

Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de TiO₂ por el método sol gel

Synthesis and characterization of nanostructured materials of TiO₂ by the sol gel method

CASTREJON-SANCHEZ V. Hugo^{1†}, ENRIQUEZ-PÉREZ, Ma. Ángeles*¹, ROSALES-DAVALOS Jaime² y DÍAZ-CAMACHO, Francisco Javier A.¹

¹Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Departamento de Ingeniería en Materiales

²Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Departamento de Ingeniería Mecatrónica

ID 1^{er} Autor: V. Hugo, Castrejon-Sanchez / ORC ID: 0000-0002-0112-5388, Researcher ID Thomson: C-9077-2015

ID 1^{er} Coautor: Ma. Ángeles, Enriquez-Pérez / ORC ID: 0000-0002-2280-0661, Researcher ID Thomson: H-9399-2018

ID 2^{do} Coautor: Jaime, Rosales-Davalos / ORC ID: 0000-0002-9059-6093

ID 3^{er} Coautor: Francisco Javier A, Díaz-Camacho / ORC ID: 0000-0002-2878-2281

Recibido 09 Julio, 2018; Aceptado 25 Septiembre, 2018

Resumen

Es atractiva la idea de sintetizar un material que pueda ser activado con luz visible. Diversos investigadores, han demostrado que esto es posible mediante el uso del TiO₂ en sus fases anatasa y rutilo. Debido a sus propiedades fotocatalíticas, es un buen candidato para la obtención de materiales nanoestructurados, por lo que el método sol-gel juega un papel crucial como método de síntesis, ya que puede contribuir a la obtención de nanoestructuras, con mezcla de fases. Es por esta razón que, en el presente trabajo, se pretendió la obtención de nanoestructuras de TiO₂ con mezcla de fases cristalinas en diferentes proporciones, mediante un tratamiento térmico. Estas nanoestructuras tienen una aplicación potencial en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales. Se prepararon polvos nanoestructurados de dióxido de titanio (TiO₂), por el método sol-gel. Los materiales recién sintetizados fueron tratados térmicamente a una temperatura de 450 °C, a diferentes tiempos desde 35 hasta 195 minutos. Se obtuvieron diferentes relaciones de fases A-R (Anatasa-Rutilo). El tamaño aproximado de la nanoestructura es de 12.8 ± 1.6 nm, calculado utilizando espectroscopia UV-Vis.

Fase anatasa y rutilo, Transición de fases, Método Sol-Gel

Abstract

To synthesize a material that can be activated with visible light, it's an attractive idea. Several researchers have shown that this is possible through the use of TiO₂ in its anatase and rutile phases. Due to its photocatalytic properties, it is a good candidate for obtaining nanostructured materials, so the sol-gel method plays a crucial role as a synthesis method, since it could contribute to the obtaining of nanostructures, with a mixture of phases. It is for this reason that in the present work, it is intended to obtain nanostructures of TiO₂ with mixture of crystalline phases with different ratios, by means of a thermal treatment. These nanostructures have a potential application in photocatalytic degradation of organic compounds in wastewater. Titanium dioxide (TiO₂) nanostructured powders were prepared by the sol-gel method. As-synthesized materials were thermally treated at a temperature of 450 °C, in times ranging from 35 to 195 minutes. Different ratios of A-R (Anatase-Rutile) were obtained. The nanostructure powder has an approximate size of 12.8 ± 1.6 nm, obtained by UV-Vis Spectroscopy.

Anatase and rutile phase, Phase transition, Sol-Gel Method

Citación: CASTREJON-SANCHEZ V. Hugo, ENRIQUEZ-PÉREZ, Ma. Ángeles, ROSALES-DAVALOS Jaime y DÍAZ-CAMACHO, Francisco Javier A. Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de TiO₂ por el método sol gel. Revista de Energía Química y Física. 2018. 5-16: 37-43.

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: angelenriper@gmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor

1. Introducción

Los materiales nanoestructurados contienen unidades estructurales en el orden de los nanómetros, se pueden diseñar con propiedades y características específicas, lo que permite su creciente aplicación en diferentes áreas; como medicina, farmacología, desarrollo de tecnologías emergentes en la comunicación, transporte, energía y medio ambiente. Estas aplicaciones están en función de sus propiedades, composición y tamaño (Andrade, Díaz, & Cortés, 2013; Bohórquez, Quiroz, & Dussan, 2016; Torres & Ruiz, 2011).

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un material semiconductor, posee tres fases cristalinas, rutilo (tetragonal simple), anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo) y brookita (estructura ortorrómbica) (Pacheco, Rico, Díaz, & Espitia, 2013). Estas fases desempeñan un papel importante en el comportamiento de dicho material. Se ha estudiado la influencia de la temperatura para la formación de las fases anatasa y rutilo, las cuales poseen una amplia gama de aplicaciones en el campo de fotocatalisis, celdas solares, protectores de corrosión, producción de hidrógeno, almacenamiento de hidrógeno, sensores, prevención y tratamiento del cáncer, aplicaciones antibacterianas y autolimpiantes (Dai, Yang, Wang, Zhang, & Li, 2015; Bohórquez, Quiroz, & Dussan, 2016; Kavitha, Gopinathan, & Pandi, 2013).

La fase anatasa es la más activa fotocatalíticamente. Sin embargo, sólo se logra excitar con longitudes de onda menores a 387 nm (radiación UV) (Velarde, y otros, 2015). La radiación UV sólo representa aproximadamente un 5% de toda la radiación solar que llega a la tierra, en comparación con un 47% que representa la luz visible (Kitano, Funatsu, Matsuoka, Ueshima, & Masakazu, 2006). Muchos investigadores se han centrado en ampliar su intervalo de foto-respuesta, para ello se ha evaluado la ruta de síntesis, dopaje (con metales o no metales) (Velarde, y otros, 2015), e induciendo la mezcla de fase anatasa/rutilo (Wetchakun & Phanichphant, 2008; Alvarez & Plucinskib, 2010; Agudelo, Escobar, Roche, Restrepo, & Arango, 2014).

La anatasa comienza su transformación a una temperatura de 450°C y rutilo a 850°C , por lo que la transición de fases resulta un factor importante al momento de encontrar una temperatura adecuada en la que exista un 50-50 % de anatasa-rutilo (Arconada & Castro, 2008). Las limitaciones de la temperatura para las fases cristalinas, tal como rutilo o anatasa, pueden implicar la manipulación de materiales y condiciones de funcionamiento que conduce a la formación de tales fases.

El control de las condiciones que afectan la transformación de fases anatasa/rutilo es de gran interés. Finalmente, el método de preparación de los polvos de TiO_2 tiene un efecto directo en las propiedades del material, ya que se generan diferencias en la estructura cristalina. Se pueden preparar por diferentes técnicas como: sonoquímica, hidrotermal, depósito por baño químico, pulverización catódica o “sputtering”, sol-gel, etc. (Sanchez, y otros, 2017; Bohórquez, Quiroz, & Dussan, 2016; Pan, Wang, Xiao, Yu, & Zhang, 2013).

Este último método, implica la transición de un estado líquido “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Lo que ocurre en el sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son hidrólisis y condensación (Vargas, Ochoa, Ortégón, Mosquera, & Rodríguez, 2011).

Este método favorece la síntesis de materiales cerámicos de diferentes morfologías, además proporciona una buena homogeneidad en la solución a escala molecular y un buen control de los parámetros experimentales (Klein, 1988). Este trabajo está enfocado en estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo sobre TiO_2 sintetizado mediante sol-gel, para lograr una combinación de fases anatasa-rutilo

2. Metodología

2.1 Reactivos

El Tetrabutóxido de titanio (VI) ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, 97%) y el Alcohol Iso-Butílico ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$, 99%) se adquirieron de Sigma-Aldrich. El Ácido nítrico (HNO_3 , 70%) de Baker. Se uso agua destilada.

2.2 Síntesis de nanopartículas deTiO₂

Se mezcló el tetrabutoxido con el alcohol, la solución se agitó por 30 min a 35°C; después se agregó HNO₃, se continuó agitando por 40 min, transcurrido el tiempo se adicione H₂O y se agito durante 120 min, hasta la formación del sol. La solución se dejó envejecer por 24 hrs, para promover la formación del gel.

El secado se realizó a 70°C para evaporar los restos de solvente y agua. Con este procedimiento, se obtiene un polvo cerámico amorfo. Los polvos sintetizados fueron tratados térmicamente a 250°C por 120 min, con la intención de obtener un material cristalino.

2.3 Condiciones experimentales para la transición de fases Anatasa (A)/Rutilo (R)

Para evaluar la transición de fases A/R, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico, en un rango de temperaturas entre 250 a 650°C. en un tiempo de 35 a 195 minutos (ver tabla 1). Finalmente, las muestras se dispersaron en H₂O en un baño ultrasónico durante 2 horas, para su caracterización mediante espectroscopia UV-Vis.

2.4 Caracterización de las nanoestructuras

2.4.1 Espectroscopia Raman

Para determinar las fases cristalinas de las muestras, la transición de fases y el porcentaje de anatasa y/o rutilo, se usó un micro Raman modelo LabRamam HR-800 de Jobin Yvon Horiba se usa un láser de Nd: YAG en el segundo armónico ($\lambda=532$ nm), la potencia máxima es de 6 mW, se utiliza una lente de 50x para enfocar y colectar la luz dispersada.

Se cuenta con una rejilla de difracción de 600 líneas por milímetro, se promediaron 100 adquisiciones con un tiempo de exposición de 5 segundos cada una.

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	120	600
2	35	450
3	45	450
4	60	450
5	90	450
6	103	450
7	115	450
8	120	450
9	125	450
10	130	450
11	135	450
12	180	450
13	195	450
14	120	250

Tabla 1 Tiempos de tratamiento

Fuente: *Elaboración Propia*

2.4.2 Espectroscopia UV-Vis

Para estimar el ancho de banda del material y posteriormente el tamaño de las nanopartículas se usó un espectrofotómetro UV-visible Thermo Scientific™ GENESYS 60S, utiliza una lámpara de xenón de alta intensidad y una geometría óptica de haz sencillo, en un rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm, se utilizaron celdas de cuarzo de 10 milímetros de paso óptico. El equipo puede utilizarse en la modalidad de transmitancia o absorbancia.

3. Resultados

3.1 Espectroscopia microRaman

Para estudiar el efecto de a temperatura en la transición de fases, las muestras se trataron térmicamente a 250, 450 y 600°C. En la figura 1, se muestra el espectro microRaman del TiO₂, a 250°C, presenta picos en 144, 197, 399, 516, 540 cm⁻¹, los cuales son asociados a la fase anatasa, reportados previamente en la literatura (Camps, Castrejón-Sánchez, Camacho-López, & Basurto, 2015).

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, comienza la transición de fase de anatasa a rutilo. Las señales asociadas a anatasa desaparecen gradualmente y van apareciendo las correspondientes al rutilo, como se aprecia en la figura 2. A 600°C se presentan picos en 143, 235, 447 y 613 cm⁻¹, las posiciones de estos picos han sido previamente reportadas (Hardcastle, 2011).

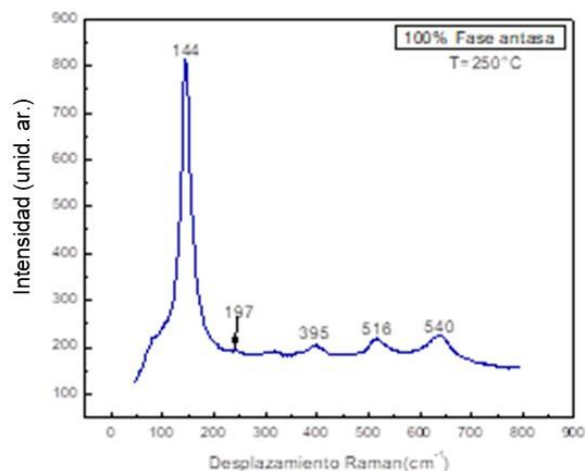


Figura 1 Espectro fase anatasa

Fuente: Elaboración Propia

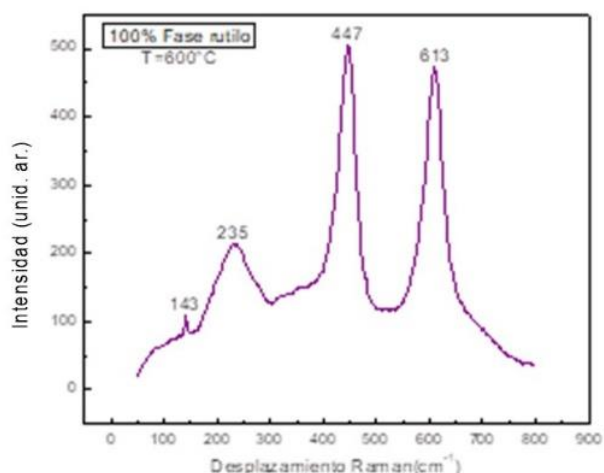


Figura 2 Espectro fase rutilo

Fuente: Elaboración Propia

Cuando las muestras son tratadas a 450 °C (ver figura 3), las bandas de vibración que aparecen están relacionadas a la fase anatasa y/o rutilo; por lo que, hay una mezcla de fases a esta temperatura.

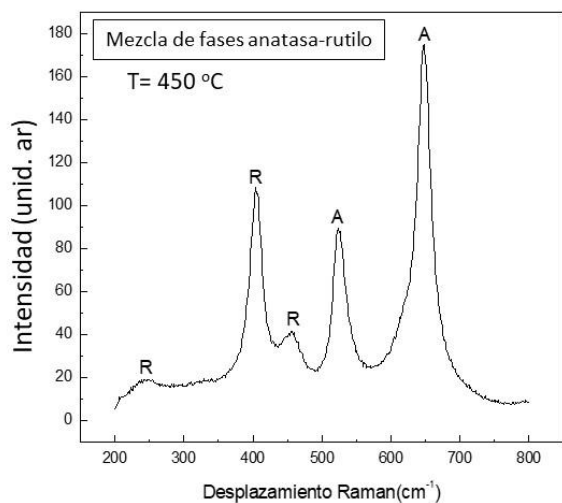


Figura 3 Espectro mezcla de fases A-R.

Fuente: Elaboración Propia

3.1.1 Porcentaje de Anatasa-Rutilo

La proporción de fases anatasa/rutilo, se determinó a través de la curva de calibración reportada por Camps, cuando el contenido de anatasa es mayor del 50% se usó como base las señales localizadas en 399 (I_{A399}) y 477 (I_{R477}) corresponden a anatasa y rutilo respectivamente. Cuando el contenido de anatasa es menor del 50%, se usa como base las señales localizadas en 144 (I_{A144}) y 613 (I_{R613}) corresponden a anatasa y rutilo. La intensidad relativa es calculada con la siguiente fórmula:

$$I_{rel1} = \frac{I_{A144}}{I_{R613}} \quad I_{rel2} = \frac{I_{A399}}{I_{R447}} \quad (1)$$

Donde I_{rel1} e I_{rel2} corresponden a la intensidad relativa con un alto y bajo contenido de anatasa, respectivamente. Las intensidades relativas son graficadas en función de la relación molar. Para poder determinar el contenido de A-R de una muestra primero se toma el espectro Raman y se obtiene I_{rel1} . Si esta relación tiene un valor menor a 20, es indicativo de un contenido de anatasa inferior al 50%, por lo que se utilizará la figura 4(a) para el cálculo del contenido de fase. Si es mayor a 20, se utilizará la gráfica de la figura 4(b), ya que el contenido de anatasa del material es superior al 50%. De la gráfica 4(a) y 4(b) se obtiene el valor W_A/W_R , que corresponda a I_{rel1} o I_{rel2} .

$$\frac{W_A}{W_R} \quad (2)$$

Donde W_A y W_R son la fracción molar de anatasa y rutilo, respectivamente.

Sabiendo que:

$$W_A + W_R = 1 \quad (3)$$

Entonces:

$$W_R = 1 - W_A \quad (4)$$

Sustituyendo la ecuación 4 en 2:

$$\frac{W_A}{W_R} = \frac{W_A}{1 - W_A} \quad (5)$$

Despejando W_A de la ecuación 2, el porcentaje de anatasa se determina:

$$W_A = \frac{W_A/W_R}{1 + W_A/W_R} \times 100 \quad (6)$$

La transformación de fases sucede cuando dos enlaces de TiO₂ se rompen de la estructura cristalina anatasa, permitiendo un reacomodo del octaedro Ti-O, generando una disminución en el volumen y la aparición de la fase rutilo, se produce un incremento de la densidad respecto a la anatasa.

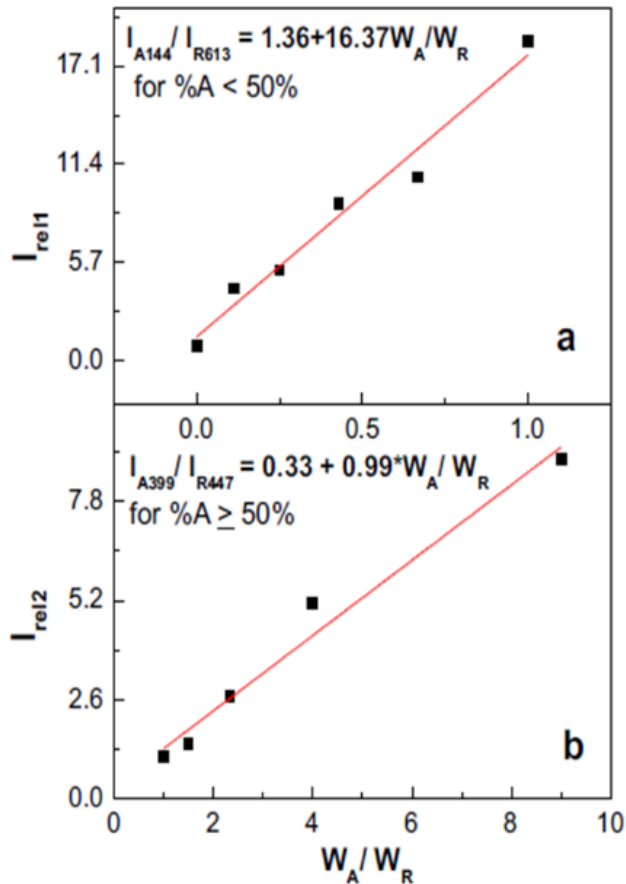


Figura 4 Curva de calibración para calcular el porcentaje de anatasa y de rutilo
 Fuente: (Camps, Castrejón-Sánchez, Camacho-López, & Basurto, 2015)

Una vez que se determinó la temperatura a la cual se obtiene una mezcla de fases, se mantuvo fija y se varió el tiempo del tratamiento térmico. El tiempo de tratamiento es un factor determinante para la obtención de mezcla de fases entre anatasa y rutilo. En la figura 5 se muestra el tiempo del tratamiento térmico, el porcentaje de anatasa y de rutilo de TiO₂, los porcentajes de anatasa van de 100 hasta 0%. A un tiempo 0, la fase presente es únicamente anatasa. Al ir aumentando el tiempo; existe una mezcla de fases, a 90 min se tiene una relación 53/47%. Al aumentar el tiempo la transición de anatasa a rutilo se va dando, a 200min solo existen vibraciones correspondientes a rutilo.

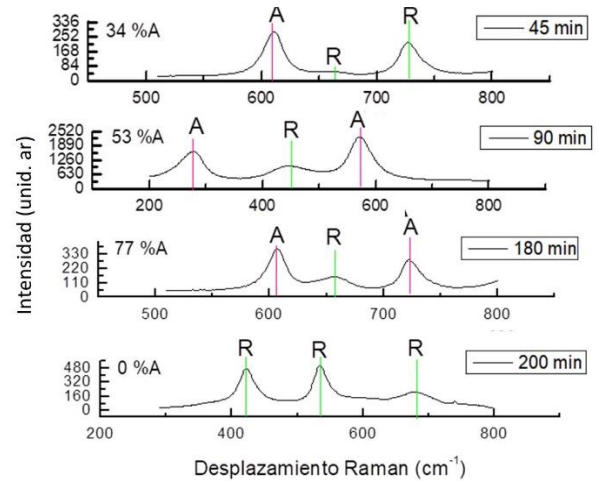


Figura 5 Espectro Raman de la mezcla de fases de nanoestructura de TiO₂
 Fuente: Elaboración Propia

3.2 Espectroscopia UV-Vis

La caracterización del material con espectroscopia UV-Vis, se utilizó para estimar el ancho de banda prohibida (E_g) haciendo uso del método de Tauc para materiales semiconductores; además, sirve para determinar el tamaño de las nanopartículas. Los cálculos se realizaron analizando únicamente la región del espectro de transmitancia donde ocurren las transferencias electrónicas entre las bandas en el semiconductor.

Las muestras sintetizadas en este trabajo presentan un ancho de banda en el intervalo de 4 a 6 eV. La relación 53/47 posee una E_g de 3.8 eV. Algunos autores (Coronado, 2008; Liu, 2011) han reportado que cuando una suspensión coloidal de TiO₂ absorbe entre longitudes de onda 250 a 300 nm, se puede afirmar que el material está conformado por nanopartículas que poseen un tamaño entre 2 a 50 nm. En la figura 7a y 7b, se observan espectros que absorben en 270 y 320 nm respectivamente, estos valores aproximados, permiten inferir la presencia de nanopartículas en las soluciones de TiO₂ preparadas.

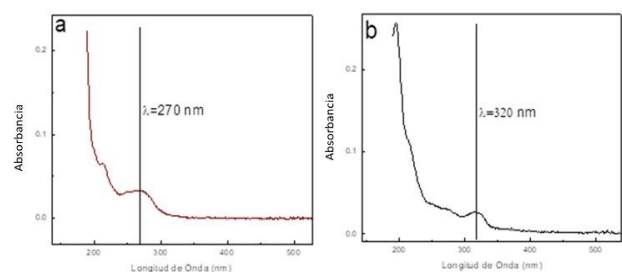


Figura 6 Espectro de absorbancia de dos muestras
 Fuente: Elaboración Propia

3.2.1 Tamaño aproximado de nanoestructuras de TiO₂

Para calcular el tamaño aproximado de las nanoestructuras, se utilizó la ecuación reportada por Jiaoxing (Xu, 2008), matemáticamente se expresa como:

$$\Delta E = (E_g^2 + 2h^2 E_g \frac{m^2/R^2}{m^*})^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Donde:

ΔE = ancho de banda del material preparado [eV]

E_g = ancho de banda del material en bulto [eV]

R = Radio de la nanopartícula [nm]

m^* = masa reducida efectiva electrón- hueco = $1.2 \cdot m_{\text{electrón}}$

h = constante de Planck [6.63×10^{-34} J·s]

La figura 7, muestra el tamaño aproximado de las nanopartículas en función al porcentaje de anatasa, el valor promedio que se calculó es de 12.8 ± 1.6 nm.

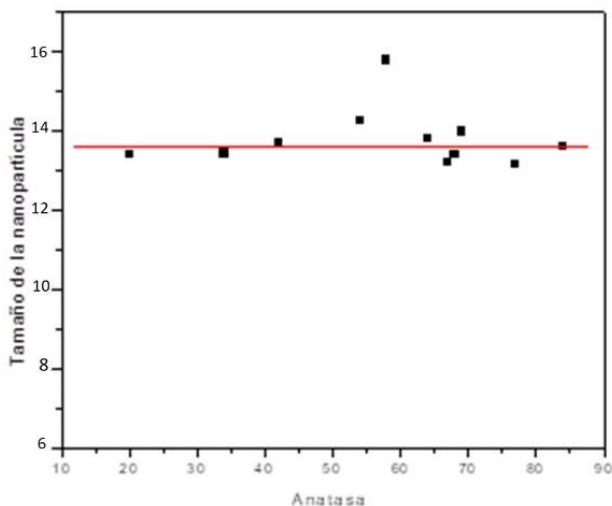


Figura 7 Tamaño de la nanopartícula de TiO₂

Fuente: Elaboración Propia

Agradecimientos

Los autores agradecen su valioso apoyo a la I. Q. Matilde Ramon González, por su contribución para el desarrollo del proyecto.

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de TiO₂ mediante la técnica sol-gel. Con los resultados de espectroscopia microRaman se pudo estudiar la dependencia de la relación de fases con respecto a la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico.

A 450°C, a un tiempo desde 0 hasta 200 min, se encontraron contenidos de anatasa que van de 100% al 0%. A 90 min se logra tener una mezcla 53/47 de anatasa rutilo.

Se calculó el ancho de banda prohibida mediante el método de Tauc para semiconductores, cuyos valores oscilan entre 3.8 eV hasta 4.99 eV. Se muestra una manera relativamente fácil de estimar el tamaño de las nanopartícula el cual puede ser útil ante la carencia de un TEM. El valor encontrado para el tamaño promedio de las muestras sintetizadas esta alrededor de 12.8 ± 1.6 nm.

Referencias

Agudelo, L., Escobar, D., Roche, J., Restrepo, E., Arango, P. (2014). Producción de películas delgadas de TiO₂ obtenidas por la técnica de arco catódico. *Scientia et Technica*, 84-88.

Alvarez, A., & Plucinskib, P. (2010). Preparation and characterization of magnetic TiO₂. *Applied catalysis Environmental*, 338-35.

Andrade, M., Díaz, L., & Cortés, D. (2013). Materiales nanoestructurados cerámicos como vehículo para la liberación de principios activos. *Avances en Química*, 171-177.

Arconada, N., & Castro, A. Y. (2008). Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂-anatasa producidos por sol-gel. *Congreso Nacional de Materiales*, 2-7.

Bohórquez, A., Quiroz, H., & Dussan, A. (2016). Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO₂ Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV. *Información Tecnológica*, 182-192.

Camps, E., Castrejón, S. V., Camacho, L., & Basurto, R. (2015). Influence of the nitriding process on the band-gap of TiO₂ thin films with phase mixture. *Thin Solid Films*, 43-48.

Coronado, D. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 2-11.

- Dai, J., Yang, J., Wang, X., Zhang, L., & Li, Y. (2015). Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires. *Applied Surface Science*, 343-252.
- Hardcastle, D. (2011). Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 43-48.
- Kavitha, M., Gopinathan, C., & Pandi, P. (2013). Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanopowders in Hydrothermal and Sol-Gel Method. *International Journal of Advancements in Research & Technology*, 102-106.
- Kitano, M., Funatsu, K., Matsuoka, M., Ueshima, M., & Masakazu, A. (2006). Preparation of Nitrogen-Substituted TiO₂ Thin film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation. *J. Physical Chemistry B*, 25266-25272.
- Klein, L. (1988). Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes. *Noyes Publications, New Jersey*, 1-9.
- Liu, X. (2011). Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 85-91.
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J., & Espitia, M. (2013). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 179-185.
- Pan, H., Wang, X., Xiao, S., Yu, L., & Zhang, Z. (2013). Preparation and characterization TiO₂ nanoparticles surface-modified by octadecyltrimethoxysilane. *Indian Journal of Engineering and Materials*, 561-567.
- Sanchez, A., Ceballos, O., Koop, S., López, E., Orozco, E., & García, M. (2017). N-doped TiO₂ nanoparticles obtained by a facile coprecipitation method at low temperature. *Ceramics International*, 1-31.
- Torres, L., & Ruiz, M. (2011). Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel. *Ingenierías*, 23-34.
- Vargas, M., Ochoa, Y., Ortegón, Y., Mosquera, P., & Rodríguez, J. (2011). Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*, 182-201.
- Velarde, E., Escobar, L., Espinosa, M., Solis, D., Encarnación, C., Olea, O., & Haro, E. (2015). Nanoestructuras basadas en Bi soportadas en películas delgadas de TiO₂ y su desempeño fotoatalítico. *Superficie y Vacío*, 54-60.
- Wetchakun, N., & Phanichphant, S. (2008). Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. *Current Applied Physics Journal*, 343-346.
- Xu, J. (2008). Synthesis and photoluminescence of well dispersible anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29-34.