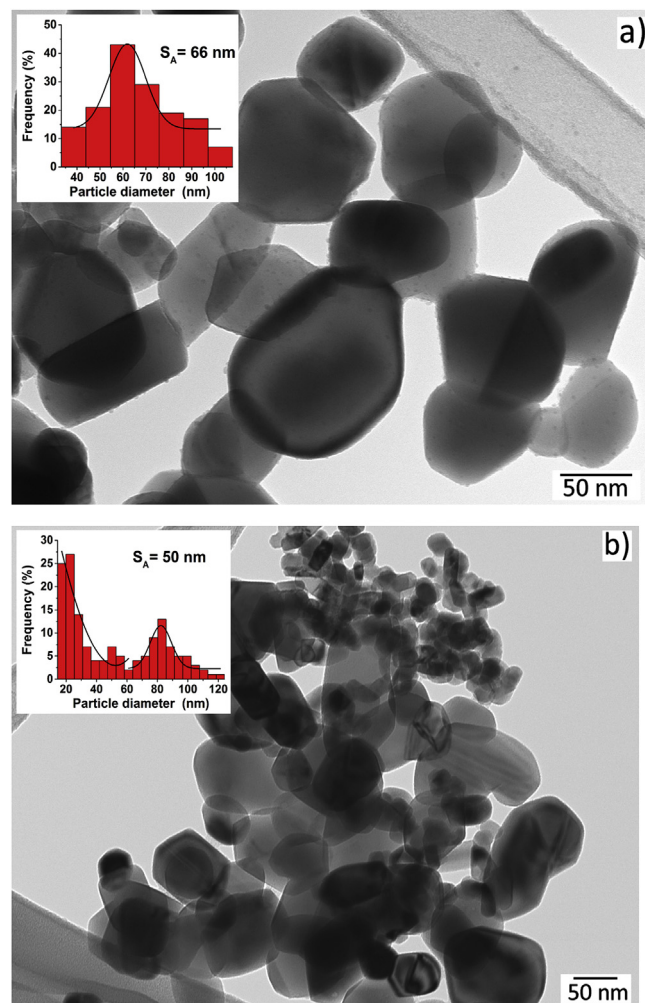


Fig. 4. TEM micrographs of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h: a)  $x = 0.1$ ; b)  $x = 0.15$ .

contained amounts of dopants on increasing their nominal amount, EDX spectra of the series of samples after annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h were performed. Fig. 8S displays the EDX spectra of samples with nominal compositions  $\text{Cr}_{x0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_{x0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$  and  $\text{Cr}_{0.2}\text{Sb}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$  after annealing. The relative increase of the Cr and Sb dopants in the nanoparticles displaying the rutile phase is clearly proved by the rise of the relative intensities of  $K_\alpha$  and  $L_\alpha$  lines corresponding to Cr and Sb, at 5.41 and 3.60 keV, respectively. These results contrast with the ones obtained for the series of samples prepared by the polyol approach over the same range of compositions [5]. We found that the intensity of the line corresponding to Sb increased along the series whereas the intensity of the Cr  $K_\alpha$  line remained almost constant along the same series of compositions. From these qualitative results it can be assumed that in the samples prepared by the hydrothermal-mediated via the incorporation of Cr and Sb increased along the series of samples on increasing the nominal amount of dopants whereas the ones prepared via polyol incorporate larger amounts of Sb than Cr.

The aforementioned shift of the diffraction lines in the XRD patterns of samples annealed at  $800^\circ\text{C}$  qualitatively evidenced that the amount of dopants in the rutile lattice increased on raising the nominal amount of Cr and Sb in the starting mixtures. However, it seems worthwhile to calculate the lattice parameter variation on increasing the nominal amount of dopants in order to check this

trend. The lattice parameters of the series of the hydrothermally prepared samples after annealing at 800 °C for 1 h are shown in Table 2S and Fig. 5. It can be seen that both  $a$  and  $b$  parameters and the lattice volume increased with the increase of nominal dopant content, which can be understood by the replacement of a structural cation by a larger one in the available structural sites. Taking into account the radii of  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Sb}^{5+}$  in an oxide octahedral environment, which are 0.605, 0.615 and 0.61, respectively [20], the lattice volume variation trend seems consistent with a substitutional mechanism written down as  $2 \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Sb}^{5+}$ , in which the electroneutrality is kept. The almost linear variation of the lattice volume with the nominal amount of dopants is in agreement with the one previously obtained for the polyol synthetic approach [5] and confirm the solid solution nature of the Cr,Sb-TiO<sub>2</sub> rutile nano-pigmenting system.

The DR spectra of hydrothermal and subsequent annealing of samples at 800 °C shown in Fig. 6 confirm the above described assumption on the presence of chromium as  $\text{Cr}^{3+}$ . As it can be seen a strong band appeared at energies over 400 nm in undoped rutile that can be attributed to the  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  charge transfer process [21]. The spectra of all doped samples bore a resemblance, showing two main bands. The first one as extension of the aforementioned oxide-Ti<sup>4+</sup> charge bands is centred at around 450 nm and the second one appears at around 720 nm. According to the literature the  $\text{Cr}^{3+}$  cation in octahedral oxide coordination, as it is in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, displays two bands at around 460 and 600 nm being associated on the basis of the Tanabe-Sugano diagram with  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  and  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  (F) spin-allowed transitions [22]. As can be seen the second band appearing at 720 nm in our Cr,Sb-codoped TiO<sub>2</sub> samples was slightly shifted to lower energies with respect to that showed in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. With regard to the band at around 450 nm is to note that it has also been attributed to the  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  charge transfer [23]. The DR spectra of the series of samples shown in Fig. 6 were very similar to the ones reported for the same series of samples prepared via polyol [5]. With regard to the reported spectrum displayed by the sample prepared through microemulsion-mediated solvothermal approach [9] the main difference with the DR spectra of the samples with the same nominal composition prepared both by the polyol and the hydrothermal-mediated approach was the intensity of the band appeared at 720 nm associated with the  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  (F) transitions of  $\text{Cr}^{3+}$  in octahedral coordination. These differences could be attributed to different amounts of  $\text{Cr}^{3+}$  incorporated into

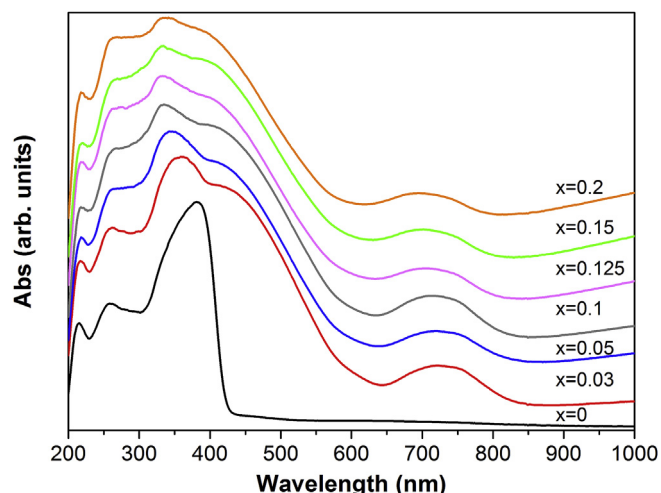


Fig. 6. UV-Vis DR of nano-pigments  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

the rutile host lattice.

In order to get a more complete picture on the structural and nanostructural characteristics of the solid solution nano-pigment, samples prepared annealing at 800 °C for 1 h the hydrothermally prepared Cr- and Sb anatase nanoparticles, were studied by HRTEM. The main purpose for this complementary study was to prove the single crystal nature of the final nanoparticles. Fig. 7a displays the HRTEM image of the sample with nominal composition  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h, as an illustrative example. The image confirms the presence of well-dispersed and well-defined morphologically nanoparticles. The SAED pattern showed in Fig. 7b confirms the high crystallinity degree of the nanoparticles in sample. All rings in the pattern can be unambiguously assigned to a crystalline phase with rutile structure. The HRTEM image of a single-crystal nanoparticle is shown in Fig. 8a. This image clearly shows ordered fringes corresponding to the crystalline planes. The spacing of the lattice fringes shown in Fig. 8b of 0.34 nm can be assigned to the (110) plane of a unit cell with lattice parameter  $a = b = 4.59 \text{ \AA}$  in agreement with the XRD data of  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ . SAED pattern of the single nanoparticle is also shown in Fig. 8c. The pattern clearly demonstrated the single-crystal nature of the nanoparticles and was indexed in accordance with the tetragonal  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  unit cell.

### 3.3. Colorimetric parameters of the Cr- and Sb-codoped nano-pigments

The chromatic coordinates of the nano-pigments  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , over the range  $0 \leq x \leq 0.2$ , prepared by hydrothermal aging and further annealing at 800 °C are shown in Fig. 9. In general, the luminosity ( $L^*$ ) remained almost constant with increasing the dopant amounts whereas the chromatic parameters  $a^*$  and  $b^*$  decrease on raising the amount of Cr- and Sb co-dopants in the rutile host lattice. However, the chromatic parameters in the range of compositions up to  $x = 0.1$  were acceptable for industrial application. In order to evaluate the thermal stability of the nano-pigments over the whole range of the prepared compositions, the colors of the nano-pigments annealed at 800, 1000 and 1200 °C are shown in Fig. 10. As can be seen the codoped nano-pigments showed brilliant orange to yellow colors as the dopant content increased, being stable even at 1200 °C.

At this point it seems worthwhile to test the stability of the prepared nano-pigments after glazing. Thus, mixtures of a chosen

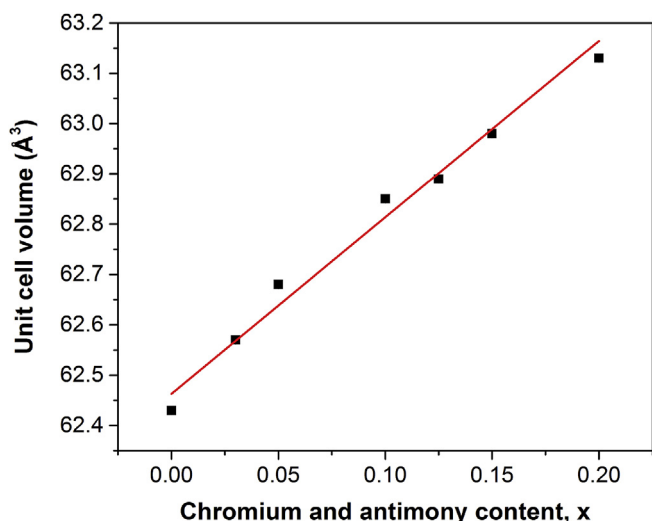
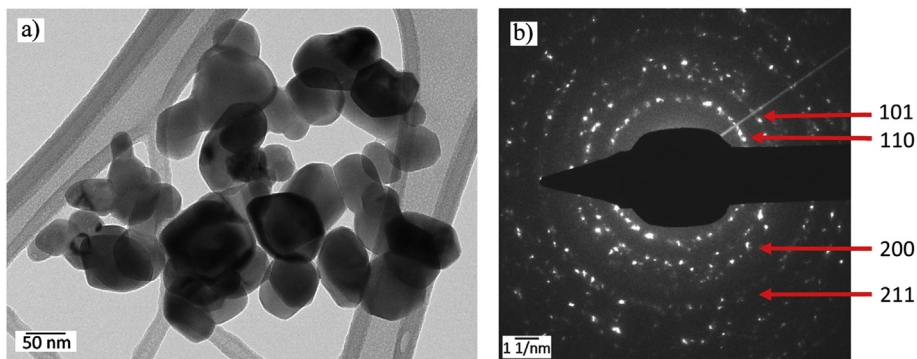
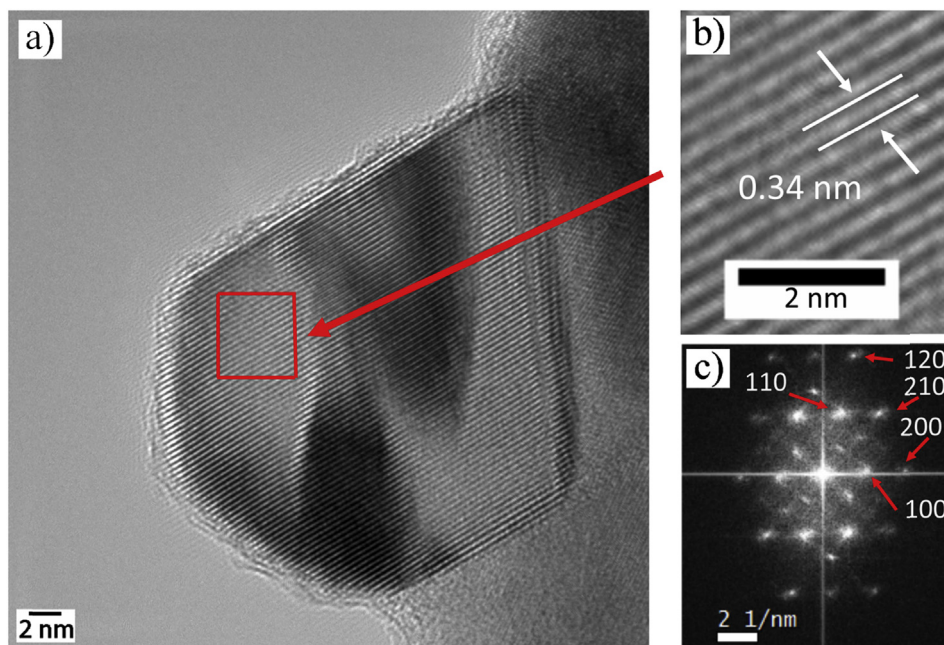


Fig. 5. Unit cell volume of precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.



**Fig. 7.** a) HRTEM micrograph of sample with nominal composition  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h; b) SAED pattern of the set of nano-pigment particles of the same sample.



**Fig. 8.** a) HRTEM image of a nanocrystal of nominal composition  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h; b) HRTEM image of a single  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ ; c) SAED pattern from the same nanocrystal.

nano-pigment, without and with different thermal annealing, together with a frit were subjected to a thermal cycle at  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 min. Fig. 11 displays the color of glazes obtained for the nano-pigment with nominal composition  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  without further annealing, i. e. after the hydrothermal aging, and after annealing at  $800$ ,  $1000$  and  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Also the colorimetric parameters of these four colored glazes and the reference containing only frit are shown in Fig. 12. As can be seen good thermal and chemical stability into the frit was obtained in all samples and the nano-pigments acquired orange color after glazing, even that without additional annealing after the hydrothermal aging.

#### 3.4. Stability of Sb- and Cr-doped rutile solid solution nano-pigments in aqueous medium

In order to be suitable for industrial application the prepared oxidic nano-pigments should form stable dispersions. In general, the stabilization of colloidal dispersions of oxidic nanopowders can be achieved by electrostatic, steric or electro-steric interactions. A common way to evaluate the stability of colloidal dispersions is by

the so-called isoelectric point (IEP) and the magnitude of the  $\zeta$  potential. Fig. 13 shows the IEP and  $\zeta$  potential of two nano-pigments with nominal stoichiometry  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , with  $x = 0.05$  and  $0.1$ , after annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. As can be seen the IEP was around pH 6 and 7 for nominal nano-pigments  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  and  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ , respectively. It is well-known that in dispersions where the  $\zeta$  potential is close to zero the nano-particles tend to agglomerate. With regard to the stability of the nano-pigment dispersions in water it is assumed that for  $\zeta$  potential higher than  $+30\text{ mV}$  and lower than  $-30\text{ mV}$  agglomeration is hindered by the electrostatic repulsion. Fig. 13 shows that the used hydrothermal-thermal annealing approach produced nano-pigments with non-aggregated, stable aqueous dispersions at  $\text{pH} > 8$ . It is to note, that the pH values required for getting stable colloidal dispersions of Cr- and Sb-codoped rutile nanoparticles were slightly higher than those of the materials prepared by the polyol approach. Anyway, the  $\zeta$  potential values for stable colloidal dispersions of nano-pigments prepared by the hydrothermal-thermal annealing approach were comparable to those reported in the literature [24–26]. However, the industrial application

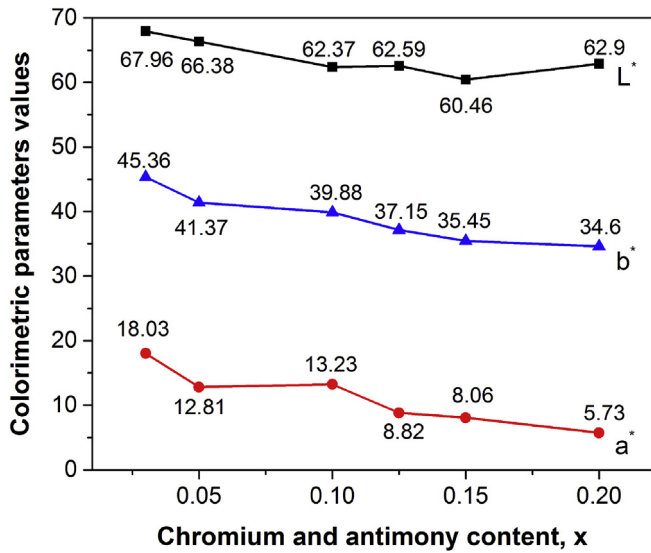


Fig. 9. Chromatic coordinates of nano-pigments  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  after annealing at 800 °C for 1 h.

usually involves a dispersant such as glycol, so important properties as surface tension, density or viscosity of the ink should be optimized [9,27].

3.5. Conclusions

Structurally and morphologically improved orange Cr- and Sb-

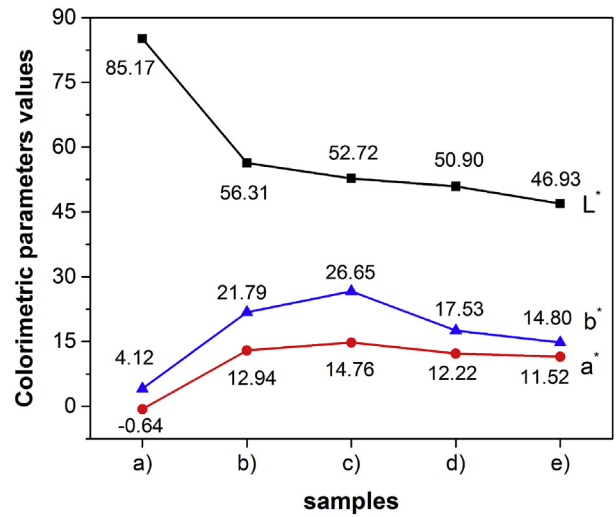


Fig. 12. Colorimetric parameters of glaze without nano-pigment a); and, with as-prepared hydrothermally nano-pigment b); with nano-pigment annealed at 800 °C c); with nano-pigment annealed at 1000 °C d); and with nano-pigment annealed at 1200 °C e).

containing  $\text{TiO}_2$  nano-pigments based on the rutile structure were prepared by a hydrothermal-mediated approach. By hydrothermal aging of stoichiometric mixtures of reagents Cr- and Sb-containing anatase nanocrystals were precipitated. The anatase to rutile phase transformation of doped anatase nanocrystals occurred in the range of temperature 600–800 °C. Discrete, no-agglomerated Cr- and Sb-containing rutile solid solution nano-

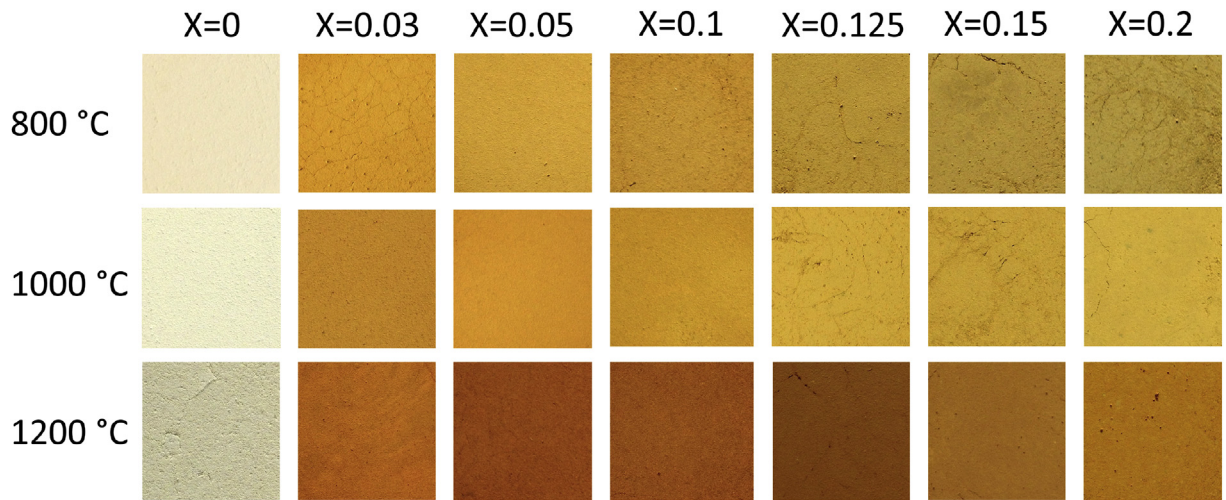


Fig. 10. Photograph of nano-pigments  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  after annealing at 800, 1000 and 1200 °C for 1 h.

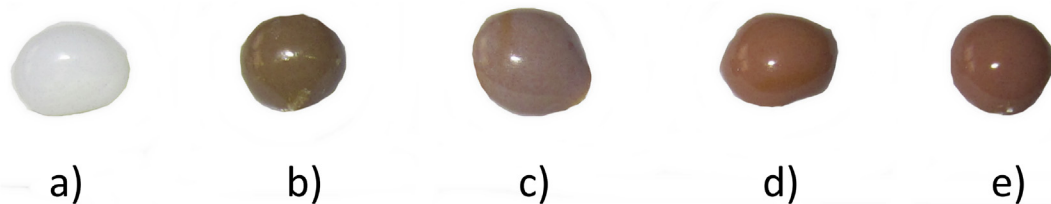
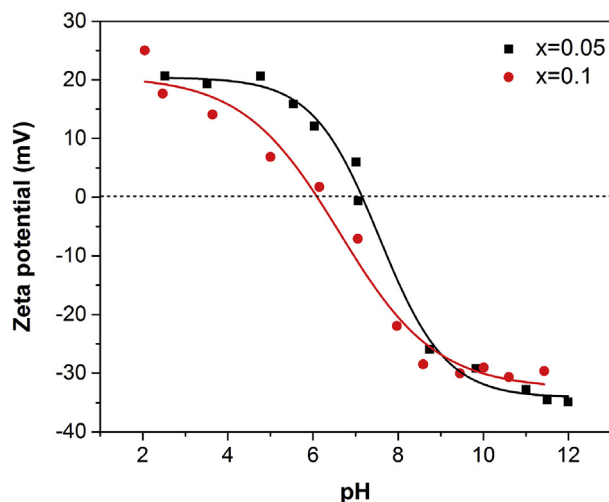


Fig. 11. Photograph after glazing with the nano-pigment with nominal composition  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  without and with annealing at different temperatures: a) frit; b) with pigment as-obtained hydrothermally; c) with pigment annealed at 800 °C; d) with pigment annealed at 1000 °C; and e) with pigment annealed at 1200 °C.



**Fig. 13.**  $\zeta$  potential and IEP of precipitates  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. Black squares and red circles correspond to compositions  $x = 0.05$  and  $x = 0.1$ , respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

pigments sized below 60 nm and with well-defined morphologies were obtained after short annealing of the anatase solid solution precursors at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . The pigmenting nanoparticles showed a well-defined morphology. Interestingly, it seems that by this synthetic approach a higher content of chromium entered into the rutile structure in contrast with other previously used synthetic procedures. The chromatic coordinates of both the prepared nanoparticles and the corresponding glazed materials reached similar values to those displayed by conventional micrometric and unconventional nanometric orange pigments. The favorable microstructural characteristics and the zeta ( $\zeta$ ) potential values of aqueous dispersions of the prepared nano-pigments pointed them out as good candidates for ink-jet printing. From the fundamental view, the obtained structural and compositional results allowed confirming that this nano-pigmenting system is in fact a solid solution of Cr and Sb in the  $\text{TiO}_2$  rutile structure over the whole range of studied compositions.

Finally, it is emphasized that the annealing at relatively low temperature of the products prepared by a hydrothermal-approach can be a synthetic procedure suitable to produce inorganic pigmenting systems with the high-quality required to be used in the ink-jet printing industrial process.

#### Acknowledgments

This work was financially supported by the Ministry of Science and Technology of Spain through project Consolider Ingenio 2010 CSD2010-00065 and Generalitat Valenciana through project Prometeo II/2015/002.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.020>.

#### References

- [1] Burgyan A, Eppler RA. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. *Ceram Bull* 1983;62:1001–3.
- [2] Baldi G, Bitossi M, Barzanti A. Ceramic colorants in the form of nanometric suspensions. US Patent 2008;7316741 B2.
- [3] Cavalcante PMT, Dondi M, Guarini G, Raimondo M, Baldi G. Color performance of ceramic nano-pigments. *Dyes Pigm* 2009;80:226–32.
- [4] Gardini D, Dondi M, Costa AL, Matteucci F, Biosi M, Galassi C, et al. Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy. *J Nanosci Nanotechnol* 2008;8:1979–88.
- [5] Calatayud JM, Pardo P, Alarcón J. Cr- and Sb-containing  $\text{TiO}_2$  inorganic orange nano-pigments prepared by a relative long hydrocarbon chain polyol. *Dyes Pigm* 2016;34:1–8.
- [6] Chen Z, Shi E, Li W, Zheng Y, Zhong W. Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment. *Mater Lett* 2002;55:281–4.
- [7] Obata S, Kato M, Yokoyama H, Iwata Y, Kikumoto M, Sakurada O. Synthesis of nano  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment for ink-jet printing to decorate porcelain. *J Ceram Soc Jpn* 2011;119:208–13.
- [8] Kim JH, Son BR, Yoon DH, Hwang KT, Noh HG, Cho WS, et al. Characterization of Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nano-pigment synthesized by ultrasonic hydrothermal method. *Ceram Int* 2012;28:5707–12.
- [9] Jovani M, Domingo M, Machado TR, Longo E, Beltrán-Mir H, Cordoncillo E. Pigments based on Cr and Sb doped  $\text{TiO}_2$  by microemulsion-mediated solvothermal synthesis for inkjet printing on ceramics. *Dyes Pigm* 2015;116:106–13.
- [10] Pan Z, Wang Y, Huang H, Ling Z, Dai Y, Ke S. Recent development on the preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceram Int* 2015;41:12515–28.
- [11] Sugimoto T, Okada K, Itoh H. Synthesis of uniform spindle-type titania particles by the sol-gel method. *J Colloid Interface Sci* 1997;193:140–3.
- [12] Ichinose H, Terasaki M, Katsuki H. Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo titanate acid solution. *J Ceram Soc Jpn* 1996;104:715–8.
- [13] Li Y, Fan Y, Chen Y. A novel method for preparation of nanocrystalline rutile  $\text{TiO}_2$  powders by liquid hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ . *J Mater Chem* 2002;12:1387–90.
- [14] Yin H, Wada Y, Kitamura T, Kambe S, Murasawa S, Mori H, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  using amorphous phase  $\text{TiO}_2$ . *J Mater Chem* 2001;11:1694–703.
- [15] Zheng Y, Shi E, Cui S, Li W, Hu X. Hydrothermal preparation of nanosized brookite powders. *J Am Ceram Soc* 2000;83:2634–6.
- [16] Arin M, Watté J, Pollefeyt G, Bruysser KD, Driessche IV, Lommens P. Low temperature deposition of  $\text{TiO}_2$  layers from nanoparticle containing suspensions synthesized by microwave hydrothermal treatment. *J Sol-Gel Sci Technol* 2013;66:100–11.
- [17] Arin M, Lommens P, Hopkins SC, Pollefeyt G, Eycken JVD, Ricart S, et al. Deposition of photocatalytically active  $\text{TiO}_2$  films by ink jet printing of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle suspensions obtained from microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Nanotechnology* 2012;23:165603–13.
- [18] Zhang Y, Harris CX, Wallenmeyer P, Murowchick J, Chen X. Asymmetric lattice vibrational characteristics of rutile  $\text{TiO}_2$  as revealed by laser power dependent Raman spectroscopy. *J Phys Chem C* 2013;117:24015–22.
- [19] Swamy V. Size-dependent modifications of the first-order Raman spectra of nanostructured rutile  $\text{TiO}_2$ . *Phys Rev B* 2008;77:195414–4.
- [20] Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst B* 1969;25:925–46.
- [21] Marfunin AS. Physics of minerals and inorganic materials. An introduction. first ed. Berlin: Springer-Verlag; 1979.
- [22] Carda J, Monrós G, Escribano P, Alarcón J. Synthesis of uvarovite garnet. *J Am Ceram Soc* 1989;72:160–2.
- [23] Tian B, Li C, Zhang J. One-step preparation, characterization and visible light photocatalytic activity of Cr-doped  $\text{TiO}_2$  with anatase and rutile bicrystalline phases. *Chem Eng J* 2012;191:402–9.
- [24] Bijarbooneh FH, Zhao Y, Kim JH, Sun Z, Mlagras V, Aboutalebi SH, et al. Aqueous colloidal stability evaluated by zeta potential measurement and resultant  $\text{TiO}_2$  for superior photovoltaic performance. *J Am Ceram Soc* 2013;96:2636–43.
- [25] Suttiponpanit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res Lett* 2011;6:27–34.
- [26] Pacia M, Warszyński P, Macyk W. UV and visible light active aqueous titanium dioxide colloids stabilized by surfactants. *Dalton Trans* 2014;43:12480–5.
- [27] Dondi M, Blosi M, Gardini D, Zanelli C. Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview. *Castellón Qualicer* 2012:1–11.

## Supplementary Information

### Hydrothermal-mediated synthesis of orange Cr, Sb-containing TiO<sub>2</sub> nano-pigments with improved microstructure

José Miguel Calatayud, Pablo Pardo and Javier Alarcón

University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-Burjasot (Valencia), Spain

Figure 1S. XRD patterns of sample Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub> after hydrothermal aging and subsequent annealing at different temperatures for 1h. ★ anatase and ◆ rutile.

Figure 2S. XRD patterns of sample Cr<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> after hydrothermal aging and subsequent annealing at different temperatures for 1h. ★ anatase and ◆ rutile.

Figure 3S. XRD patterns of sample Cr<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> after hydrothermal aging and subsequent annealing at different temperatures for 1h. ★ anatase and ◆ rutile.

Figure 4S. XRD patterns of sample Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub>, over the range 0 ≤ x ≤ 0.2, after hydrothermal aging and subsequent annealing at 1200 °C for 1h. ◆ rutile.

Figure 5S. XRD patterns at low and high 2θ° angle of compositions Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> after hydrothermal aging and annealing at 800 °C for 1h.

Figure 6S. Crystallite size along the [101] direction of samples Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> annealed at 800 °C for 1 h.

Fig. 7S. FESEM micrographs of samples Cr<sub>x</sub>Sb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>2</sub> prepared by hydrothermal aging followed by annealing at 1000 and 1200 °C for 1h: a) x=0.1 at 1000 °C (bar=1

$\mu\text{m}$ ); b)  $x=0.1$  at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (bar=  $4\text{ }\mu\text{m}$ ); c)  $x=0.15$  at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (bar= $1\text{ }\mu\text{m}$ ); d)  $x=0.15$  at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (bar=  $4\text{ }\mu\text{m}$ ).

Figure 8S. EDX spectra of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1h: a)  $x=0.05$ ; b)  $x=0.15$  and c)  $x=0.2$ .

Table 1S. Crystallite size along the [101] direction of precipitates with nominal compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1h.

Table 2S. Lattice parameters and figures of merit of  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  rutile-based nanoparticles prepared after annealing at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h.

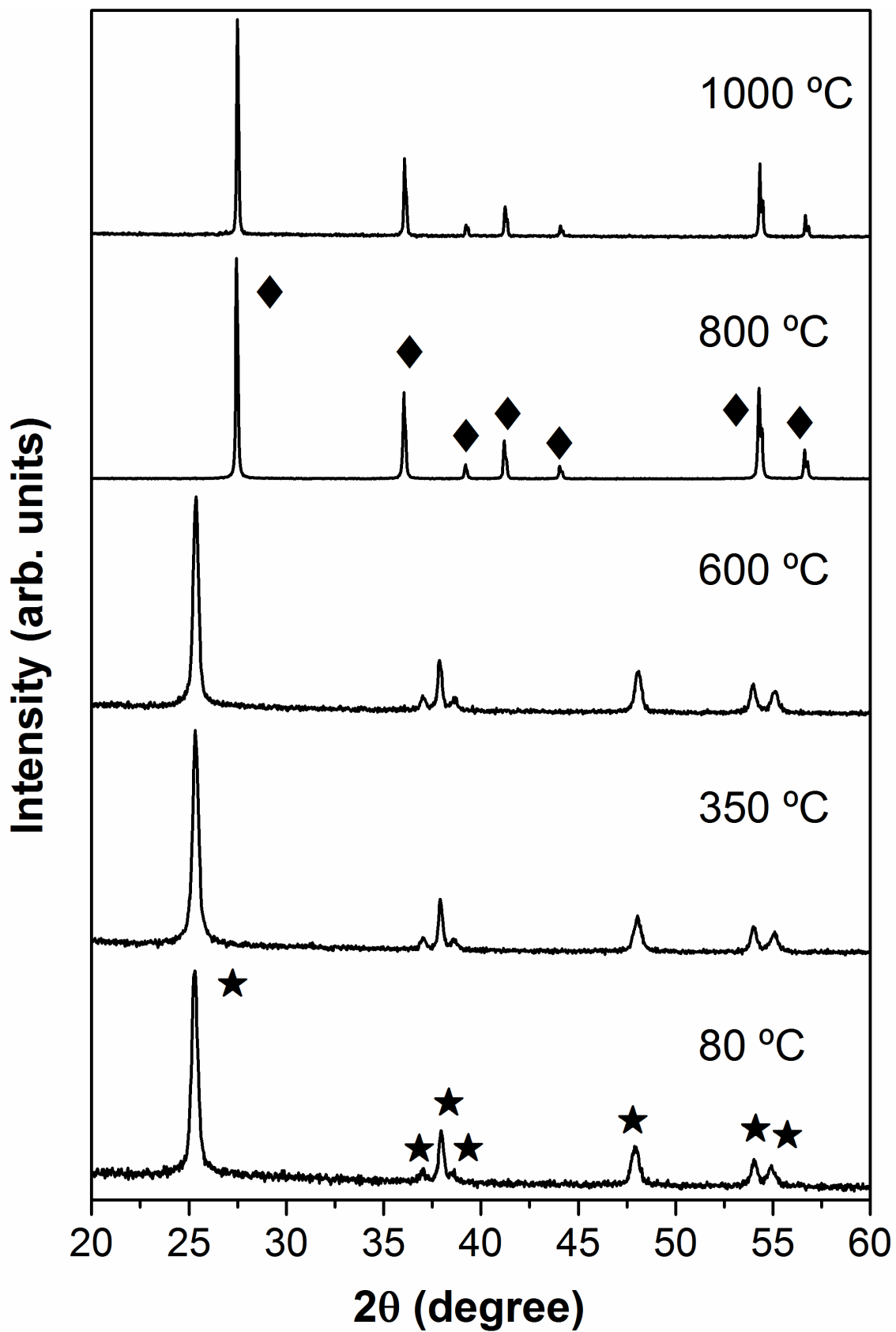


Figure 1S. XRD patterns of sample  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  after hydrothermal aging and subsequent annealing at different temperatures for 1h. ★ anatase and ◆ rutile.



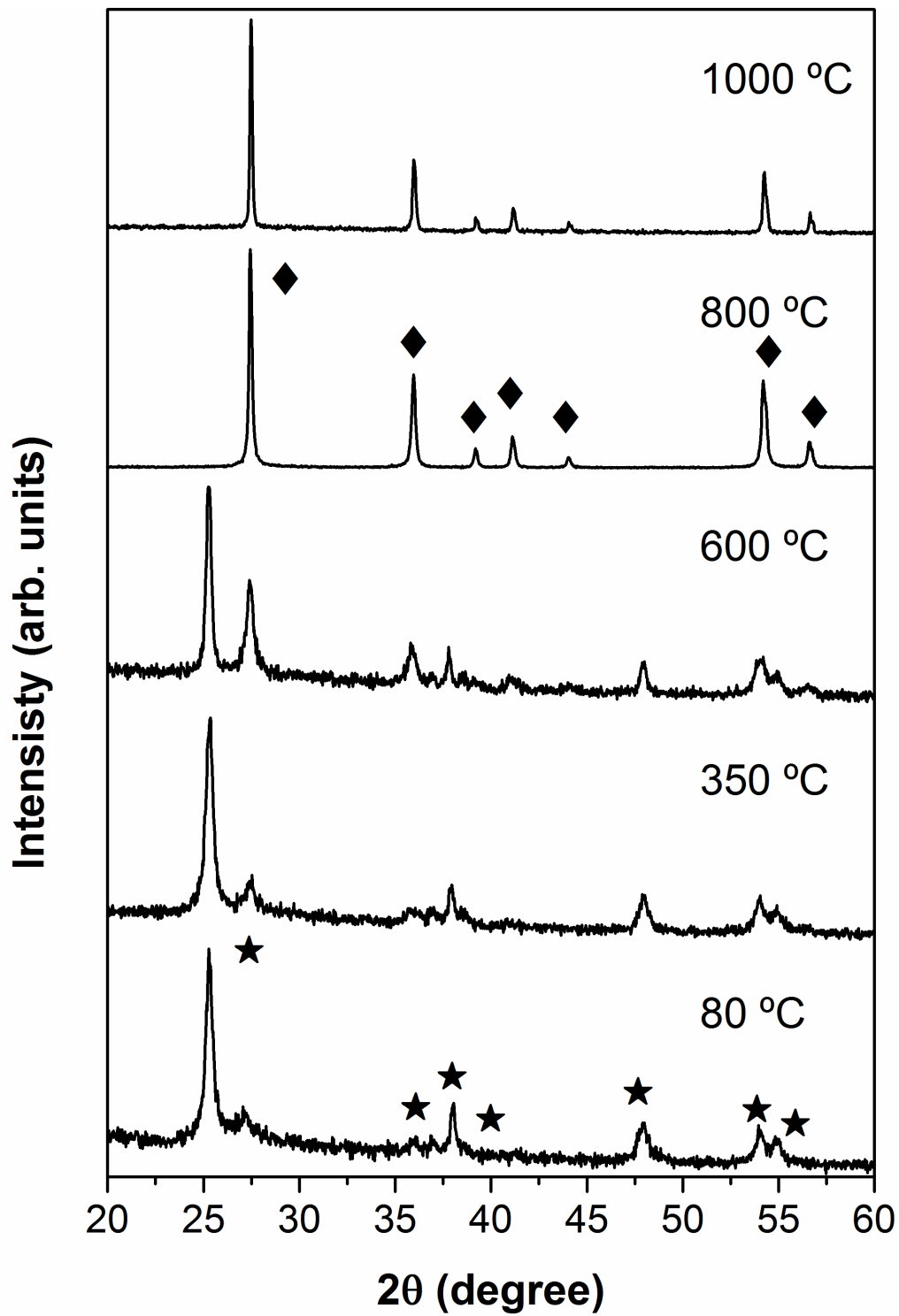


Figure 2S. XRD patterns of sample  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  after hydrothermal aging and subsequent annealing at different temperatures for 1h. ★ anatase and ◆ rutile.

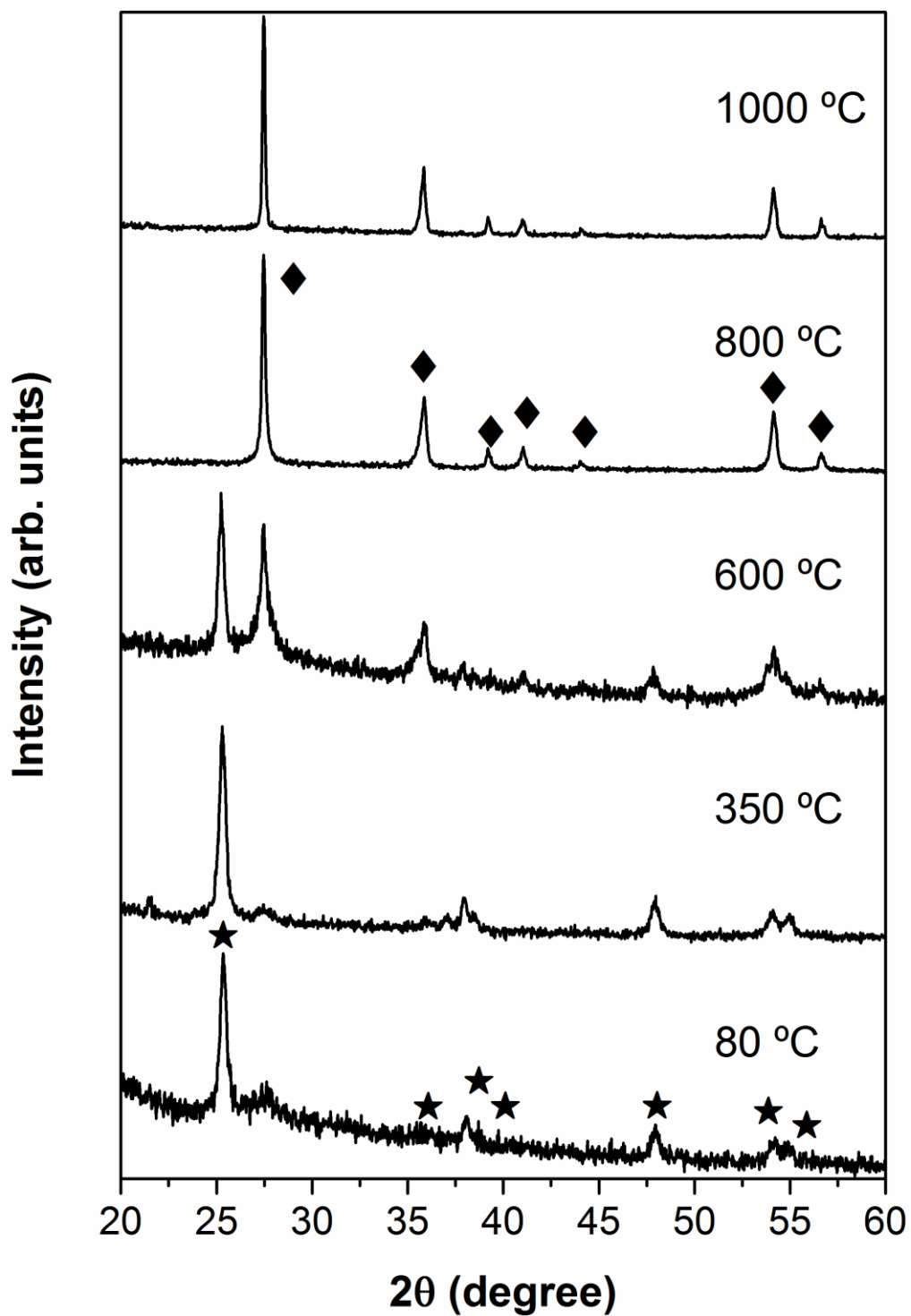


Figure 3S. XRD patterns of sample  $\text{Cr}_{0.2}\text{Sb}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$  after hydrothermal aging and subsequent annealing at different temperatures for 1h. ★ anatase and ◆ rutile.

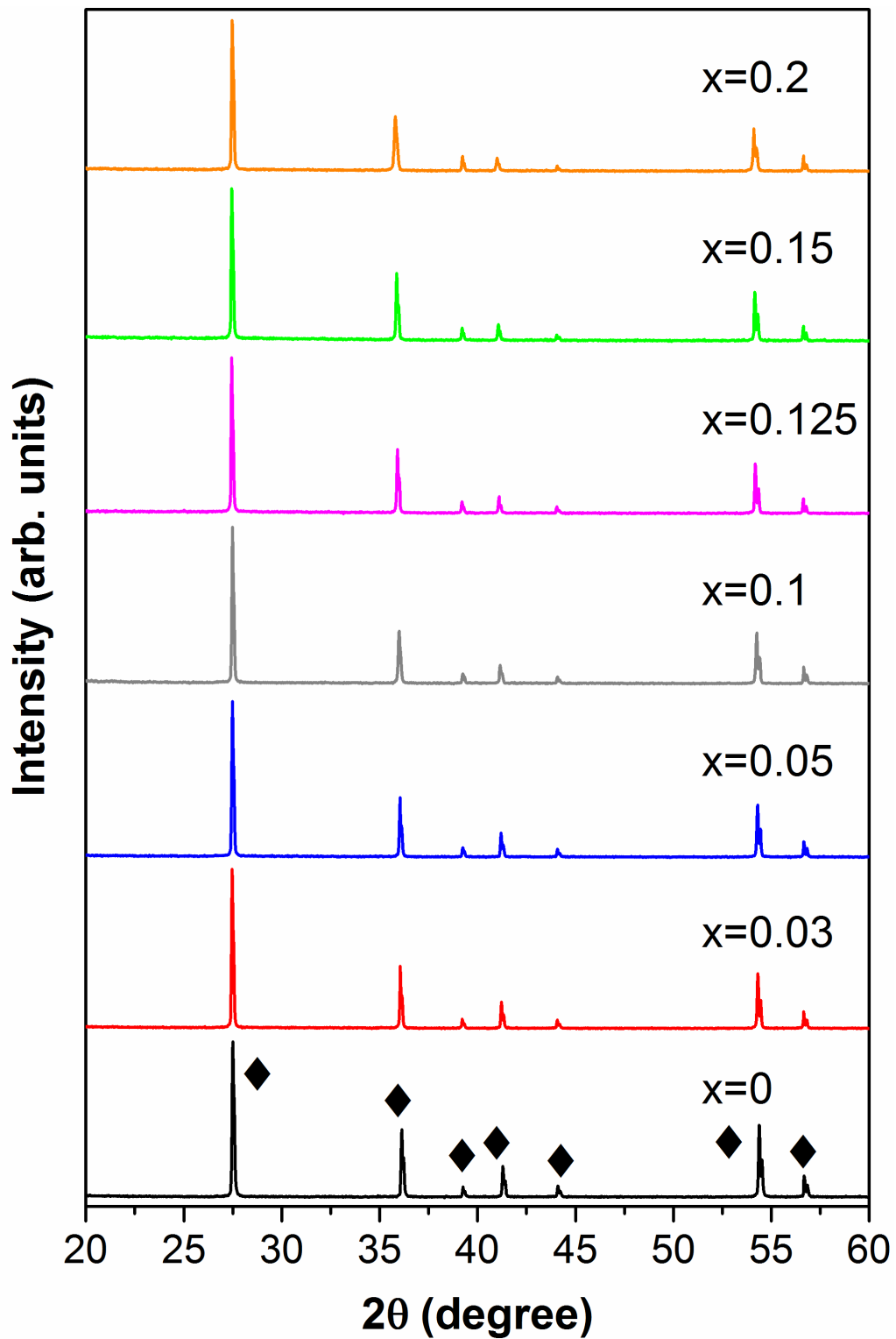


Figure 4S. XRD patterns of sample  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$ , over the range  $0 \leq x \leq 0.2$ , after hydrothermal aging and subsequent annealing at 1200 °C for 1h.  $\blacklozenge$  rutile.

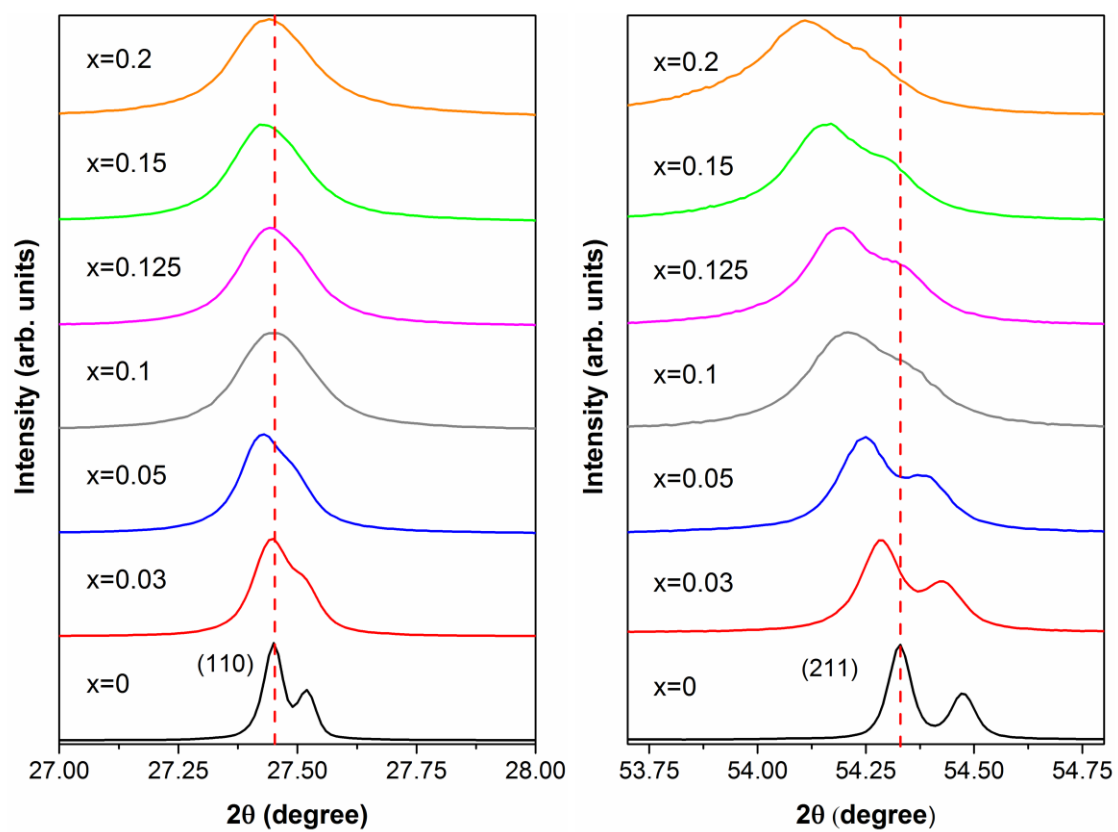


Figure 5S. XRD patterns at low and high  $2\theta^\circ$  angle of compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  after hydrothermal aging and annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 1h.

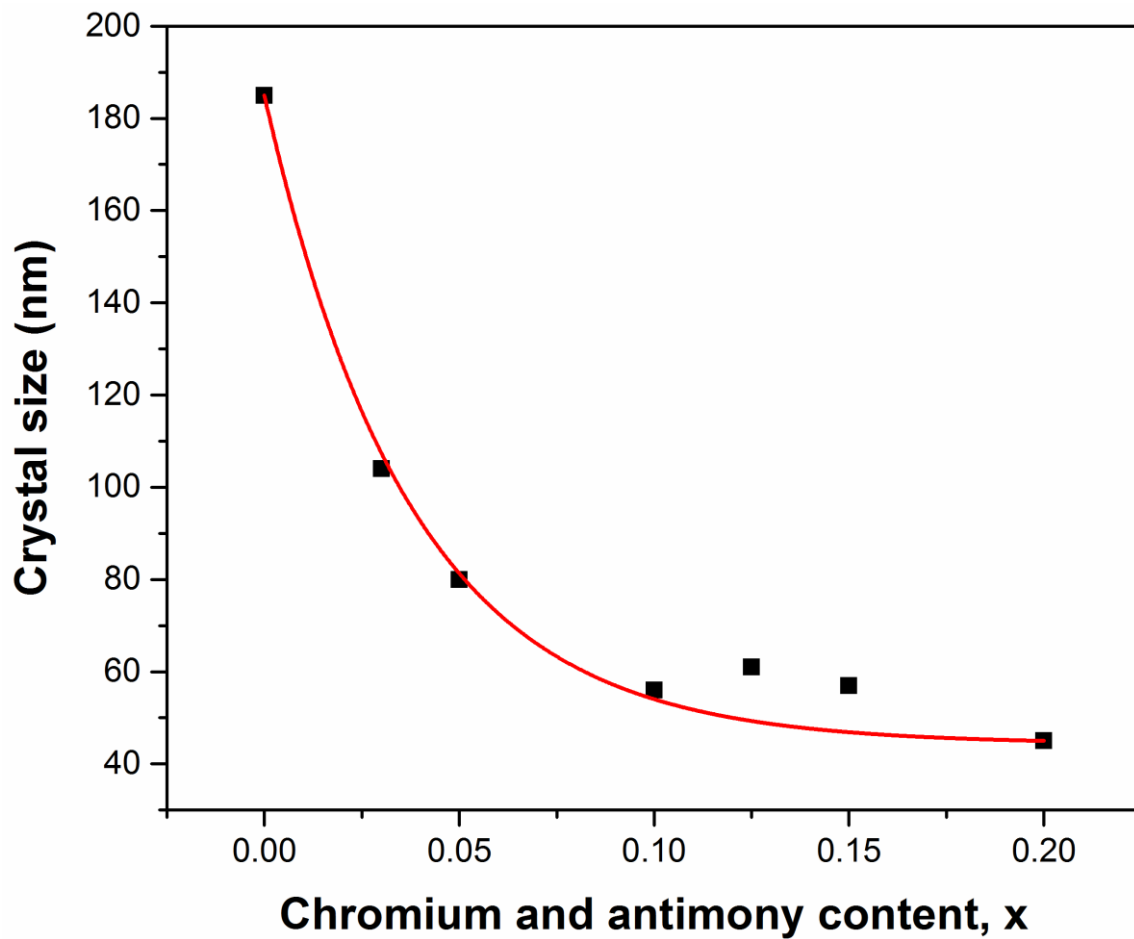


Figure 6S. Crystallite size along the [101] direction of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1 h.

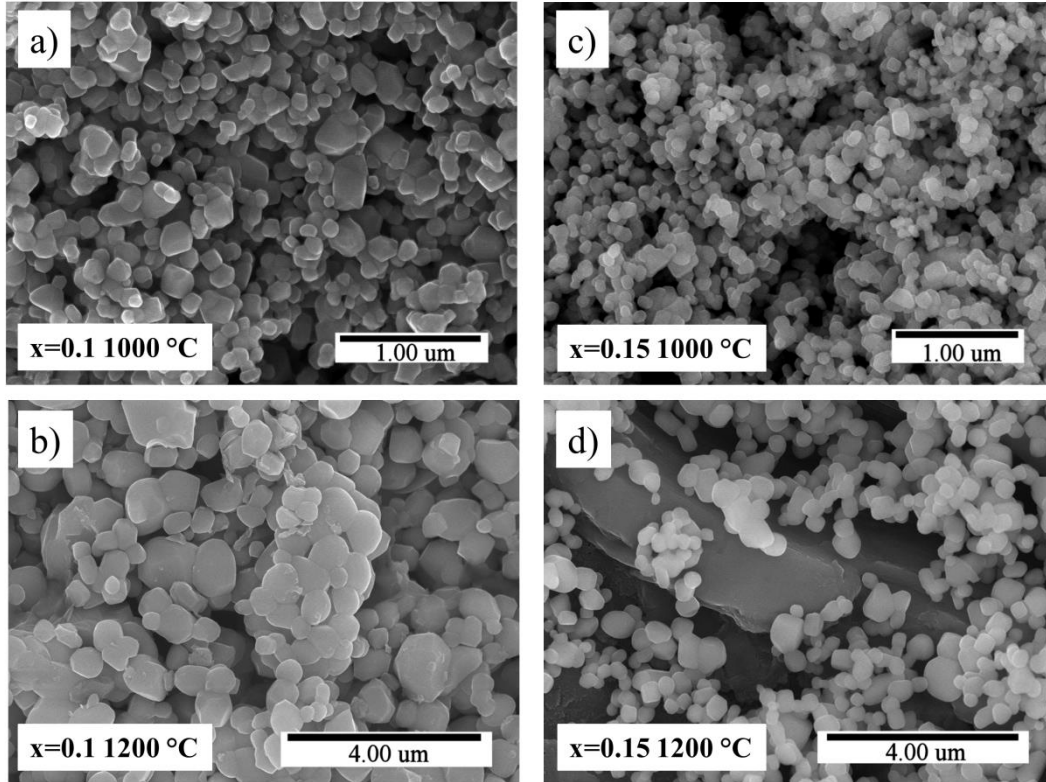


Fig. 7S. FESEM micrographs of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at 1000 and 1200 °C for 1h: a)  $x=0.1$  at 1000 °C (bar=1  $\mu\text{m}$ ); b)  $x=0.1$  at 1200 °C (bar= 4  $\mu\text{m}$ ); c)  $x=0.15$  at 1000 °C (bar=1  $\mu\text{m}$ ); d)  $x=0.15$  at 1200 °C (bar= 4  $\mu\text{m}$ ).

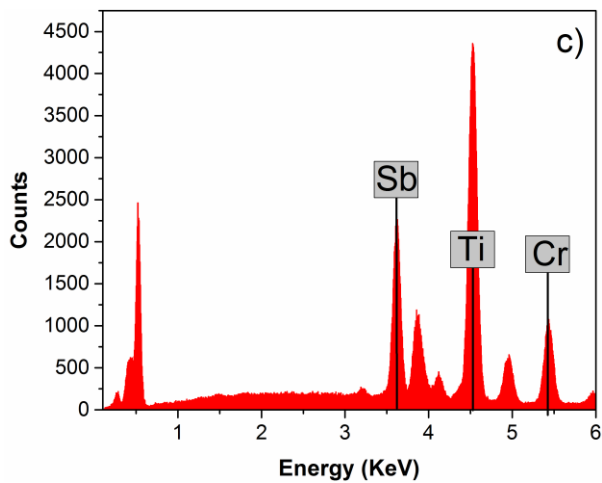
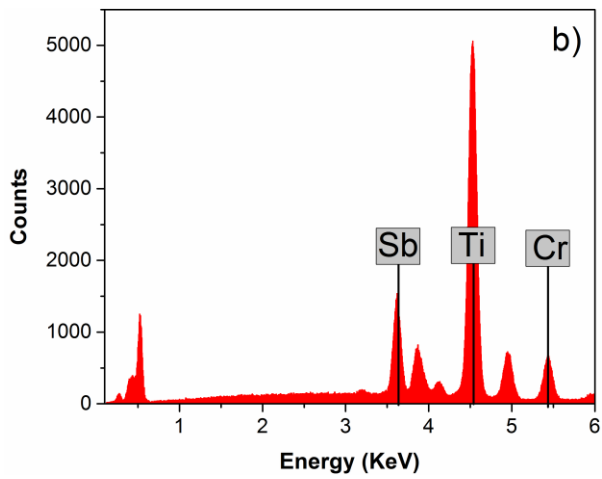
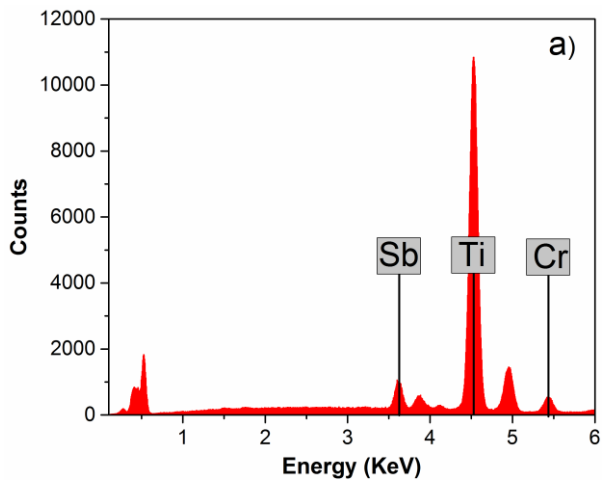


Figure 8S. EDX spectra of samples  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  prepared by hydrothermal aging followed by annealing at 800 °C for 1h: a)  $x=0.05$ ; b)  $x=0.15$  and c)  $x=0.2$ .

Table 1S. Crystallite size along the [101] direction of precipitates with nominal compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  annealed at 800 °C for 1h.

x	Size (nm)
0	185 (1)
0.03	104 (2)
0.05	80 (2)
0.1	56 (2)
0.125	61 (2)
0.15	57 (2)
0.2	45 (3)



Table 2S. Lattice parameters and figures of merit of  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  rutile-based nanoparticles prepared after annealing at 800 °C for 1 h.

Sample	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	F(20)
0	4.5933(1)	2.9591(1)	62.430(2)	356
0.03	4.5946(1)	2.9639(1)	62.570(2)	612
0.05	4.5960(1)	2.9671(1)	62.680(2)	397
0.1	4.5971(2)	2.9739(2)	62.850(4)	125
0.125	4.5965(1)	2.9765(1)	62.890(2)	244
0.15	4.5969(1)	2.9802(2)	62.980(3)	146
0.2	4.5983(2)	2.9858(3)	63.130(5)	151



**Enhanced visible light photocatalytic  
degradation of methyl orange by  
mesocrystalline Cr and Sb-codoped anatase**

Enviado a *Journal of Materials Chemistry A*.



# **Enhanced visible light photocatalytic degradation of methyl orange by mesocrystalline Cr and Sb-codoped anatase**

José Miguel Calatayud,<sup>1</sup> José Balbuena,<sup>2</sup> Manuel Cruz-Yusta,<sup>2</sup> Francisco Martín,<sup>3</sup> Pablo Pardo,<sup>1</sup> Luis Sánchez<sup>2</sup> and Javier Alarcón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-Burjasot (Valencia), Spain

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUIQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, España.

<sup>3</sup>Chemical Engineering Department, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, Málaga, 29071, Spain.

## **Abstract**

We report on the synthesis, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of mesocrystalline Cr- and Sb-codoped anatase nanoparticles. Discrete and morphologically well-defined assemblies of anatase nanoparticles sized below 100 nm x 50 nm were prepared by hydrothermal aging of aqueous solutions containing titanium alkoxide, chromium acetylacetonate, antimony acetate and triethanolamine as stabilizer.

The as-prepared and TEOA-free doped nanoparticles showed similar crystallographic parameters and spectroscopic features. The incorporation of Cr and Sb dopant cations into the anatase nanoparticles was evaluated by Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns and several spectroscopic characterization techniques. Interestingly, the morphology of the final particles was strongly dependent on the dopant amount. On increasing the nominal dopant load the spheroidal cross section changed to ellipsoidal (elongated) and the nanoparticles exhibited large pore volume and high surface area values. Transmission and scanning electron microscopies, TEM and SEM, respectively also revealed that the hydrothermally prepared nanoparticles were built of smaller primary nanoparticles sized around 4 nm.

The results on the photocatalytic activity of the prepared photocatalyst nanoparticles made of discrete assemblies of very small nanoparticles of Cr- and Sb-codoped TiO<sub>2</sub> anatase proved their high efficiency in the degradation of MO dye under visible light irradiation.

## 1. Introduction

A large number of studies concerning the use of photocatalyst with different purposes have been reported during the last two decades. Many of these reports were addressed to provide potential solutions to great challenges such as the degradation of organic pollutants in water, air purification in large cities and industrial areas, and hydrogen production by water splitting.<sup>1-10</sup>

An intense search on different types of semiconductors with a variety of microstructural characteristics and architectures has been made to find improved photocatalysts to reach high efficiencies in the pollutant degradation process. Unfortunately, the main progress in the past decade has been mainly using ultraviolet light and taking into account the disadvantage of its abundance in the sunlight, the development of visible light photocatalysts is still nowadays a main topic in photocatalysis research.

Titanium dioxide based materials have been attracted great interest because of both their chemical and physical properties and promising results in many photocatalyst processes.<sup>11-14</sup> However, the main drawback for titanium-based solar-driven photocatalyst is its limited solar efficiency since  $\text{TiO}_2$  is a wide gap semiconductor with values over the range 3.0-3.2 eV and it is well known that the UV light account for less than 5% of the total solar irradiation. Thus different strategies have been developed to improve photocatalytic activity, such as coupling with other phases or compounds and doping with different chemical species.<sup>15-20</sup> In the case of mixed phases the enhanced activity has been attributed to the formation of heterojunction between them, which can efficiently separate the spatial charges and therefore improve the quantum efficiency. The other alternative to improve the photocatalytic yield is to extend the visible light

response of TiO<sub>2</sub> by doping with transition metals such as V, Cr, Fe, Mn, Ni and Mo, and nonmetals as S, N, C and B. More recently, co-doping of nonmetals and transition metals has become a rapidly growing field of interest and has met expectations both theoretically and experimentally. In general, the doping of a foreign element into active photocatalysts with wide band gap as TiO<sub>2</sub> makes a donor or an acceptor level in the forbidden band, which allows photons with some lower energy to excite the photocatalyst and thus exhibit visible light activity.

So far, some results have been reported on the liquid-phase photocatalytic activity of Cr-doped and Cr- and Sb-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanostructures prepared by different methods.<sup>18,21-24</sup> In general, in all those papers the photocatalytic activity is evaluated by photodegradation of organic compounds usually considered as models. Thus, Zhu et al. reported the preparation of Cr-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by hydrothermal way and its improved photocatalytic activity under both UV and visible light irradiation.<sup>21</sup> Gracia et al. prepared Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films by ion-beam induced CVD and found that the incorporation of Cr produces a progressive shift of the absorption threshold toward the visible.<sup>22</sup> Similar findings were found by Peng et al. for nanocrystals films of Cr-doped TiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel dip-coating process.<sup>23</sup> Regarding photocatalysts of TiO<sub>2</sub> codoped with Sb and Cr, Kato and Kudo prepared a series of compositions by conventional solid state reaction, which showed intense absorption bands in the visible light region.<sup>24</sup> These authors claimed that the activity of co-doped TiO<sub>2</sub> was remarkably higher than that of TiO<sub>2</sub> with only Cr and this result was associated with the charge balance reached by Cr<sup>3+</sup>- and Sb<sup>5+</sup>-codoping TiO<sub>2</sub>.

On the other hand, it has been recently proved that anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals, made up of nanocrystals building units with a mutual orientation, could be favourable to enhance charge separation under irradiation giving rise to long-lived charges and as consequence



improving photocatalytic activity.<sup>25</sup> Therefore, it seems interesting to intend the development of that nanoparticle superstructures as well as to dope the anatase host lattice to tune the band structure, in order to get high degrees of degradation by the visible-light-driven photocatalytic process.

The main purpose of this research is to develop new active visible light photocatalysts based on titanium dioxide for degradation of contaminant organic molecules, utilizing the advantageous properties of titania-based materials. To this aim, on this work we prepare Cr- and Sb-doped anatase by a hydrothermal approach, which allow obtaining discrete, size-controlled and well-defined morphologically nanoparticles. This method of preparation of mesocrystalline nanoparticles is highly reproducible, being easy to scale up to industrial level. Moreover, these mesocrystal nanoparticles exhibits high efficiency results for the degradation of contaminant organic molecules, herein used the methyl orange (MO) as model. The above is addressed for a much promised use of these nanoparticulated photocatalyst in environmental remediation tasks.

## **Experimental procedure**

### **Preparation of samples**

Samples with nominal stoichiometry  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$ , with  $x=0, 0.03, 0.05$  and  $0.1$ , were prepared by a modified hydrothermal approach already reported in the literature.<sup>26</sup> The starting materials were tetraisopropyl orthotitanate ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ), antimonium acetate ( $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ), chromium acetylacetonate ( $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ), and triethanolamine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ; TEOA) which was used as complexing agent. The nominal concentration of  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}$  in the PTFE stainless steel autoclave was  $0.25$  M. The synthetic procedure

can be described as follows. First, an amount of TEOA was solved in doubly distilled water to reach a titanium alkoxide/TEOA molar ratio of 1/2. To this solution, the required amounts of titanium, antimony and chromium precursors to reach the desired stoichiometry were added. The hydrothermal process took place in two steps, first a gel was formed after heating at 100 °C for 24 h followed by the heating at 140 °C for 72 h. After the hydrothermal aging, the resulting samples were centrifuged and washed three times with water. The products were finally dried overnight in a drying oven at 100 °C. To remove the nanoparticle stabilizer the anatase nanocrystals were annealed at 350 °C for 30 min. The TEOA-containing samples, i. e. as-synthesized without any further thermal annealing, were named TEOA-Ax, while samples annealed at 350 °C were labelled Ax, with A and x referring to the anatase crystalline phase and the amount of dopants in both series of samples.

## **Techniques of characterization**

Chemical, structural and microstructural characteristics of the amine-containing and amine free Cr- and Sb-containing -TiO<sub>2</sub> nanoparticles were monitored by different experimental techniques.

Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (IPC-AES) analysis was carried out in a spectrometer. The analytical procedure for the quantitative determination of titanium, antimony and chromium was based on the acid extraction of the samples and was performed in duplicate.

X-ray diffraction analysis (model D-8 Advance, Bruker) was performed using CuK<sub>α</sub> radiation. The diffractometer had 1 and 3 mm divergence and antiscattering slits

respectively, and a 3° 2θ range Lynxeye linear detector. For the identification of products the diffractograms were run with a step size of 0.02 2θ° and a counting time of 0.2 s. Crystalline structures were refined with the Rietveld technique, by using FulProf software, on diffractograms acquired from 5 to 120° 2θ with a step size of 0.02° 2θ and an accumulated counting time of 2s. The refinement of anatase phase was started using the  $I4_1/amd$  space group and structure parameters derived by Li et al.<sup>27</sup> The starting crystallographic parameters for refining rutile with  $P4_2/mnm$  space group, were taken from Seki et al.<sup>28</sup> The crystallite size of the as-prepared and annealed at 350 °C for 30 min (TEOA-AX and Ax, respectively) materials was determined through the analysis of XRD data by Scherrer's method, using LaB<sub>6</sub> to evaluate the instrumental XRD line broadening.

Raman spectra of annealed samples were obtained by means of a Raman spectrometer (Model XploRA, Horiba) and a laser at 785 nm. The samples were measured in backscattering geometry at room temperature. A 100x microscope objective was used to focus the excitation laser on the sample and collect the scattered light to the spectrometer. More than 3 different areas were analysed per sample, to obtain representative results. Exposure time was 20 s and number of acquisitions was 5. Data acquisition was carried out with the LabSpec 6 software packages from Horiba Scientific.

UV-Vis diffuse reflectance (DR) spectra of the specimens (Model V-670, Jasco) were obtained using the diffuse reflectance technique in the range over 200 to 2500 nm. The band gaps of the specimens were determined from the diffuse reflectance spectra using the Kubelka-Munk function  $F(R)=(1-R)^2/2R$ , where  $F(R)$  is equivalent to the absorption coefficient. The average band gap transition energies were estimated by extrapolating the linear portion of the plot  $[F(R) \cdot (h \cdot \nu)]^2$  versus  $(h \cdot \nu)$  to the X-axis.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded using non-monochromatic MgK radiation ( $h\nu = 1253.6$  eV) and a hemi-spherical analyser operating at a constant pass energy of 29.35 eV (Physical Electronics PHI 5700 spectrometer) with the X-ray generator operating at 15 kV and 300 W. The pressure in the analysis chamber was about  $10^{-7}$  Pa. Binding energies were corrected against that for C 1s peak of adventitious carbon fixed at 284.8 eV. The 3d and 4d peaks of Sb were curve-fitted by the software MultiPak version 9.3 using a convolution of independent Gaussian and Lorentzian contributions (the so-called Voigt profile).

The microstructure of the hydrothermally treated samples was examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM) at 20 kV (Model S-4800, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan). The samples were prepared by dropping a dispersion of the powders in water directly onto the holder sample. Before the examination all specimens were coated with gold/palladium in an ion beam coater. Elemental analysis using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of the synthesized powder was also obtained by the same microscope working at 20 kV.

The morphology of pure and chromium and antimony codoped titania particles was also examined using transmission electron microscopy (Model 1010, Jeol Ltd., Tokyo, Japan) at an accelerating voltage of 100 kV. Samples were dispersed in doubly distilled water and drops of the dispersion were transferred to a specimen copper grid carrying a lacey carbon film. Image J software was used for the size measurements performed on the micrographs and the subsequent data analysis, including the generation of size distributions.

Nitrogen adsorption isotherms were obtained at 77.4 K on an ASAP 2020 instrument from Micromeritics. Specific surface areas were calculated from  $N_2$  sorption isotherms,

using the multipoint Brunauer–Emmett–Teller (BET) method and microporosity and size distributions were estimated using the t-plot, Barret-Joyner-Halenda (BJH).

The photocatalytic activity of the synthesized materials, either as-prepared and after annealing at 350 °C for 30 min to remove total or partially the TEOA, was estimated by measuring the photocatalytic degradation of MO under the UV and visible light irradiation. MO is usually used as model compound to monitor the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. The photocatalytic reaction was carried out in a self-made reactor, consisting of a cylindrical glass vessel immersed into a water-cooling bath with a continuous flow. In a typical experiment 0.075 g of the prepared photocatalyst was added into 50 mL of MO solution. The concentration of MO solution was 0.01 g/L (10 ppm). Before experiments started, the resulting solution was left in a dark environment for 10 min to achieve adsorption/desorption equilibrium. Under ambient conditions and with continuous stirring the solutions were exposed to visible and UV light irradiation. UV source (Philips TUV lamp T5 16W/G16 emitting radiation of UV-C of 253.7 nm wavelength) was used and metal halogen lamp (240 W) with UV-cut off filter ( $\lambda > 400$  nm) was used as the visible light source. The lamp was placed at the top of the reactor with the spacing between the light bulb and the surface of solution being 25 cm for visible light and 10 cm for the UV source. The evolution of MO degradation was followed by recording the dye solution spectrum using a Shimadzu UV-2400PC UV-vis spectrophotometer. Thus, at different periods of light irradiation 3 mL of the solution was extracted. Before its analysis, once the photocatalyst was removed by centrifugation, the solution was filtered. The photocatalytic degradation efficiency of MO was expressed as  $C/C_0$ , being  $C_0$  the initial concentration of MO and  $C$  the concentration of MO measured at different periods of reaction. In order to evaluate the

photocatalyst activity, the same experiments were also done in the presence of the reference Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 (Evonik) photocatalyst.

### **3. Results and Discussion**

#### **3.1. Preparation and characterization of samples**

The use of TEOA stabilizer for the hydrothermal preparation of anatase-based nanoparticles will lead to obtain samples, named TEOA-Ax series, for which the presence of remaining TEOA molecules joint to anatase particles is detected. These organic molecules could mask the active sites of photocatalyst and the heterogeneous catalytic process be hindered. On this sense, the first step in this section will be give experimental evidences of TEOA taking out from the hydrothermally as-prepared samples. Thus, TEOA-Ax samples were subjected to a thermal annealing at relatively low temperature, i. e. 350 °C for 30 min, the Ax samples. In that following, we are going to refer to the composition, structure and nanostructure of the annealed series of samples Ax, being the differences found as consequence of the annealing process, if any, discussed.

In order to determine the chemical composition of samples prepared by hydrothermal aging, ICP analysis was performed to the set of TEOA-Ax samples. The obtained ICP analytical results are given in Table 1S. As can be seen the Ti/Sb/Cr atomic ratio in the synthesized samples is very similar to the nominal ratio in the proposed stoichiometric compositions. It seems reasonable that these atomic ratios will be kept in the series of annealed samples Ax.

The XRD patterns of samples Ax are shown in Figure 1. Peaks at around 25.3, 36.9, 37.7, 38.5, 48.0, 53.84, 55.1 and 62.7 ( $2\theta^\circ$ ) are detected in all samples, which can be attributed to a crystalline phase with anatase structure (PDF 00-021-1272). It is to note that for the sample A0.1 with the higher nominal content of dopant, i. e.  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ , peaks appear at around 27.4, 36.0 and, 41.2 ( $2\theta^\circ$ ), which are associated to a crystalline phase with rutile structure (PDF 00-021-1276). Figure 1S shows the shift of the anatase more intense peak at around 25.3 ( $2\theta^\circ$ ) to lower angles on increasing the nominal amount of chromium and antimonium in the series of samples. That shift is even greater for higher angle peaks, as it is also shown in Figure 1S for the diffraction peak appearing at around 62.7 ( $2\theta^\circ$ ). This fact indicates the formation of solid solutions over the whole range of the studied nominal compositions.

In order to get crystallographic parameters of crystalline phases in the series of the prepared samples, the corresponding XRD patterns were refined by the Rietveld method. Table 1 shows the crystallographic data and details of the Rietveld refinement of the series of samples Ax with nominal compositions  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). The results of lattice parameters through the series of samples Ax on increasing the amount of dopants indicate an increase of parameters a, b and c on increasing the amount of dopants. Likewise, as a result the unit cell volume increases on raising the content of dopants over the series of prepared compositions. The trend of the lattice parameters is in accordance with the formation of  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  solid solution with the structure of anatase, in which Cr and Sb cations replace to the structural cation  $\text{Ti}^{4+}$ . Assuming that the chemical states of Sb and Cr are +5 and +3, and that the corresponding cationic radii in oxide octahedral coordination are respectively 0.61 and 0.615 Å, and the one for  $\text{Ti}^{4+}$  is 0.605 Å,<sup>29</sup> it seems consistent that on increasing the amount of dopants into the host lattice the averaged cationic radius raises too and

therefore the cell volume increases. From Table 1 it is interesting to note that the cation occupancy obtained through the refinement is quite close to their nominal content in the several studied compositions. The amount of rutile for the sample with the higher nominal content of dopants is 25% wt. A look to the  $R_{wp}$  and  $R_{exp}$  reliability factors shown in Table 1, indicates that the values obtained are in the range considered as good refinements. The final Rietveld plot for the A0.33 solid solution, with nominal composition  $Cr_{0.03}Sb_{0.03}Ti_{0.94}O_2$ , shown as representative, is displayed in Figure 2S, in which the comparison of the observed and the calculated pattern for the sample represented in the trace at the bottom indicate very good agreement over the range of diffraction angles between 10 and 120°. Crystallite sizes of samples Ax are displayed in Table 1. As can be seen there is a small decrease in sizes with the increase of dopant amount in the series of samples.

Raman spectra of samples Ax are shown in Figure 2. Bands at around 142, 195, 389, 510 and 635  $cm^{-1}$  are detected, which can be associated to the presence of a phase with anatase structure.<sup>30</sup> The strongest band at 142  $cm^{-1}$  arising from the external vibrations of the anatase structure is well resolved, which indicates that the formed anatase nanocrystals presented long-range order. Two weak bands at around 450  $cm^{-1}$  and a shoulder at 610  $cm^{-1}$  are depicted in sample with the higher amount of dopants, A0.1, which confirm the presence of a small amount of rutile phase. From the set of spectra of the series of samples can be appreciated a small shift of bands to higher energies and an increase of the full-width-at-half-maximum (FWHM) on increasing the dopant amount. These facts has been attributed to the formation of Sb- and Cr-codoped anatase solid solutions, in which the dopant cations occupy structural sites in the anatase structure, and other features such as crystallite size and defects.<sup>31</sup>



The previously assumed valence states of antimony and chromium dopant cations were investigated by XPS. Parts (a) and (b) of Figure 3 shows the Ti2p and Cr3p XPS regions of samples with nominal compositions A0.03 and A0.05, labelled 1 and 2, respectively. The binding energies at 458.8 eV and 577 eV can be attributed to  $\text{Ti}^{4+}$  2p<sub>3/2</sub> and  $\text{Cr}^{3+}$  3p<sub>3/2</sub> spin-orbital splitting photoelectrons.<sup>32</sup> Part (c) in Figure 3 shows the Sb3d XPS spectra of the aforementioned samples 1 and 2. Since the Sb3d<sub>5/2</sub> peak overlaps in binding energy with the most intense photoemission associated with the O1s peak, in order to unambiguously identify the oxidation number of Sb, the peak appearing at around 531.5 eV was deconvoluted assuming the same FWHM and Sb3d<sub>5/2</sub>/Sb3d<sub>3/2</sub> peak intensity ratio of 1.5 (Sb3d<sub>3/2</sub> at 540 eV). The results showed in Part (d) of Figure 3 gives a binding energy of 531 eV for the Sb3<sub>5/2</sub> peak as it is expected for Sb<sup>5+</sup>. An additional evidence on the oxidation number of Sb was obtained by deconvolution of the Sb4d XPS region, in which appears a peak associated with Sb<sup>5+</sup> at 35 eV overlapping with the Ti3p peak from TiO<sub>2</sub> at 37 eV.<sup>33</sup> From these XPS results it can be drawn that the oxidation numbers of antimony and chromium codoped into TiO<sub>2</sub> are 3+ and 5+, respectively

UV-Vis DR spectra of samples are shown in Figure 4, in which the one from the P25, which contains undoped anatase together with a small amount of rutile phase, is also included for comparison. The first observation in Figure 4 is the strong absorption extended over the UV and a narrow range of visible radiation up to around 400 nm for the reference sample P25, whereas for longer wavelengths the absorption is neglected. The undoped anatase A0 also absorbed strongly in the UV range but strikingly a weak light absorption is extended almost along the entire range of visible radiation. It is to note that an additional absorption is detected for the Sb and Cr codoped samples. Broad bands at around 450 and 720 nm are associated with electronic transitions of dopants.

The strong absorption encompassing the UV and the narrow range of Vis radiation can be assigned to the  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  charge transfer and the bands at 450 and 700 nm to d-d transitions of  $Cr^{3+}$  in octahedral coordination of oxide anions.<sup>21</sup> It is well known, that the  $Cr^{3+}$  cation, because its  $3d^3$  electronic configuration, tends to be stabilized in octahedral coordination. For instance, the  $Cr_2O_3$  spectrum, in which the  $Cr^{3+}$  is in an octahedral oxide surrounding, contains bands centered at around 460 and 600 nm, which according to the Tanabe-Sugano diagram these bands can be attributed to  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  and  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (F) spin-allowed transitions.<sup>34</sup> Thus, the two bands appeared in the visible range of the spectrum are associated to  $Cr^{3+}$  in the anatase structure. Moreover, the absorption at 450 nm has also been assigned to the  $Cr^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  charge transfer.<sup>21</sup> With respect to the weak absorption in the visible light region for the anatase crystalline form of undoped and doped titanium dioxide it has been associated to both interstitial and molecularly chemisorbed N in N-doped  $TiO_2$  or oxygen vacancies in the anatase structure.<sup>35</sup>

The band gap of the series of annealed samples is shown in Table 2. Plots of  $[F(R) \cdot (h \cdot \nu)]^2$  versus photon energy are shown in Figure 3S. As can be seen the values calculated of band gap are lower for doped samples. The value for the undoped sample is very similar to the sample P25. It is also to be noted that the band gaps obtained for the prepared doped samples are also very close to the ones reported by Kato and Kudo for samples of  $TiO_2$  codoped with chromium and antimony prepared by heating metal oxide mixtures at 1150 °C for 10 h.<sup>24</sup>

The chemical, structure and electronic characteristics of TEOA-Ax samples were so similar to those just commented for the annealed samples. Thus, no appreciable differences in the XRD patterns were observed for the same set of the hydrothermally as-prepared samples in Figure 4S. On the same manner, from the XRD patterns Rietveld

refinement, the crystallographic parameters of crystalline phases were similar, Table 2S and Figure 5S. The Raman spectra of samples TEOA-Ax, shown in Figure 6S, bears a great resemblance to the ones of the unheated samples.

On the other hand, UV-Vis spectra of the as-prepared undoped and doped samples TEOA-Ax, are somewhat different to those of the annealed samples, as it is shown in Figure 7S. In general, the whole set of as-prepared samples presented stronger absorption in the visible range than the annealed samples. This fact was due to the presence of residual TEOA attached to anatase nanoparticles.<sup>36</sup> Moreover, in the spectra of doped samples the two bands associated to Cr<sup>3+</sup> cation in octahedral surrounding were also shown.

An experimental evidence for absence of TEOA in the set of samples Ax, i. e. after annealing at 350 °C, comes from result obtained by TG/DTA analyses of samples TEOA-Ax, i. e. the set of as-prepared hydrothermally samples. Figure 8S (parts a to d) display the loss of weight from thermal analysis experiments of the several as-synthesized samples, encompassing the undoped (TEOA-A0) to the one containing the higher amount of dopant (TEOA-0.1). The strong weight loss and the simultaneous exothermic event occurred for all samples over the range between around 100 and 350 °C can be associated with the massive loss of TEOA and the subsequent weight loss up to around 550 °C could be associated to the releasing of some residual gas retained in the sample. In this sense it is worthwhile to take into account that the boiling point of TEOA is around 335 °C. The above statement can be evidenced by the IR spectra of both series of samples Ax and TEOA-Ax. Figure 9S displays the IR traces of both series of samples as well as the one corresponding to pure TEOA. As can be seen in the as-prepared samples TEOA-Ax bands over the two ranges 3000-2800 and 1500-900 cm<sup>-1</sup> associated to the presence of TEOA are clearly distinguished whereas disappear in the

series of samples Ax. On the contrary, a set of new bands at 2340, 1545 and 1348  $\text{cm}^{-1}$  appeared in the annealed Ax. The first one at 2340  $\text{cm}^{-1}$  decreases its intensity with increasing the amount of dopants and could be associated with the presence of  $\text{CO}_2$  adsorbed on  $\text{TiO}_2$  surface<sup>37</sup> and the other two with the formation of carbonate species by the presence of reactive (basic) surface hydroxyls groups on  $\text{TiO}_2$  surface.<sup>38</sup> In fact, as can be seen in Figure 9S a band at around 1630  $\text{cm}^{-1}$  associated with O-H stretching and bending vibrations are shown in both set of samples Ax and TEOA-Ax, being stronger in the set of the hydrothermally as-prepared TEOA-Ax samples.<sup>39</sup>

Because the performance of the heterogeneous photochemical processes accounted on catalyst are highly related with its morphology and microstructure on surface, we put attention to analyse the existence of physical changes in the prepared titania nanoparticles caused by both the dopant loads and the annealing process. TEM micrographs of the series of samples Ax are displayed in Figure 5. As can be seen in Fig. 5a, the undoped sample contains non-aggregated particles sized around 20 nm and regular morphology. For the doped samples the microstructure changes given rise to more irregular shapes, as it is shown in Figures 5b to 5d. This feature is more pronounced on increasing the amount of dopants. It is to note that the particles of the doped samples are more elongated and their size is dependent on the amount of dopants. Moreover, in all samples the nanoparticles are smaller than 100 nm x 50 nm. It can be drawn that the dopants change the morphology of the hydrothermally as-prepared particles from spherical to ellipsoidal cross section. SEM micrographs of samples Ax displayed in Figure 10S, provide similar features to the ones observed by TEM, suggesting the large-scale formation of particles with morphologies dependant on the amount of dopants and with relatively narrow particle size distributions (see inset of Figure 10S). Interestingly, the SEM images of samples Ax reveal that the surface of

these particles is rather rough, which imply that they are made up of very small primary nanoparticles. This fact can already be detected in the images from TEM in Figure 5. As a qualitative evidence of the increase of the dopant amount in the series of prepared samples with increasing the nominal content of dopants, EDS spectra in SEM have been performed and the results are displayed in Figure 11S. As can be seen on increasing the nominal dopant contents along the series of prepared samples the relative intensity of the  $K_{\alpha}$  line of titanium decrease whereas the ones of the  $K_{\alpha}$  and  $L_{\alpha}$  lines corresponding to Cr and Sb, respectively, increases.

Before the thermal annealing, i. e. for the hydrothermally as-prepared samples TEOA-Ax, the microstructure of samples is very similar to the ones annealed at 350 °C. Figure 12S display TEM micrographs of samples TEOA-Ax. As can be seen from the undoped sample neither changes the shape nor increases the size of nanoparticles. For doped samples the morphology is clearly ellipsoidal and the presence of very small primary particles in these samples can be clearly distinguished.

From the aforementioned TEM and SEM micrographs can be drawn that the spherical and ellipsoidal particles, i. e. secondary nanoparticles, are built of very small primary nanoparticles, with smaller sizes than 4 nm, after assembly. These assemblages in which the primary nanoparticles are border on each other could also form nanopores inside the secondary nanoparticles. It is in progress the evaluation of the at this point the evaluation of the mesocrystalline nature of the prepared secondary nanoparticles by HRTEM images and SAED patterns.

As expected from the observed changes in morphology caused by the dopant content, significant changes in the particle microstructure were found in the samples series. Figure 6 shows the corresponding  $N_2$  adsorption-desorption isotherm of TEOA-Ax and

Ax samples. Type IV isotherms were obtained, from which the area, pore volume and the pore size values of the samples were estimated, Table 3. The hysteresis loop of adsorption-desorption branches is indicative for the presence of mesopores (2 – 50 nm). Interestingly, by consequence of the morphological changes originated on titania nanoparticles by the presence of Cr and Sb, the hysteresis loop progressively changes from H1 type of sample  $\text{TiO}_2$  – agglomerates or spherical particles arranged in a fairly uniform way – to H4 for  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  sample – narrow slit-like pores, particles with internal voids of irregular shape and broad size distribution–. Thus, as the nanoparticles are enlarged the particle microstructure changes exhibiting large pore volume and higher surface area values as dopant content increases, Table 3. In similar manner the curves of the pore size distribution, evaluated from desorption data using the BJH model, change with the dopant content (Figure 6 insets). For  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  samples a narrower pore size distribution ranging from 1–60 nm is observed, accordingly to the H1 hysteresis type. On the contrary, the slightly sloping of hysteresis loops indicate a wide range of pores rather than a narrow pore size distribution in samples of  $\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  and  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ . For this last sample,  $x = 0.1$ , the step increase in  $\text{N}_2$  adsorption with increasing relative pressure,  $P/P_0$ , with an amount  $40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  of  $\text{N}_2$  adsorbed at  $P/P_0 = 0.1$  suggests the presence of an appreciable number of micropores.<sup>40</sup> It's worthwhile to mention that, in comparison with undoped sample, the BET surface area values is nearly doubled for  $x \geq 0.05$ . Scarce differences were observed on microstructure before and after annealing process, only in the case of  $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  sample a significant decrease of pore volume was observed.

### 3.2. Evaluation of photocatalytic activity

MO dye in aqueous solution was chosen as a model pollutant dye to evaluate the photocatalytic effectiveness of the Cr- and Sb-doped TiO<sub>2</sub> anatase prepared by a hydrothermal approach.<sup>41</sup> The experiments were performed under Visible and UV light irradiation and, in the absence of photocatalyst, negligible MO degradation was found, Figure 7. As expected, under Visible or UV light irradiation, the MO photocatalytic degradation originated by the unheated doped amine-containing samples TEOA-A0.03, TEOA-A0.05 and TEOA-A0.1 is very low, as can be seen in Figure 13S, being lower than 10 % for sample TEOA-A0.05. Even though the UV-Vis spectra of samples TEOA-Ax exhibit high resemblance to that of samples Ax, both exhibit a rather different photochemical behaviour. Therefore, the remaining molecules of the amine stabilizer on TEOA-Ax samples seem to mask, on particle surface, the TiO<sub>2</sub> active sites towards the photochemical reaction. Thus, once the amine stabilizer was removed after heating at 350 °C, a high MO degradation yields were found for Ax samples. After 90 min of Visible light irradiation, Figure 8a, undoped anatase A0 and the reference P25 did not show photocatalytic activity. However, it can be remarked the high photocatalytic activity of all Cr- and Sb-codoped anatase in the range of prepared compositions, being the degradation almost complete for Cr<sub>0.05</sub>Sb<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9</sub> and Cr<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub> samples, i. e. A0.05 and A0.1, respectively. The photocatalyst with low load of dopants, Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>, i. e. A0.03, reached a degradation degree around 80 %. Under UV light irradiation the doped titania samples also exhibit better degradation efficiency of MO, Figure 8b. While the degradation reached when using undoped and low doped samples are comparable to the one attained for the P25, around 65% yield, the highest efficiencies were obtained by increasing the dopant content with a yield of 80 % for the Cr<sub>0.05</sub>Sb<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> nominal stoichiometry.

The aforementioned results proved that these prepared photocatalyst made of discrete nanoparticles of Cr- and Sb-codoped TiO<sub>2</sub> anatase were very efficient in the degradation of MO dye under visible light irradiation. It seems worthwhile to note that considering the differences in microstructural parameters such as surface area, pore volume and pore size in the series of free-amine and amine-containing doped photocatalysts and the obtained degradation efficiencies for both series of samples, the high effectivity in the degradation of MO could be due to the mesocrystalline nature of doped samples after removing the most of the amine. It was reported that mesocrystals, which are superstructures composed of crystalline nanoparticles with a mutual orientation between the nanocrystals building units, could strongly enhance charge separation under the visible light irradiation.<sup>35</sup> This fact would give rise to long-lived charges and consequently higher photo conductivities and photocatalytic activities. So far some results on the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> based materials for degradation of MO were reported. Peng et al. claimed the preparation of Cr-doped titanium dioxide nanocrystal films by a sol-gel dip-coating process.<sup>23</sup> Their results indicated that appropriate Cr doping could greatly improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, reaching the complete degradation after 5 h. Recently, it was stated by Liu et al. the preparation, characterization and photocatalytic performance in the degradation of MO, of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F-TiO<sub>2</sub>-composites.<sup>42</sup> The results showed that this composites exhibit a maximum degradation rate of 95% under visible light irradiation for 180 min, being this enhanced activity ascribed to the increase in light absorption and the reduction in electron-hole pair recombination. The nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> has been also tested for the decomposition of aqueous solutions MO dyes under visible light.<sup>43,44</sup> He and He stated the preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> nanorods and nanotubes by a solvothermal process from a solution containing titanium sulphate, urea and dichloroethane.<sup>38</sup> Interestingly,



both the synthesized nanorods and nanotubes showed higher degradation efficiency to methyl orange in water than the commercial TiO<sub>2</sub> although their specific surface areas are smaller. Substitutional and interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared by a microwave approach were reported by Peng et al.<sup>44</sup> Although both kind of nitrogen can enhance the photoactivity of TiO<sub>2</sub> in the degradation of MO, the authors conclude the higher visible light activity of interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> than of substitutional.

Figure 8 shows the reusability of sample A0.05 as an illustrative example for methyl orange decomposition under visible light irradiation. It seems evident that no loss of activity is observed for at least ten runs. Thus, the Cr- and Sb-codoped anatase can be used as a recyclable photocatalyst for the degradation of MO under visible light.

#### **4. Conclusion**

Mesocrystalline Cr- and Sb-codoped anatase nanoparticles were synthesized by hydrothermal aging of aqueous solution containing titanium alkoxide, chromium acetylacetonate, antimony acetate and triethanolamine as stabilizer. The solid solution nature of the prepared Cr- and Sb-containing crystalline nanoparticles was demonstrated by Rietveld refinement of XRD patterns and techniques such as Raman, XPS and UV-Vis spectroscopies. TEM and SEM micrographs proved that the morphology of the nanoparticles changed for doped samples to most elongated particles. Also, it was clearly evidenced that the prepared nanoparticles sized below 100 nm x 50 nm were built by a set of smaller primary nanoparticles sized below 4 nm in an ordered arrangement giving rise to a mesocrystalline structure. It was also evidenced that microstructural parameters such as pore volume and high surface area increased with the rise of dopant contents.

The visible-light-driven photocatalytic activity of the prepared Sb- and Cr-codoped mesocrystalline nanoparticles was high against MO degradation. It can be thought that the good photocatalyst behavior can be due to the mesocrystalline nature of the nanoparticles and their mesoporosity developed by the presence of the dopant cations.

## **Acknowledgements**

This work was financially supported by the Spanish Government (CSD2010-00065 and TEC2014-53906-R projects), Generalitat Valenciana (Prometeo II/2015/002), Junta de Andalucía (Group FQM-175) and Córdoba University (XX PP. Modalidad 4.1).

## References

- 1 C-C. Wang, J-R. Li, X-L. Lv, Y-Q Zhang and G. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2831-2867.
- 2 A. Gupta, J. R. Saurav and S. Bhattacharya, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 71472-71481.
- 3 S-J. Yuan, G-P. Sheng, W-W. Li, Z-Q. Lin, R. J. Zeng, Z-H. Tong and H-Q. Yu, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 5575-5580.
- 4 H. Kim, W. Kim, Y. Mackeyev, G-S. Lee, H-J. Kim, T. Tachikawa, S. Hong, S. Lee, J. Kim, L. J. Wilson, T. Majima, P. J. J. Alvarez, W. Choi, and J. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 9606-9613.
- 5 R. Atkinson and J. Arey, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 4605-4638.
- 6 E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419-5430.
- 7 T. Yan, J. Long, X. Shi, D. Wang, Z. Li and X. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1380-1385.
- 8 B. You, X. Liu, N. Jiang and Y. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13639-13646.
- 9 M. R. Gholipour, C-T. Dinh, F. Bélandb and T-O. Do, *Nanoscale*, 2015, **7**, 8187-8208.
- 10 G. Voitic and V. Hacker, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 98267-98296.
- 11 R. Daghrir, P. Drogui and D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Rev.*, 2013, **52**, 3581-3599.
- 12 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69-96.
- 13 A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37-38.

- 14 A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss and M. A. Nadeem, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 37003-37026.
- 15 J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S. A. K. Leghari and S. Sajjad, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 715-726.
- 16 E-L. Yang, J-J. Shi, H-C. Liang and W-K. Cheuk, *Chem. Eng. J.*, 2011, **174**, 539-545.
- 17 H. Xu and L. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 1785-1790.
- 18 B. Tian, C. Li and J. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **191**, 402-409.
- 19 R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga. *Science*, 2001, **293**, 269-271.
- 20 X. Ma, Y. Wu, Y. Lu, J. Xu, Y. Wang and Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16963-16968.
- 21 J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang and L. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, **62**, 329-335.
- 22 F. Gracia, J. P. Holgado, A. Caballero and A. R. Gonzalez-Elipse, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17466-17476.
- 23 Y-H. Peng, G-F. Huang and W-Q. Huang, *Adv. Powder Technol.*, 2012, **23**, 8-12.
- 24 H. Kato and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 5029-5034.
- 25 Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 458-465.
- 26 T. Sugimoto, K. Okada and H. Itoh, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **193**, 140-43.

- 27 L. Jian, S. Gong-Bao, W. Mei-Li and Z. Bao-Shu, *Acta Phys. Sin.*, 2007, **56**, 3379-3387.
- 28 H. Seki, N. Ishizawa, N. Mizutani and M. Kato, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1984, **92**, 219-223.
- 29 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 925-946.
- 30 W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **33**, 912-916.
- 31 D-S. Kim, J-H. Yang, S. Balaji, H-J. Cho, M-K. Kim, D-U. Kang, Y. Djaoued and Y-U. Kwon, *Cryst. Eng. Comm.*, 2009, **11**, 1621-1629.
- 32 J. F. Moulder, N. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, PHI, Perkin-Elmer Corporation, MN, 1992.
- 33 R. Reiche, J. P. Holgado, F. Yubero, J. P. Espinos and A. R. Gonzalez-Elipse, *Surf. Interface Anal.*, 2003, **35**, 256-262.
- 34 J. Carda, G. Monrós, P. Escribano and J. Alarcón, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**[1], 160-162.
- 35 O. Elbanna, P. Zhang, M. Fujitsuka and T. Majima, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, **192**, 80-87.
- 36 A. Mills, S-K. Lee and M. Sheridan, *Analyst*, 2005, **130**, 1046-1051.
- 37 G. Li, L. Chen, N. M. Dimitrijevic and K. A. Gray, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **451**, 75-79.

- 38 E-M. Köck, M. Kogler, T. Bielz, B. Klötzer and S. Penner, *J. Phys. Chem. Soc. C*, 2013, **117**, 17666-17673.
- 39 T. Wang, X. Yan, S. Zhao, B. Lin, C. Xue, G. Yang, S. Ding, B. Yang, C. Ma, G. Yang and G. Yang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 15611-15619.
- 40 F-W. Chang, W-Y. Kuo and H-C. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **288**, 53-61.
- 41 X. Li, J. Yu and M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2603-2636.
- 42 J. Liu, X. Liu, J. Li, L. Pan and Z. Sun, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 38594-38598.
- 43 Z. He and H. Y. He, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 972-976.
- 44 F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang and J. Yang, *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 130-136.

## Caption of figures

Figure 1. XRD patterns of the series of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ).  $\blacklozenge$  is anatase and  $\blackstar$  is rutile.

Figure 2. Raman spectra of the series of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ).  $\blacklozenge$  is anatase  $\blackstar$  is rutile.

Figure 3. XPS of as-prepared hydrothermally TEOA-A0.03 and TEOA-A0.05. labelled 1 and 2, respectively:(a) Ti2p region; (b) Cr3p region; (c) Sb3d region; and (d) binding energy of 531 eV for the  $Sb_{35/2}$  peak.

Figure 4. UV-Vis DRS of the series of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). The spectrum of sample P25 is also included.

Figure 5. TEM micrograph of samples  $A_x$ : a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .

Figure 6.  $N_2$  adsorption-desorption isotherm of samples TEOA- $A_x$  (black) and  $A_x$  (red).

Figure 7. Photocatalytic degradation of MO by  $A_x$  photocatalysts under (a) visible and (b) UV light irradiation.

Figure 8. Reusability of A0.05 for methyl orange (MO) photocatalytic decomposition under visible light irradiation. MO initial concentration of 0.01 g/L (10 ppm); catalyst concentration of 0.075 g per 50 mL; and reaction time 180 min.

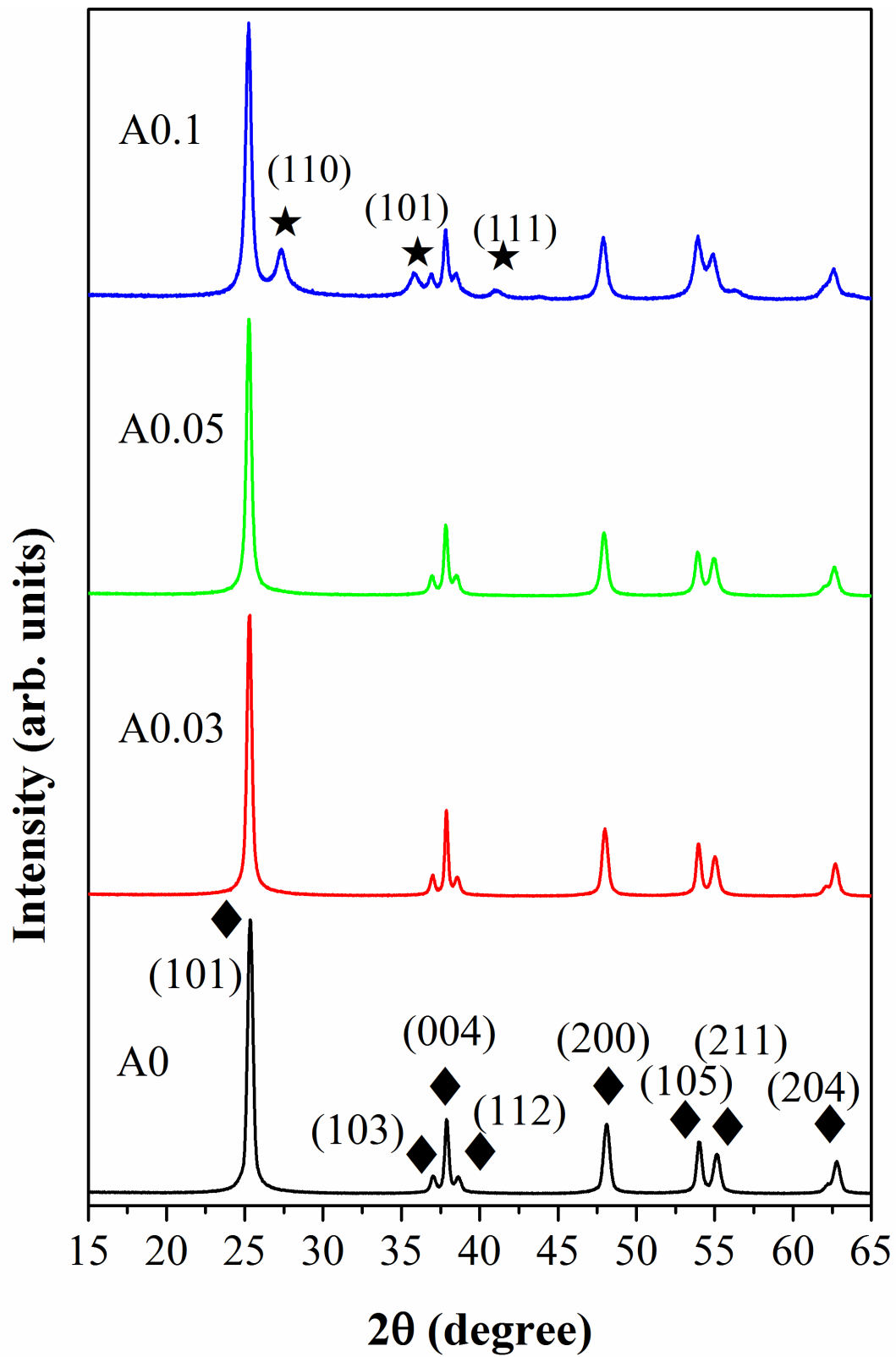


Figure 1. XRD patterns of the series of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). ◆ is anatase and ★ is rutile.



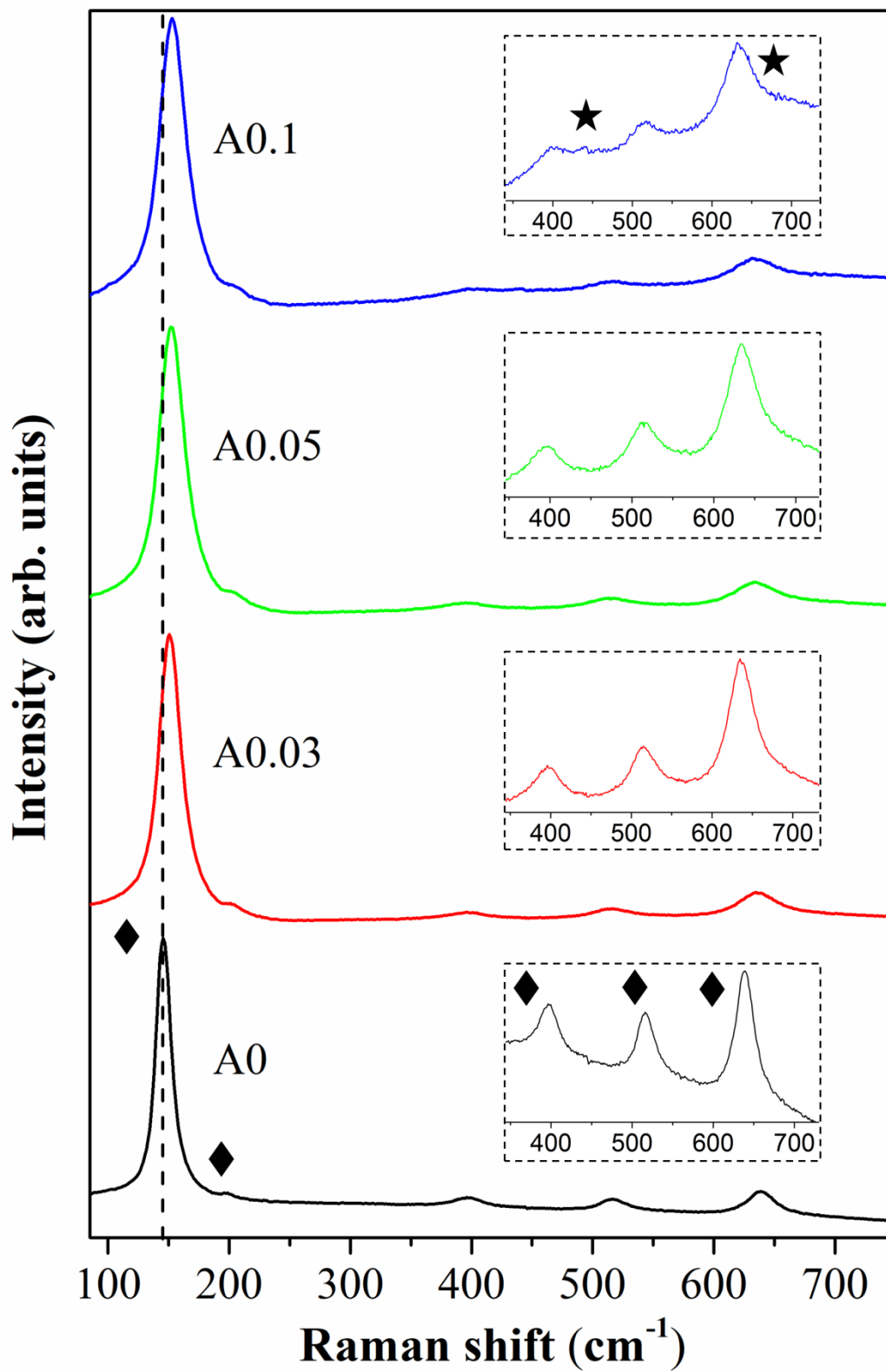


Figure 2. Raman spectra of the series of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). ◆ is anatase ★ is rutile.

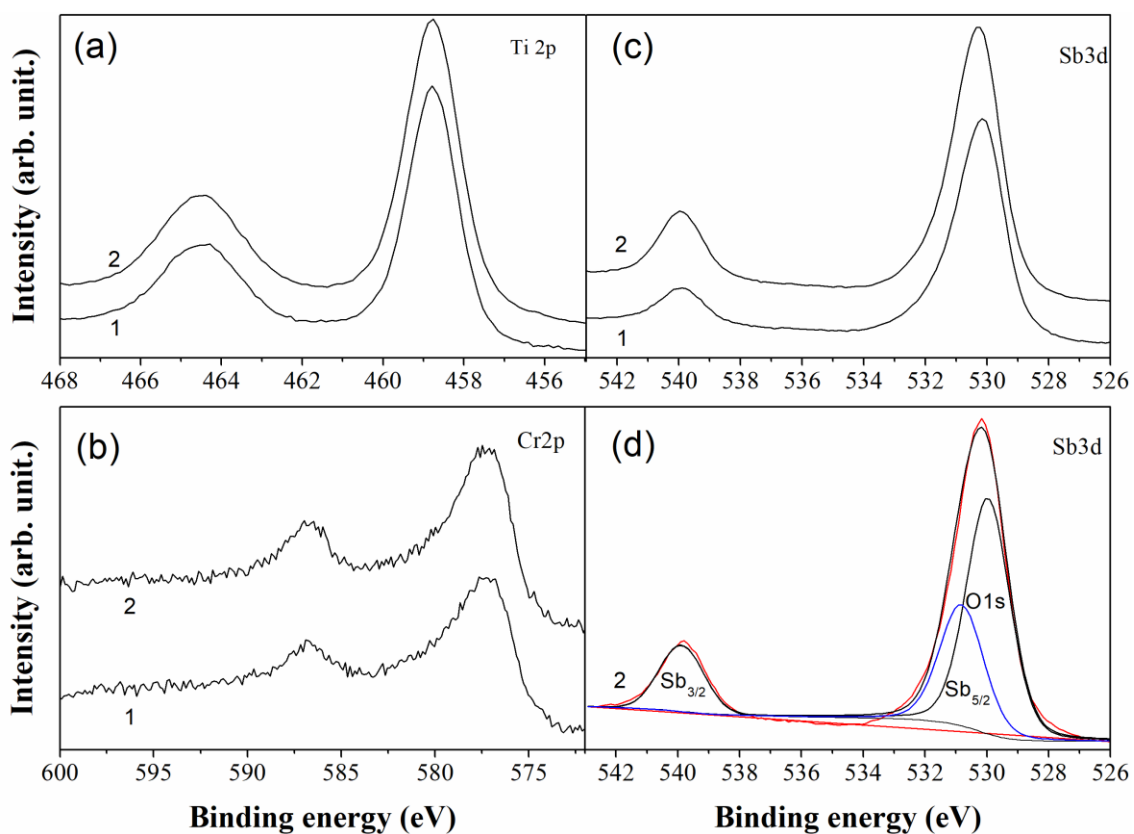


Figure 3. XPS of as-prepared hydrothermally A0.03 and A0.05, labelled 1 and 2, respectively: (a) Ti2p region; (b) Cr3p region; (c) Sb3d region; and (d) binding energy of 531 eV for the Sb<sub>3/2</sub> peak.

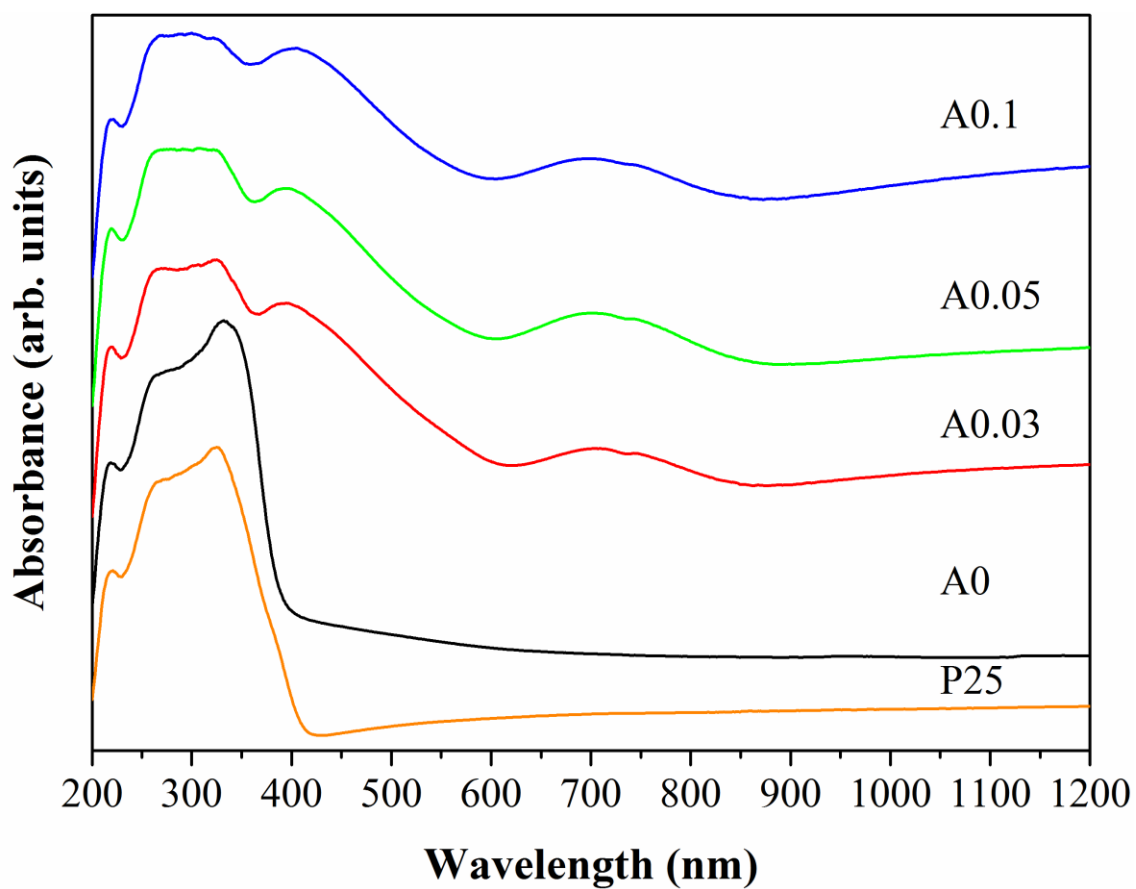


Figure 4. UV-Vis DRS of the series of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). The spectrum of sample P25 is also included.

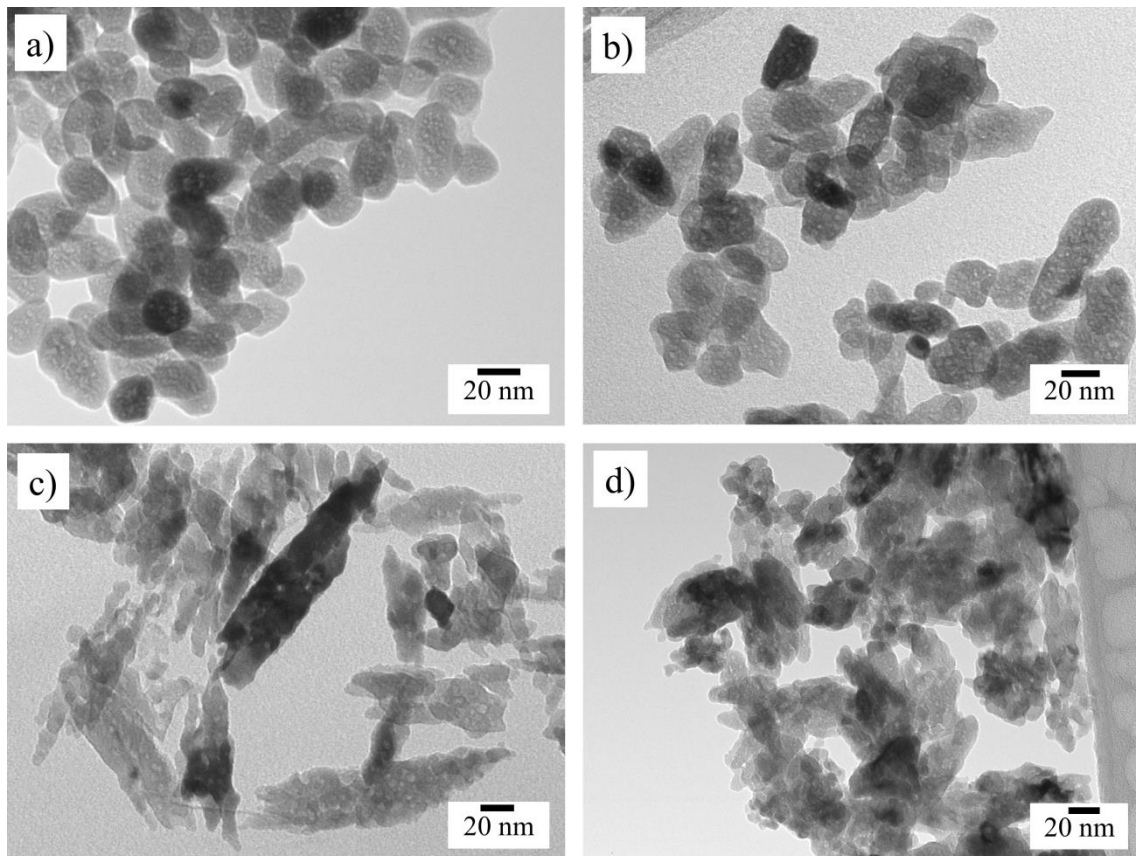


Figure 5. TEM micrograph of samples Ax: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .

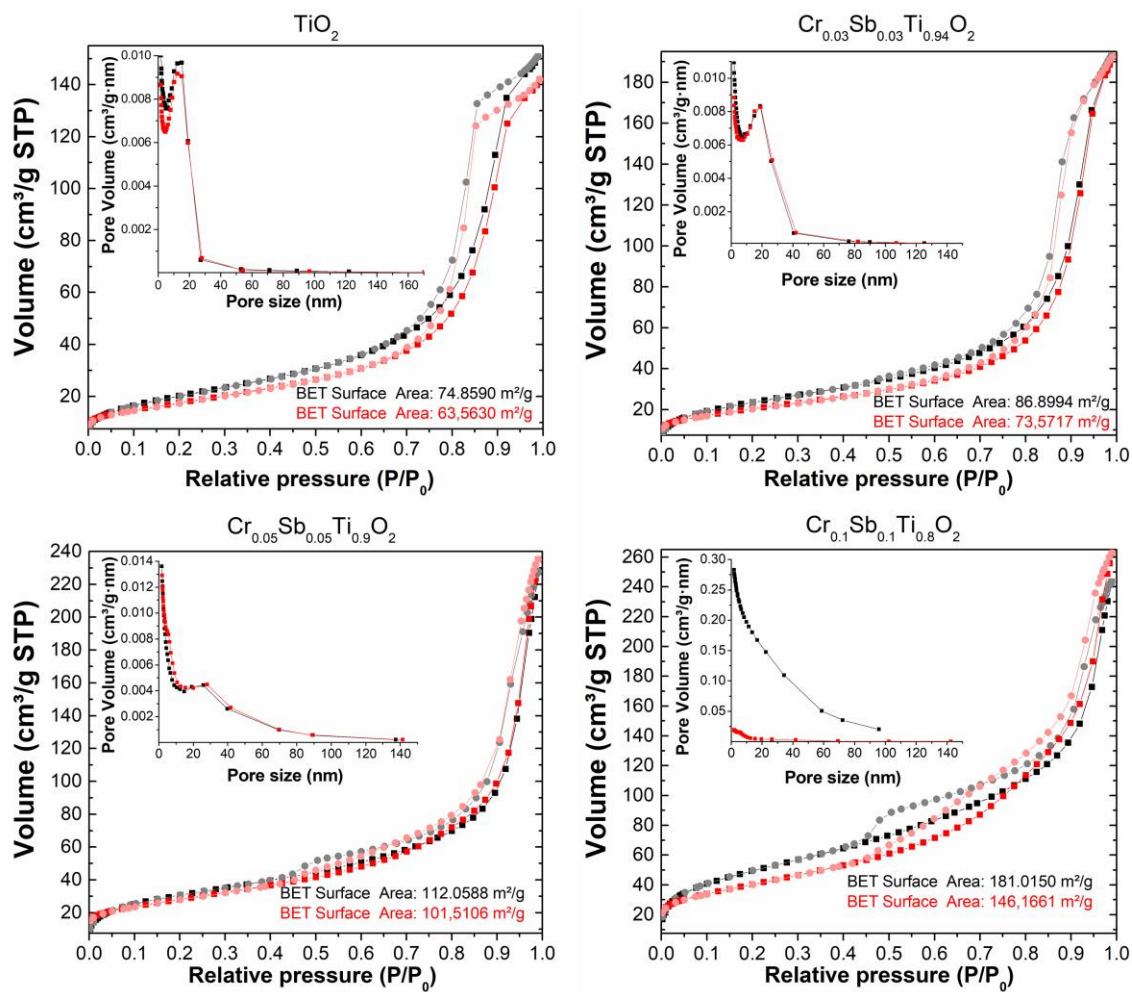


Figure 6. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of samples TEOA-Ax (black) and Ax (red).

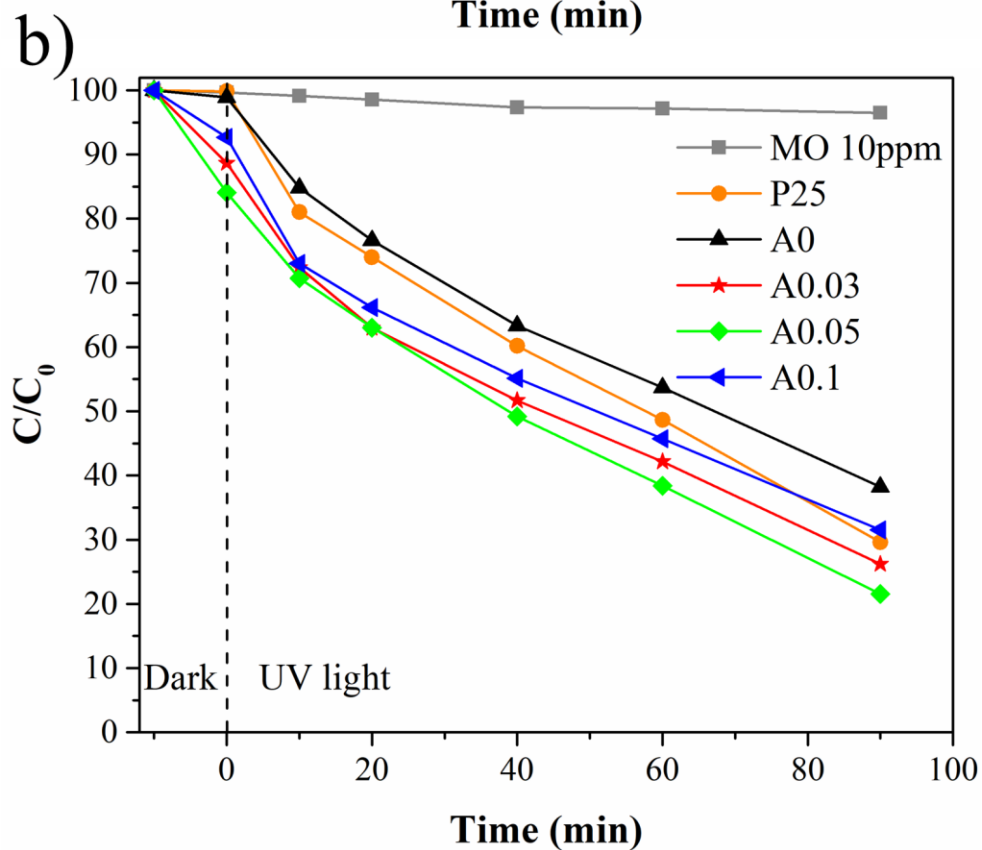
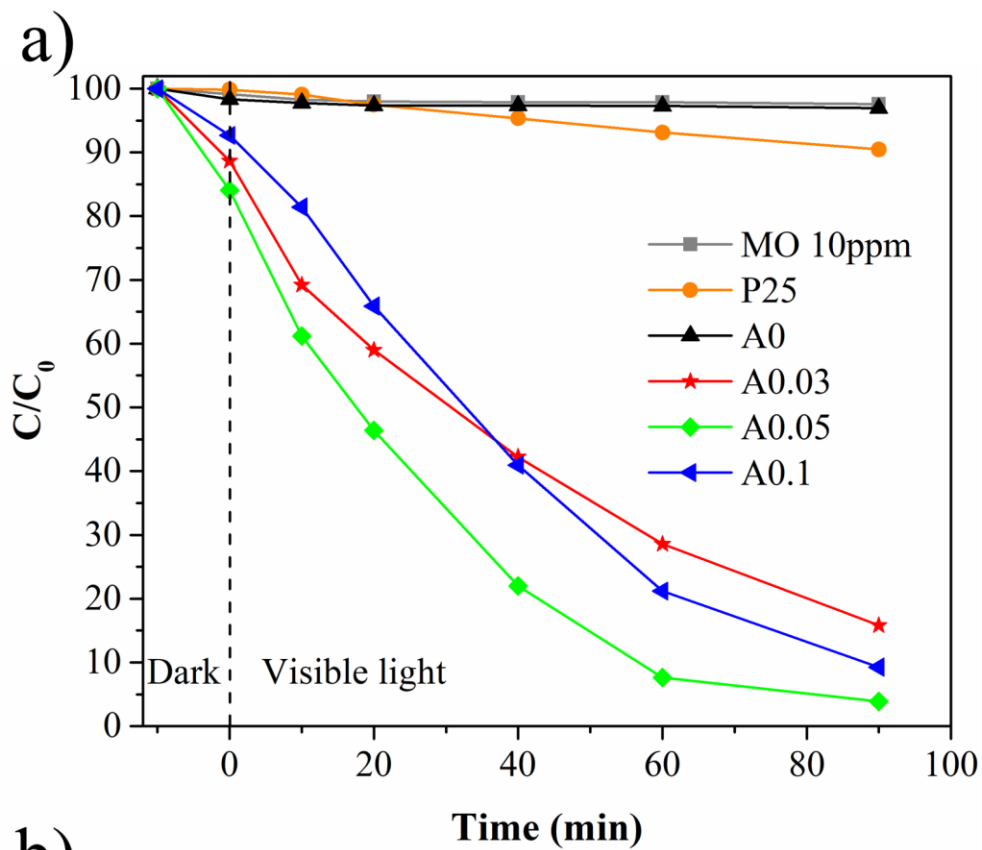


Figure 7. Photocatalytic degradation of MO by Ax photocatalyst under (a) visible and (b) UV light irradiation.

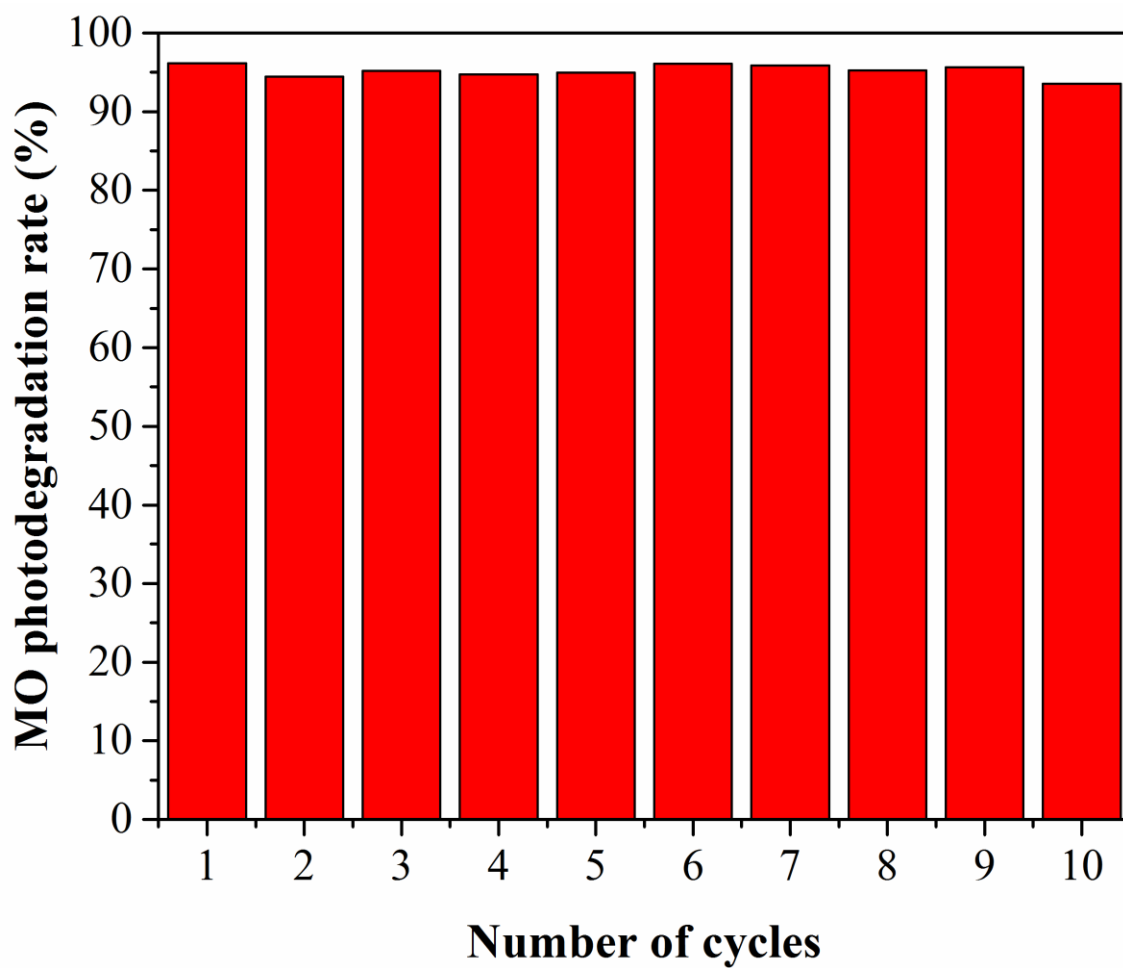


Figure 8. Reusability of A0.05 for methyl orange (MO) photocatalytic decomposition under visible light irradiation. MO initial concentration of 0.01 g/L (10 ppm); catalyst concentration of 0.075 g per 50 mL; and reaction time 180 min.

Table 1. Crystallographic data, details of Rietveld refinement and crystallite size of the series of samples Ax ( $0 \leq x \leq 0.1$ )

<b>Sample</b>	<b>A0</b>	<b>A0.03</b>	<b>A0.05</b>	<b>A0.1</b>
Anatase (%)	100	100	100	75
Rutile (%)	0	0	0	25
a=b (Å)	3.7844 (1)	3.7908 (1)	3.7947 (1)	3.7984 (1)
c (Å)	9.5000 (2)	9.5016 (2)	9.5075 (2)	9.5111 (3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	136.054 (4)	136.540 (4)	136.908 (5)	137.228 (7)
Ti (%)	1	0.928	0.88	0.72
Sb (%)	0	0.032	0.048	0.104
Cr (%)	0	0.032	0.048	0.096
Rwp	8.82	9.06	7.15	6.89
Rexp	5.78	5.51	5.52	5.6
Chi2	2.33	2.7	1.67	1.51
Crystallite size (nm)	26(2)	29(3)	27(3)	22(3)



Table 2. Band gap of the series of prepared samples TEOA-Ax and Ax

<b>Bandgap (eV)</b>				
<b>P25</b>	<b>TEOA-A0</b>	<b>TEOA-A0.03</b>	<b>TEOA-A0.05</b>	<b>TEOA-A0.1</b>
3.3	3.24	2.2	2.03	2.09
<b>P25</b>	<b>A0</b>	<b>A0.03</b>	<b>A0.05</b>	<b>A0.1</b>
3.3	3.3	2.2	2.23	2.13

Table 3. Surface area and porosity parameters for  $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$  samples.

<b>Samples</b>	<b><math>\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2</math></b>								
	<i>Series</i>	<b>TEOA-Ax</b>				<b>Ax</b>			
		x = 0.00	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.1	x = 0.00	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.1
BET Surface Area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )		74.85	86.89	112.05	181.01	63.56	73.57	101.51	146.16
Pore Volume ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )		0.23	0.29	0.35	0.37	0.22	0.29	0.36	0.40
Pore Size (nm)		12.4	13.7	12.6	8.3	13.8	16.2	14.3	11.1

## Electronic Supplementary Information

### Enhanced visible light photocatalytic degradation of methyl orange by mesocrystalline Cr and Sb-codoped anatase

José Miguel Calatayud,<sup>1</sup> José Balbuena,<sup>2</sup> Manuel Cruz-Yusta,<sup>2</sup> Francisco Martín,<sup>3</sup> Pablo Pardo,<sup>1</sup> Luis Sánchez<sup>2</sup> and Javier Alarcón<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Valencia, Department of Inorganic Chemistry, Calle Doctor Moliner 50, 46100-Burjasot (Valencia), Spain

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUIQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, España.

<sup>3</sup>Chemical Engineering Department, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, Málaga, 29071, Spain.

Figure 1S. Relative shifting of the XRD peaks of samples Ax ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) at low and high  $2\theta$  angle.

Figure 2S. Final Rietveld plot of as-prepared sample A0.03 ( $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$ ) by hydrothermal aging. Small vertical bars indicate the positions of allowed  $h k l$  reflections. The difference between the observed and the calculated profiles is the lower trace plotted below the diffraction pattern.

Figure 3S. Plot of  $[F(R) \cdot (h \cdot v)]^2$  versus  $h \cdot v$  for the prepared samples TEOA-Ax and Ax.

Figure 4S. XRD patterns of samples TEOA-Ax ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates.  $\blacklozenge$  is anatase and  $\blackstar$  is rutile

Figure 5S. Final Rietveld plot of annealed sample TEOA-A0.03 ( $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$ ) by hydrothermal aging. Small vertical bars indicate the positions of allowed  $h k l$  reflections. The difference between the observed and the calculated profiles is the lower trace plotted below the diffraction pattern.

Figure 6S. Raman spectra of samples TEOA-Ax ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates.  $\blacklozenge$  is anatase and  $\blackstar$  is rutile.

Figure 7S. UV-Vis DRS of samples TEOA-Ax ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates. The spectrum of P25 is also included.

Figure 8S. TG/DTA of samples TEOA-Ax ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates: a) TEOA-A0, b) TEOA-A0.03, c) TEOA-A0.05 and d) TEOA-A0.1.

Figure 9S. IR spectra of both series of samples Ax and TEOA-Ax as well as the one corresponding to pure TEOA. Figure.

Figure 10S. SEM micrograph of samples Ax: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .

Figure 11S. EDS spectra of samples Ax: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .

Figure 12S. TEM micrograph of samples TEOA-Ax: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .

Figure 13S. Photocatalytic degradation of MO by samples TEOA-Ax under (a) visible, and (b) UV light irradiation.

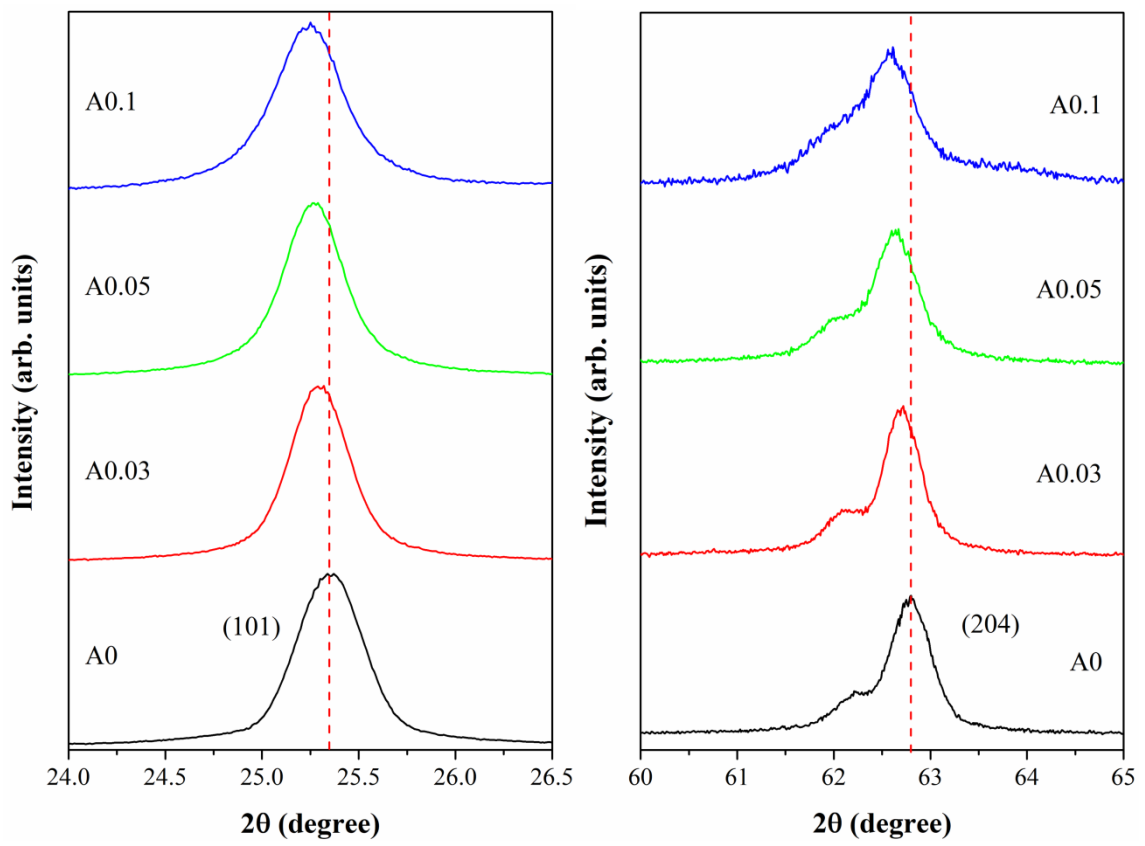


Figure 1S. Relative shifting of the XRD peaks of samples  $A_x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) at low and high  $2\theta$  angle.

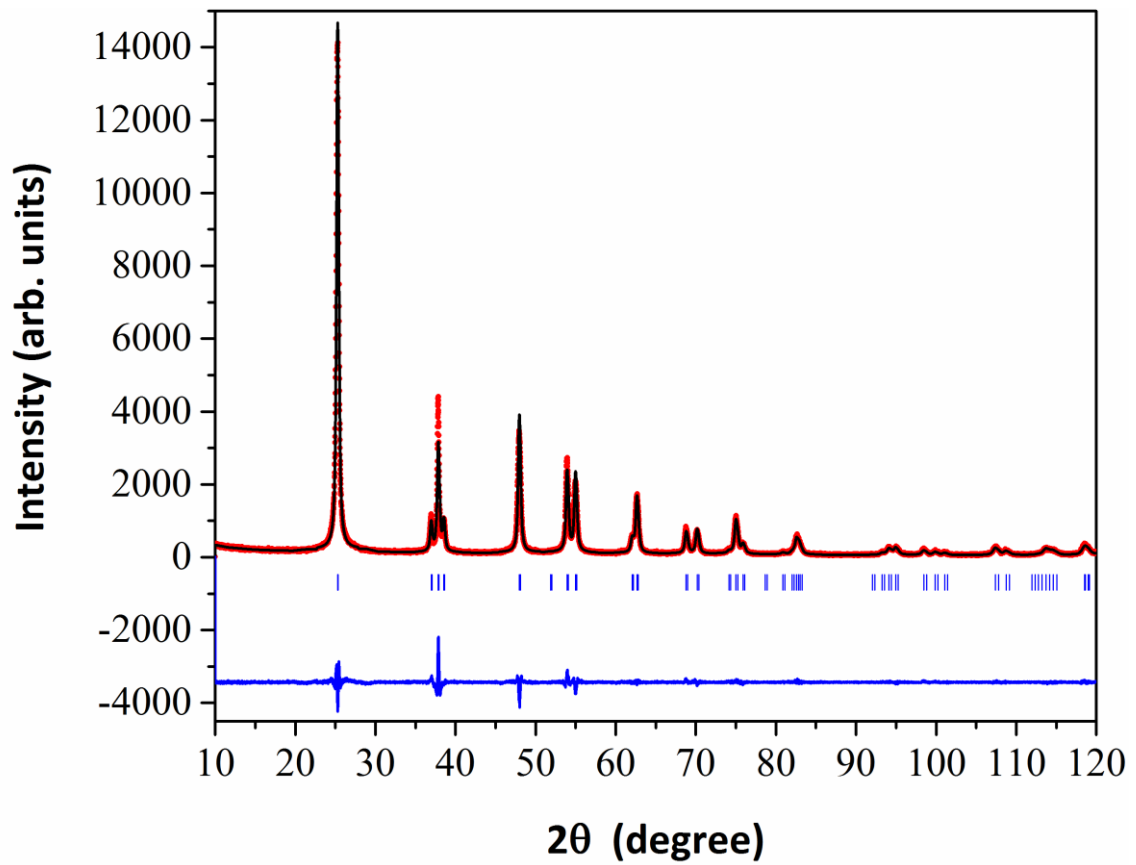


Figure 2S. Final Rietveld plot of the annealed sample A0.03 (Cr<sub>0.03</sub>Sb<sub>0.03</sub>Ti<sub>0.94</sub>O<sub>2</sub>). Small vertical bars indicate the positions of allowed  $h k l$  reflections. The difference between the observed and the calculated profiles is the lower trace plotted below the diffraction pattern.

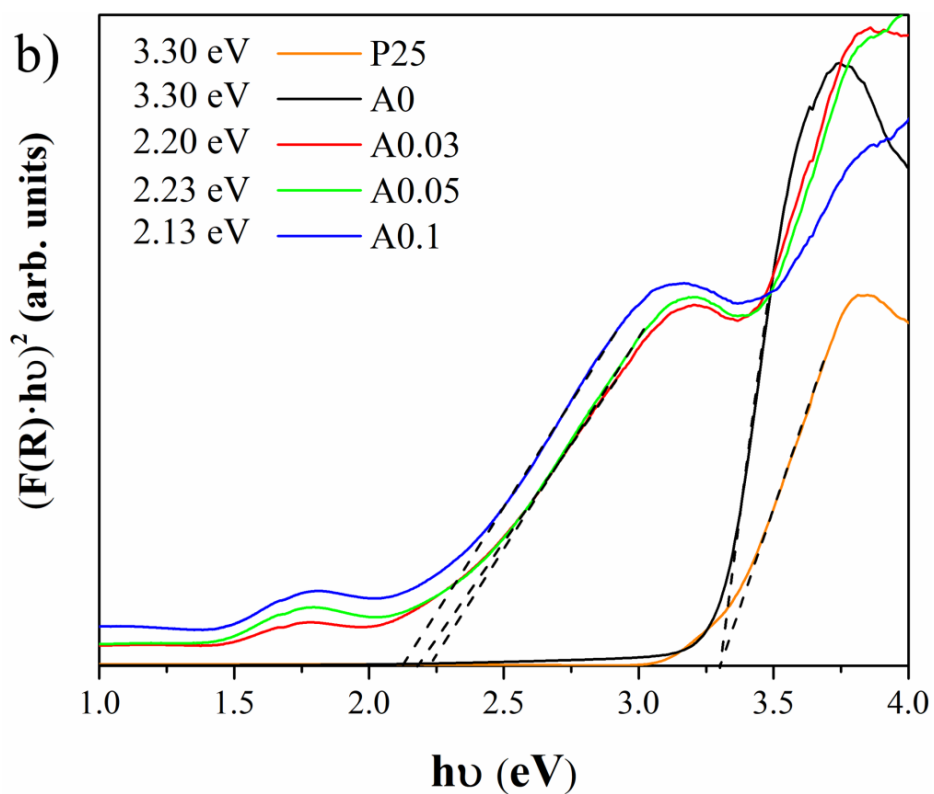
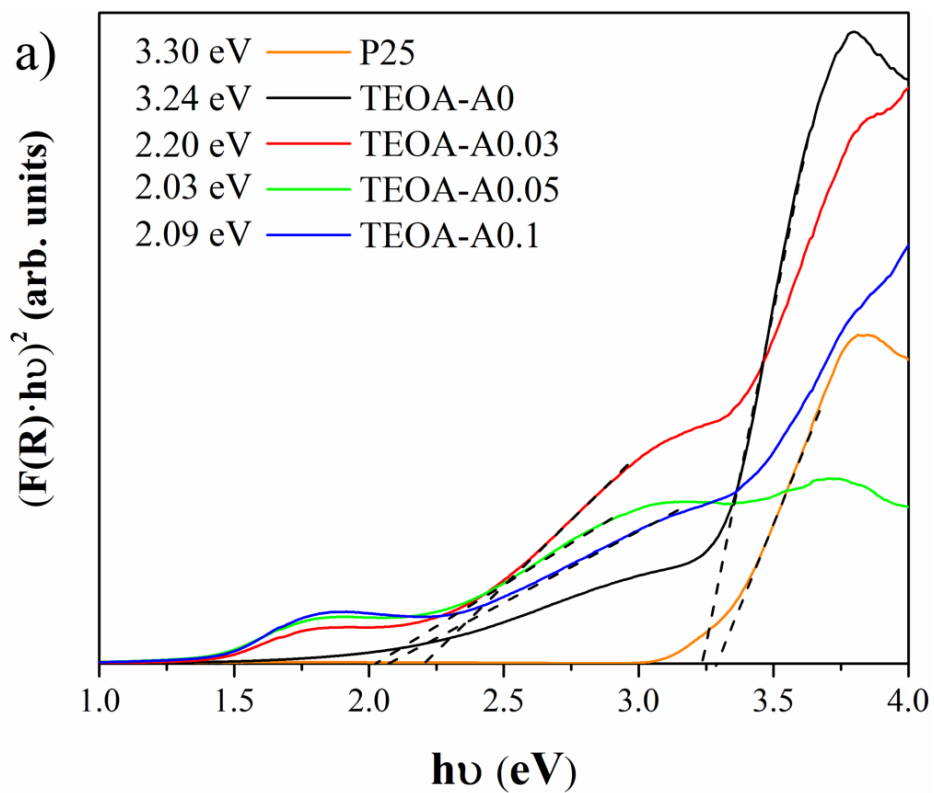


Figure 3S. Plot of  $[F(R) \cdot (h \cdot \nu)]^2$  versus  $h \cdot \nu$  for the prepared samples TEOA-Ax and Ax.

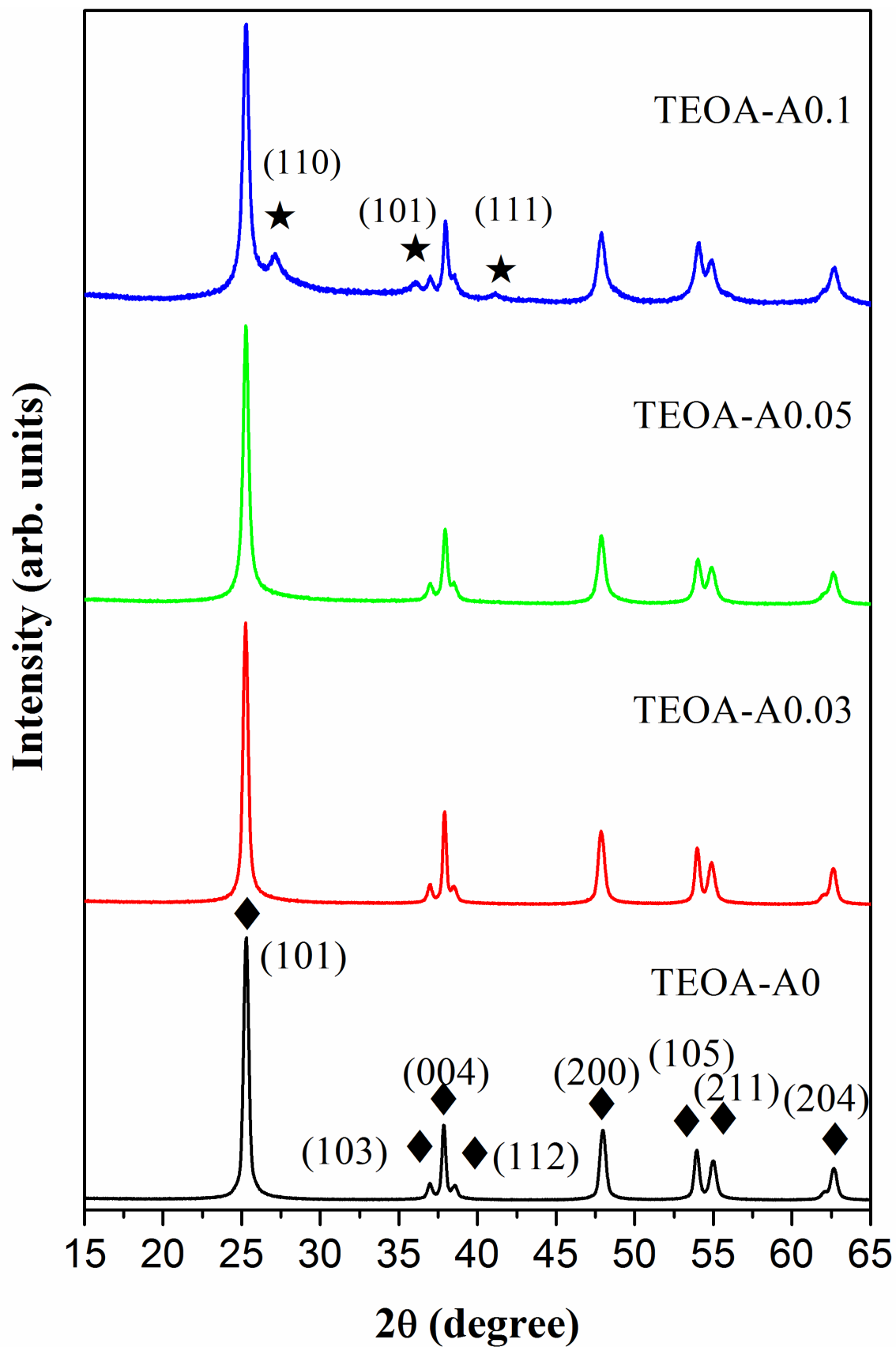


Figure 4S. XRD patterns of samples TEOA-A<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates. ♦ is anatase and ★ is rutile.



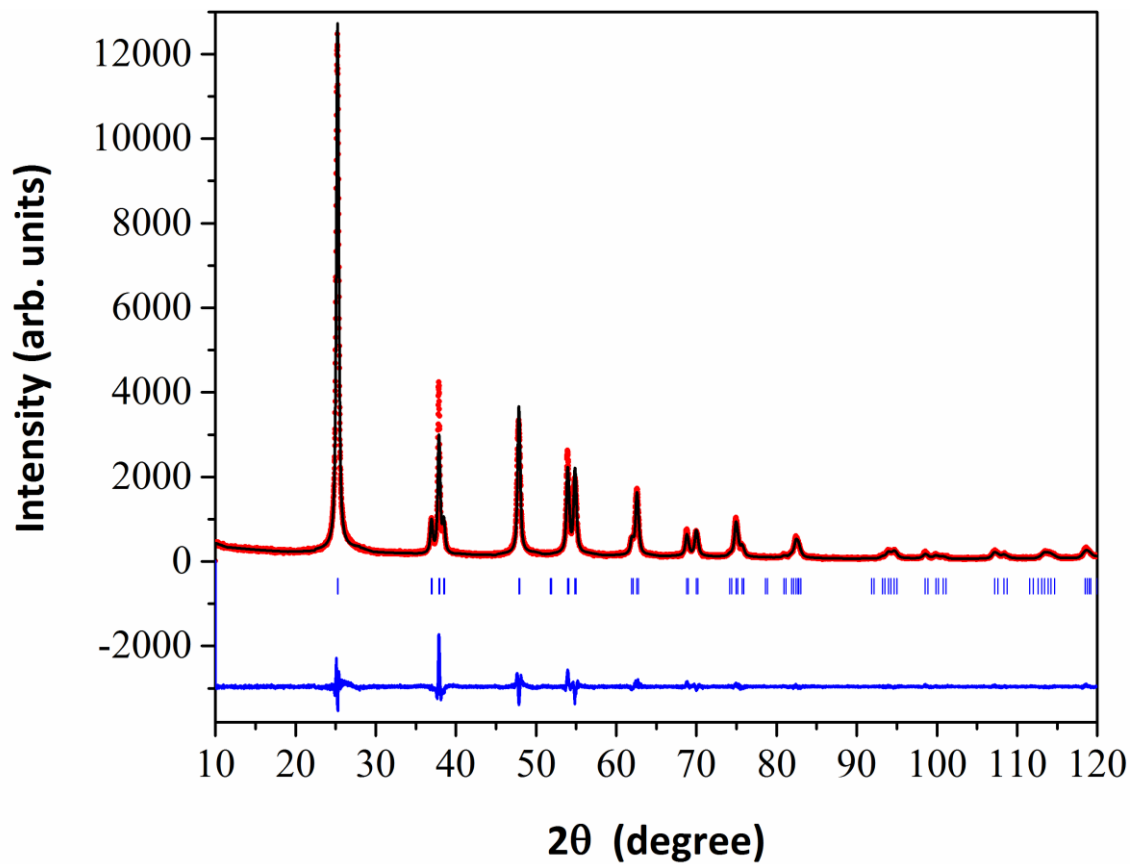


Figure 5S. Final Rietveld plot of as-prepared sample TEOA-A0.03 ( $\text{Cr}_{0.03}\text{Sb}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$ ) by hydrothermal aging. Small vertical bars indicate the positions of allowed  $h k l$  reflections. The difference between the observed and the calculated profiles is the lower trace plotted below the diffraction pattern.

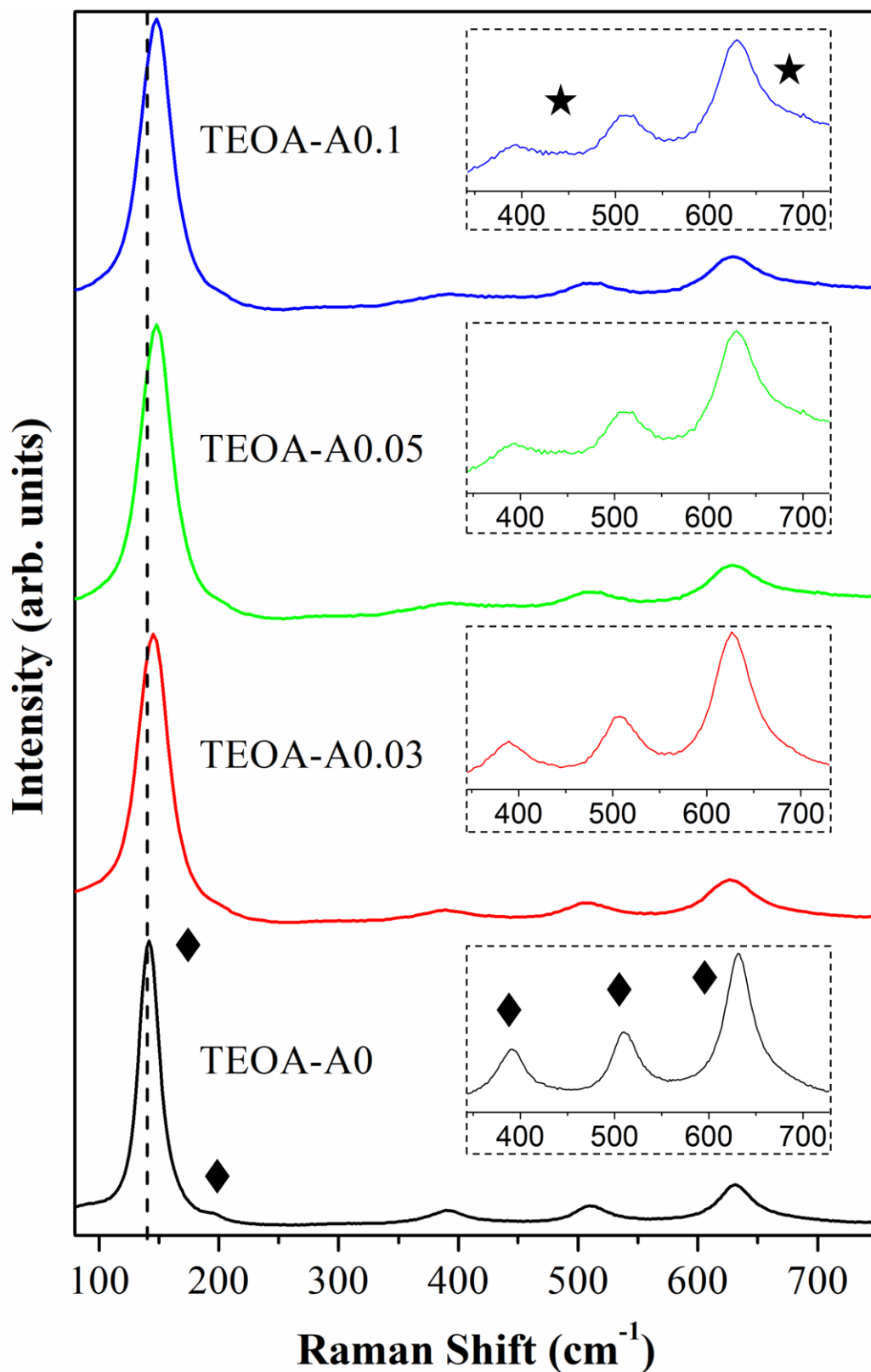


Figure 6S. Raman spectra of samples TEOA-A<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.1), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates. ◆ is anatase and ★ is rutile.

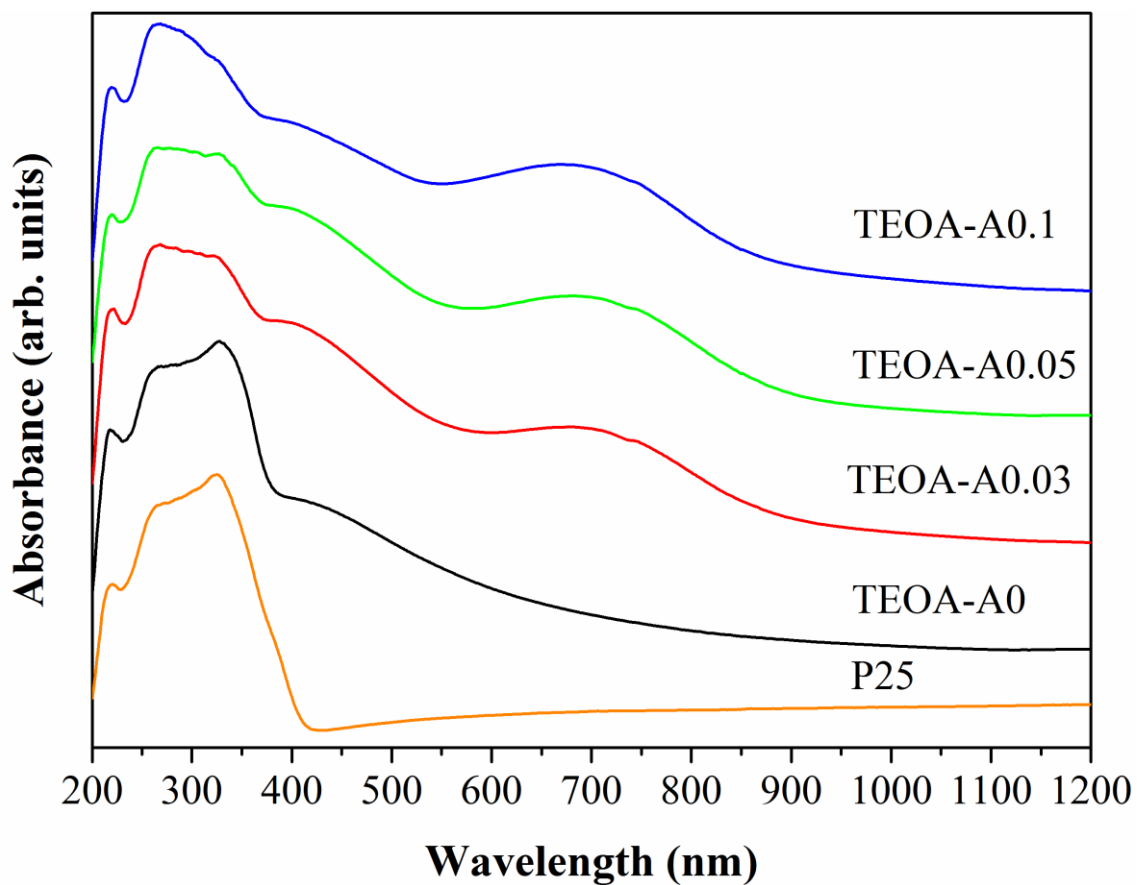


Figure 7S. UV-Vis DRS of samples TEOA-A<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates. The spectrum of P25 is also included.

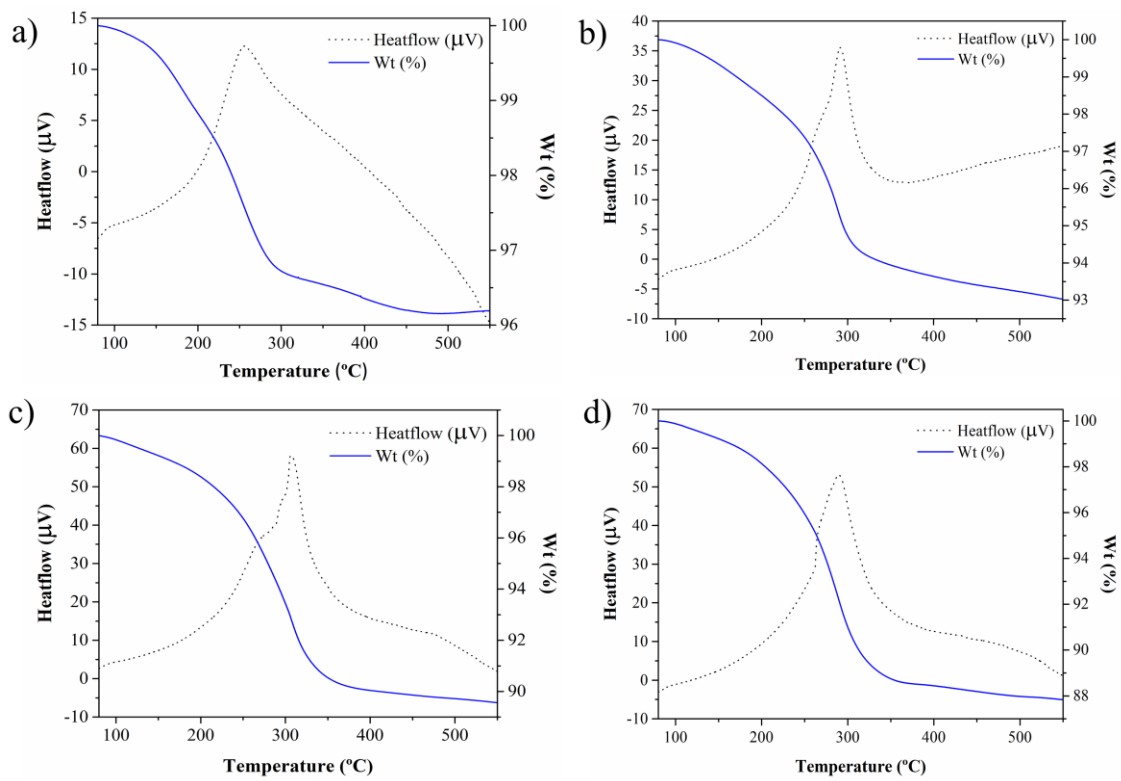


Figure 8S. TG/DTA of samples TEOA-A $x$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), i. e. the hydrothermally as-prepared precipitates: a) TEOA-A0, b) TEOA-A0.03, c) TEOA-A0.05 and d) TEOA-A0.1.

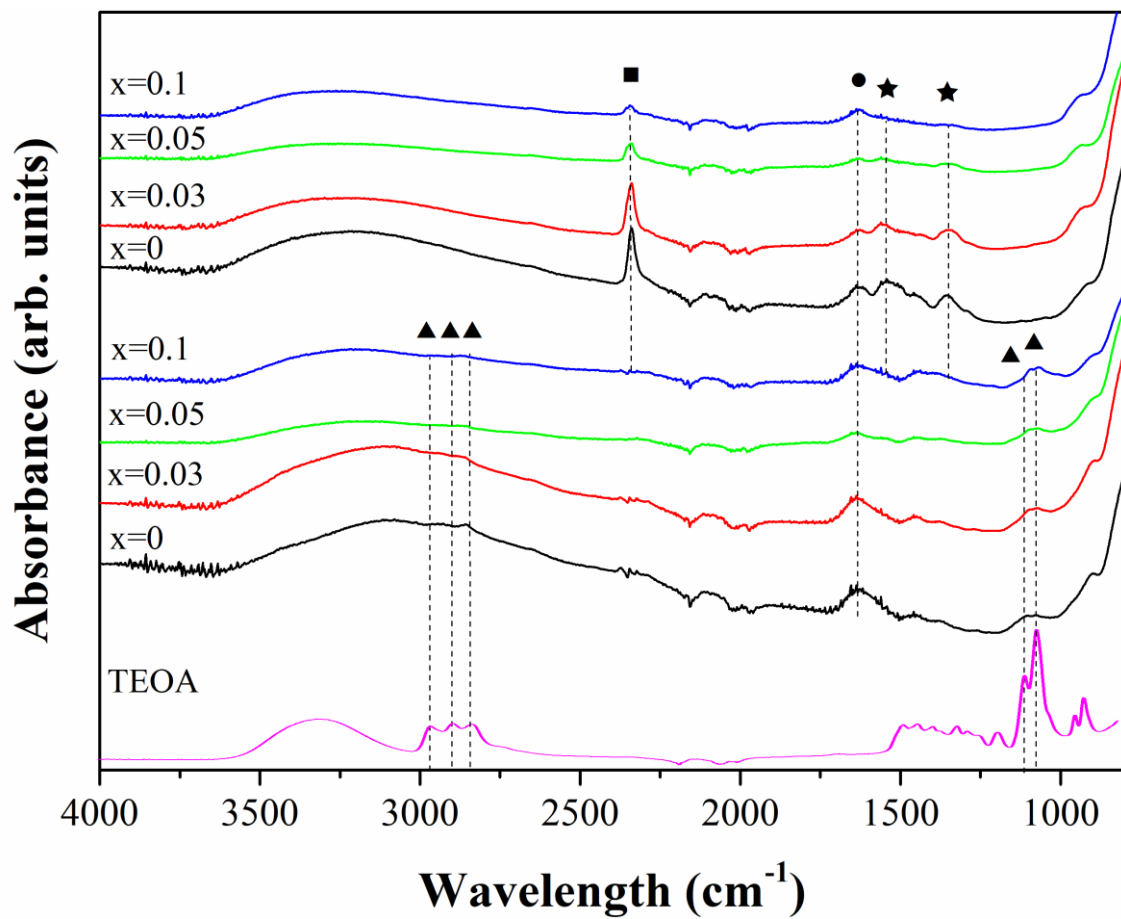


Figure 9S. IR spectra of both series of samples Ax and TEOA-Ax as well as the one correspondind to pure TEOA. ▲ corresponds to TEOA; ■ corresponds to CO<sub>2</sub>; ● corresponds to O-H bonds and ★ are carbonate

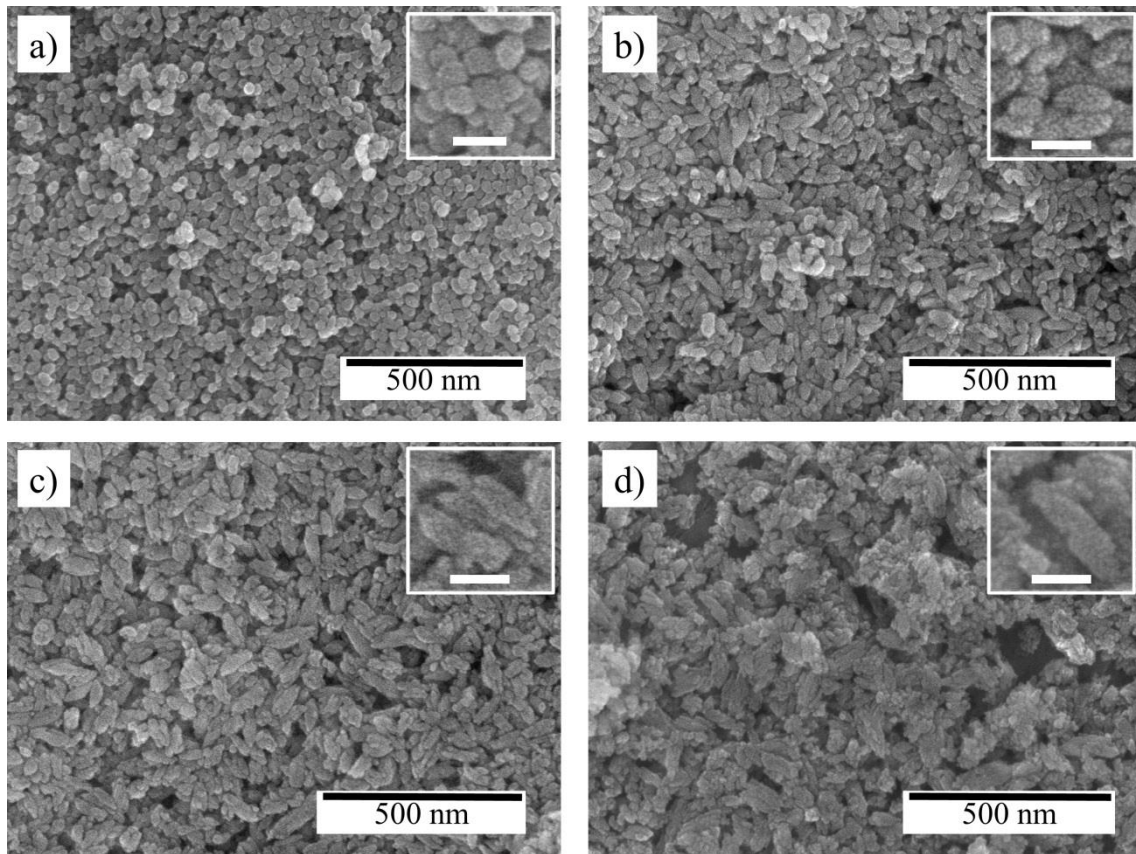


Figure. 10S. SEM micrograph of samples Ax: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ . Bars on inset are 50 nm.

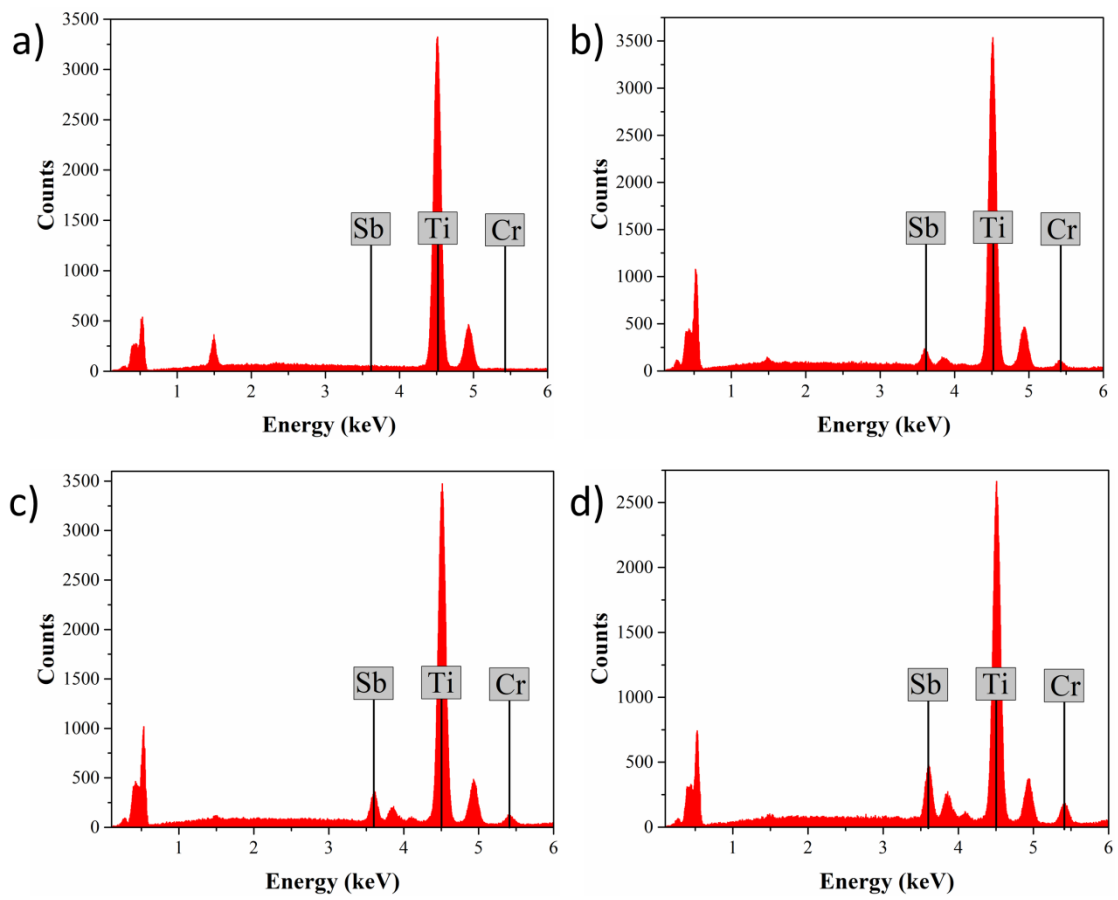


Figure. 11S. EDS micrograph of samples Ax: a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .

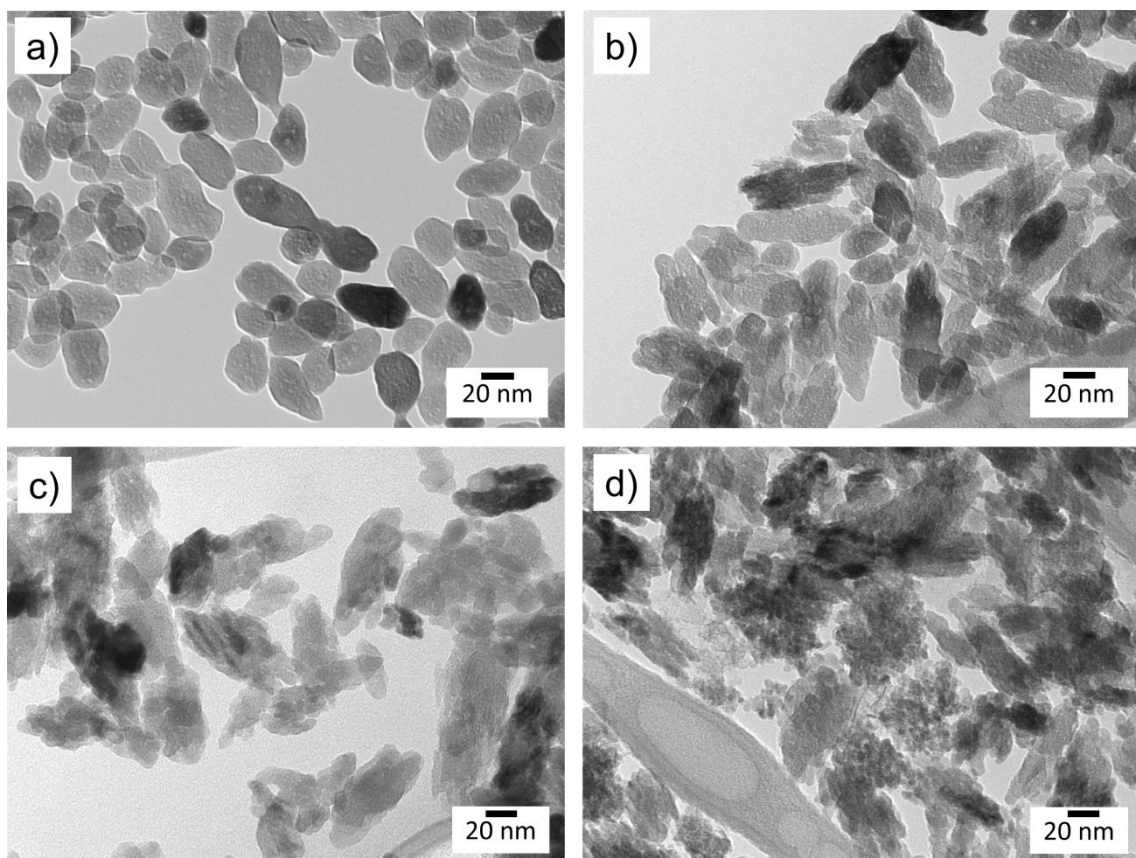


Figure 12S. TEM micrograph of samples TEOA-Ax with a)  $x=0$ , b)  $x=0.03$ , c)  $x=0.05$  and d)  $x=0.1$ .



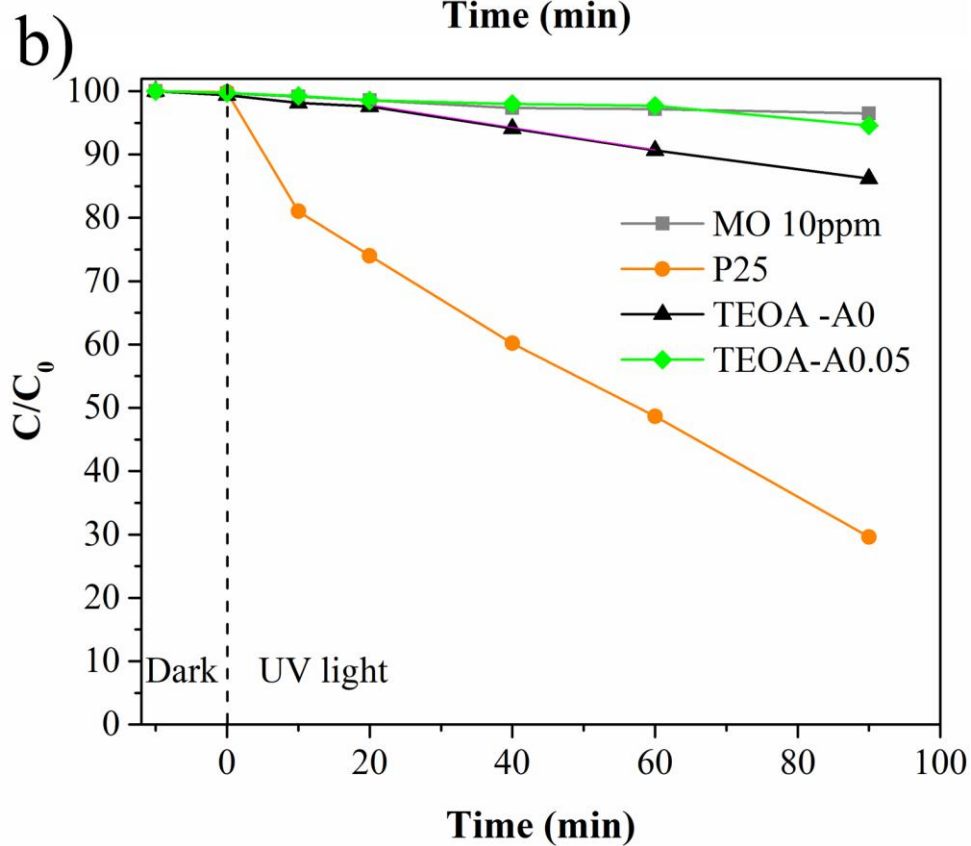
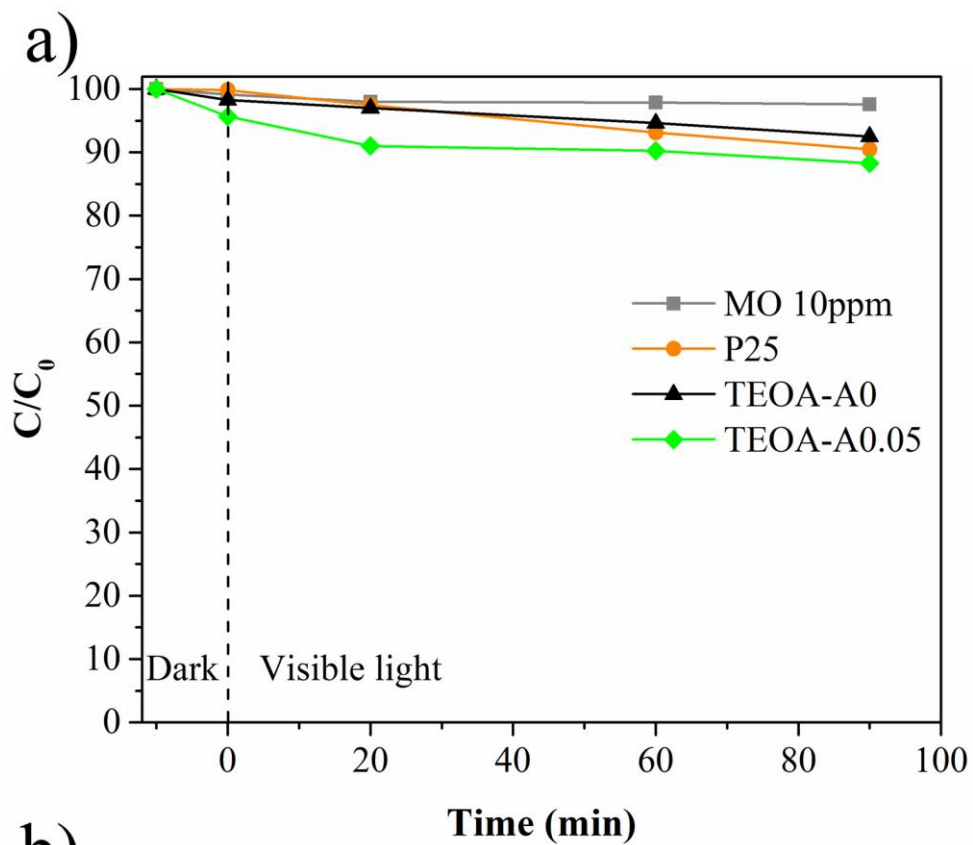


Figure 13S. Photocatalytic degradation of MO by samples TEOA-Ax under (a) visible, and (b) ultraviolet light irradiation.

Table 1S. ICP analytical results for the as-prepared hydrothermally samples TEOA-Ax.

<b>Sample</b>	<b>Ti atomic %</b>	<b>Sb atomic %</b>	<b>Cr atomic %</b>	<b>Ti/Sb/Cr nominal atomic ratio</b>
TEOA-A0.03	0.9483	0.0245	0.0278	0.94/0.03/0.03
TEOA-A0.05	0.8935	0.0537	0.0523	0.90/0.05/0.05
TEOA-A0.1	0.8077	0.0947	0.0985	0.80/0.1/0.1

Table 2S. Crystallographic data, details of Rietveld refinement and crystallite size of samples TEOA-Ax ( $\text{Cr}_x\text{Sb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ), i. e. the hydrothermal as-prepared precipitates

<b>Sample</b>	<b>TEOA-A0</b>	<b>TEOA-A0.03</b>	<b>TEOA-A0.05</b>	<b>TEOA-A0.1</b>
Anatase%	100	100	100	80
Rutile (%)	0	0	0	20
a=b (Å)	3.7934 (1)	3.79981 (8)	3.8006 (1)	3.7998 (2)
c (Å)	9.5072 (2)	9.4950 (2)	9.4925 (3)	9.4839 (5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	136.812 (4)	137.094 (5)	137.117 (7)	136.930 (1)
Ti (%)	1	0.936	0.888	0.784
Sb (%)	0	0.032	0.048	0.104
Cr (%)	0	0.032	0.048	0.104
Rwp	8.76	9.42	7.77	7.18
Rexp	5.40	5.50	5.29	5.40
Chi2	2.63	2.94	2.16	1.77
Crystallite size (nm)	27 (2)	27 (3)	23 (2)	21 (3)