



Revista Cubana de Química

ISSN: 0258-5995

revcubanaquimica@cnt.uo.edu.cu

Universidad de Oriente

Cuba

Marín, J. M.; Ríos, L. A.; Navío, A.; Restrepo, G.
EFECTOS DEL AMBIENTE FÍSICOQUÍMICO EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS
FOTOACTIVAS DE TiO₂

Revista Cubana de Química, vol. XVII, núm. 2, 2005, pp. 244-250

Universidad de Oriente

Santiago de Cuba, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543686058>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

EFFECTOS DEL AMBIENTE FISICOQUÍMICO EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS FOTOACTIVAS DE TiO₂

J. M. Marín, L. A. Ríos, A. Navío y G. Restrepo

ejjms402@udea.edu.co, larios@udea.edu.co, navio@icmse.csic.es, gloma@udea.edu.co

Resumen

TiO₂ (óxido de titanio (IV)) fue preparado vía sol-gel, como etapa de hidrólisis del tetraisopropil ortotitanato, TIOT (propan-2-olato de titanio (IV)), con posterior cristalización a presión autógena a 200°C. Los sólidos cristalizaron como nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa. Se emplearon diferentes relaciones H₂O/Ti entre 0.1 y 6 con el fin de determinar su influencia en la producción del semiconductor. La determinación de la cristalinidad se realizó por Difractometría de Rayos X (DRX), la morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y las propiedades ópticas por Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis). Los materiales preparados presentaron un corrimiento de la banda de absorción hacia el visible y un aumento en la energía de la banda prohibida comparado con el fotocatalizador comercial TiO₂ Degussa P-25. El comportamiento fotocatalítico de las nanopartículas de TiO₂ preparadas fue estudiado en la reacción de degradación de metanol en fase gas, el cual se empleó para el análisis de los principales efectos que las diferentes relaciones entre precursores presentaron en la síntesis; se obtuvo una degradación significativa del metanol con producción primordial de CO₂ (óxido de carbono (IV)). El método desarrollado resultó ser altamente eficaz y eficiente al obtenerse altos rendimientos en la producción de nanopartículas de TiO₂.

Palabras clave: nanopartículas, TiO₂, sol-gel, fotoactividad, anatasa

Introducción

En la literatura se presentan muchos métodos de producción de nanopartículas de TiO₂, tales como: la deposición química de vapor (CVD)[1], la oxidación de tetracloruro de titanio [2,3], la técnica sol-gel [4-7] y la descomposición o hidrólisis de alcóxidos de titanio [7]; además se han realizado estudios para aumentar su actividad en aplicaciones como la fotocatalisis y la obtención de partículas esféricas de TiO₂ con alta área superficial preparando el semiconductor por hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio [8] con agua o adicionando un co-adsorbente al catalizador tal como: sílica (óxido de silicio (IV)), óxido de zinc o carbón [9-11]. En todos estos estudios se han obtenido importantes resultados y avances especialmente en la búsqueda de un semiconductor altamente fotoactivo, no obstante siempre se recurre a la calcinación (generalmente a temperaturas mayores a los 600°C y hasta los 1100°C en algunos casos) como etapa final de cristalización de las fases (anatasa, rutilo) en la que se pierde gran parte del área superficial y se invierte gran cantidad de energía. Por estas razones, este estudio se enfocó en la producción de TiO₂ por un método alternativo que no requiriera la etapa de calcinación a altas temperaturas para lo cual se usó un nuevo método de síntesis que combina la técnica sol-gel con cristalización a presión autógena a bajas temperaturas.

Métodos experimentales

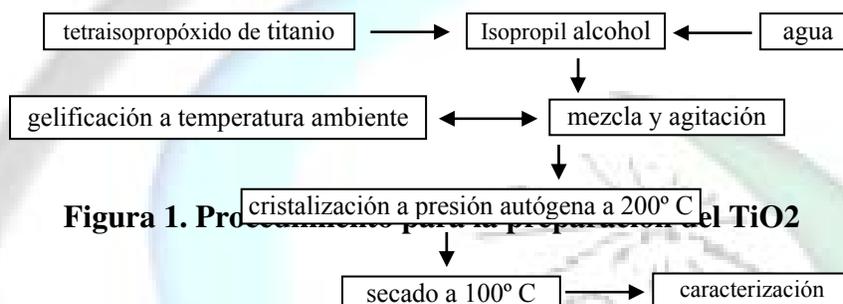
Síntesis

El gel se preparó a partir de diferentes relaciones H₂O/TIOT (Tabla 1) e isopropanol (propan-2-ol) en reactores de teflón en los cuales se agregaron cada uno de los precursores

Tabla 1. Programación de síntesis de TiO₂

| Síntesis | a | b | c | d | e | f | g |
|-----------------------|------|------|------|---|------|-----|---|
| H ₂ O/TIOT | 0.17 | 0.29 | 0.58 | 1 | 1.71 | 3.5 | 6 |

lentamente durante dos horas bajo agitación continua; finalizada esta etapa se acidificó la gel con ácido clorhídrico, HCL, (cloruro de hidrógeno) 3 M, se dispuso en reactores de acero-teflón y se llevó a la mufla donde la reacción se presentó en condiciones de presión autógena durante dos horas a 200°C. Posteriormente el sólido obtenido fue lavado y secado durante 1 hora a 100 °C. Finalmente se realizó la caracterización por DRX , UV-vis y SEM, Figura 1.



Caracterización

Las fases cristalinas de las muestras preparadas fueron determinadas por Difractometría de Rayos X (DRX, Miniflex, Rigaku, $\lambda=1.5418$); la morfología y la estructura por SEM (JEOL JSM 540, con una tensión de 10-20 KV) y sus propiedades ópticas por UV-vis (Perkin Elmer modelo Lambda 9).

Ensayos fotocatalíticos

El montaje experimental utilizado para la degradación fotocatalítica consistió en un sistema en flujo continuo compuesto de tres partes: en la primera etapa se prepara el efluente gaseoso para lo cual el metanol se diluye en aire hasta una concentración de 350 ppmv. La segunda etapa está constituida por el reactor fotocatalítico el cual está compuesto de tres partes cilíndricas en acero inoxidable, dos de las cuales tienen adaptadas tuberías de 1/8" que permiten la entrada y salida del efluente; estos dos miembros del reactor se unen a través de un sistema de rosca y el sello se obtiene por medio de empaques de viton. Las muestras se colocan en el volumen formado por los dos cilindros. La tercera parte es un anillo de acero el cual se rosca a los otros miembros del reactor y presenta un disco en vidrio Pirex que sella el anillo y asegura la irradiación de las muestras.

La irradiación se realiza por medio de una lámpara PHILIPS HPK 125 W. El rayo emitido es filtrado por medio de un filtro CORNING 0.52 que transmite radiaciones superiores a 340 nm y por un baño de agua que absorbe los rayos infrarrojos para que no sean transmitidos al interior del motorreactor. La radiación que alcanza las muestras es de 18 mW/cm².

La tercera parte del sistema consiste en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (CG-FID) (Varian Star 3400) con el que se verifica el avance de la reacción y un segundo cromatógrafo con detector de conductividad térmica (GC 121 MB matrix) con el cual se verifica la mineralización a CO₂.

Los experimentos de fotodegradación del metanol se realizaron depositando 0.025 mg de TiO₂ sobre un filtro de fibra de vidrio el cual se ubicó en el reactor de tal manera que el fotocatalizador cubriera toda la superficie expuesta. Se detectó la concentración inicial de metanol y se encendió la lámpara;

posteriormente se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo hasta que la concentración final fue estable.

Resultados y discusión

Estructura de los materiales sintetizados

La caracterización por DRX de los materiales sintetizados mostró que efectivamente se obtuvo TiO_2 a través del método de preparación empleado eliminando la etapa de calcinación a altas temperaturas. Anatasa fue la única fase obtenida y su grado de cristalinidad es fuertemente definido y directamente proporcional a la relación TiOT/agua presente en el gel inicial, Figura 2.

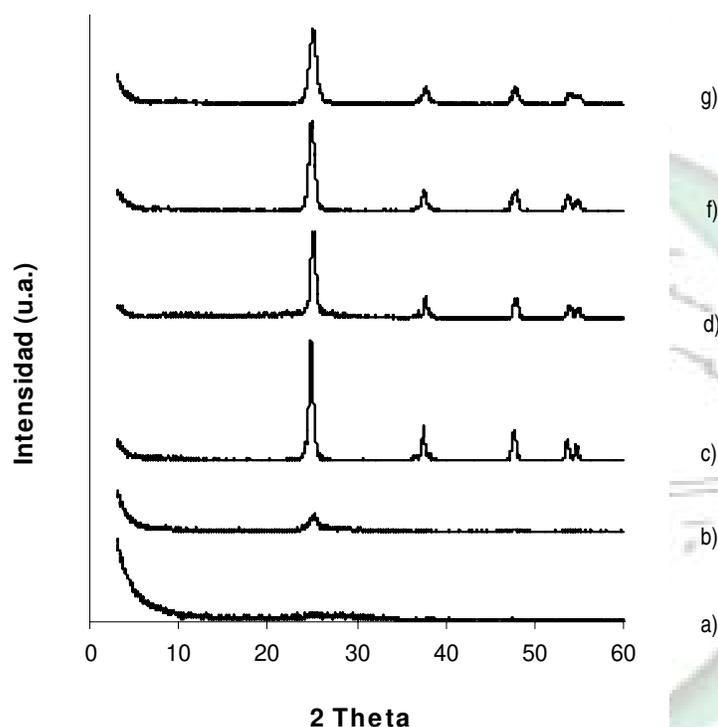


Figura 2. Espectros de difracción para el TiO_2 sintetizado.

El tamaño del cristal (L) de TiO_2 fue calculado del pico (1 0 1) de la anatasa usando la ecuación (1) de Scherrer [12].

$$L = \frac{K\lambda}{b \cos\Theta} \quad (1)$$

En la Tabla 2 se observa que la relación de los precursores influye notablemente en el tamaño de las nanopartículas. Los diámetros mayores se presentan en aquellos materiales preparados con relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ cercanas a la unidad.

Tabla 2. Variación del tamaño de cristal de TiO_2 con el método de síntesis

| Síntesis | b | c | d | f | g |
|----------|------|------|------|------|------|
| L (nm) | 4.01 | 9.97 | 8.02 | 6.65 | 5.37 |

Se obtuvieron altos rendimientos en cada una de las preparaciones a excepción de aquellas que presentaron relación H_2O/Ti mayor a 3.

Las imágenes SEM revelan nuevamente la influencia de las relaciones entre los precursores H_2O/Ti en las características de los materiales preparados. En la Figura 3 se observa que a menor relación H_2O/Ti se obtienen partículas irregulares aglomeradas en estructuras de paredes lisas que conducen a suponer escasa hidrólisis del precursor de titanio. De otra parte, los materiales con mayores proporciones H_2O/Ti presentan partículas más regulares y con una distribución más homogénea, evidenciando alta hidrólisis. Son estos materiales los que presentan mayor rendimiento en producción. El material correspondiente a la síntesis c presenta partículas esféricas que indican una alta cristalización, lo cual puede corroborarse por su espectro de DRX; no obstante son las partículas correspondientes a la síntesis d, las que presentan mayor dispersión, tamaño definido y forma homogénea.

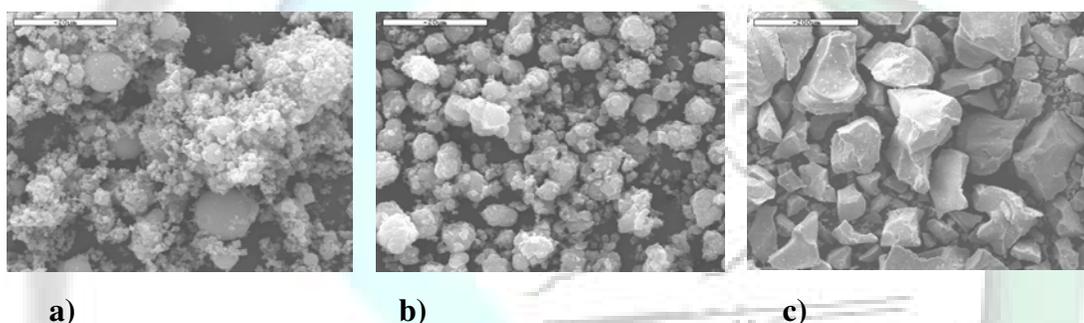


Figura 3. Imágenes SEM, a) 200 aumentos; b y c) 2000 aumentos

Propiedades ópticas

La caracterización realizada por UV-vis, muestra que los materiales sintetizados presentan una absorción mayor a la del TiO_2 , P-25 Degussa; se presenta un ligero acercamiento de absorción hacia el visible al aumentar la relación molar H_2O/Ti en el gel de síntesis hasta una relación 1/1 a partir de la cual la tendencia de la absorción es hacia el ultravioleta, Figura 4.

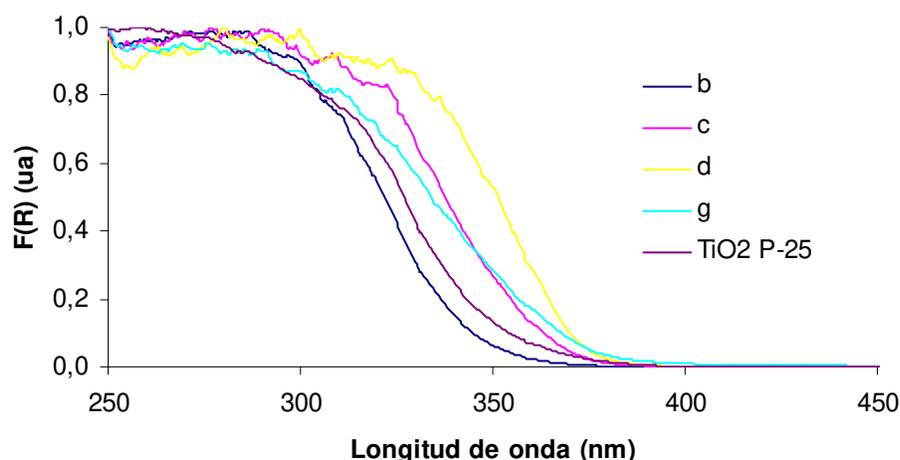


Figura 4. Espectros de Reflectancia Difusa para el TiO_2 Degussa, P-25, y el TiO_2 preparado por los métodos mostrados.

La energía de la banda prohibida, E_g , de todas las materiales sintetizados fue mayor que la del TiO_2 Degussa, P-25, lo cual es atribuido a la disminución del tamaño de partícula y su consecuente desplazamiento hacia el azul en el borde de la banda de absorción, Figura 5.

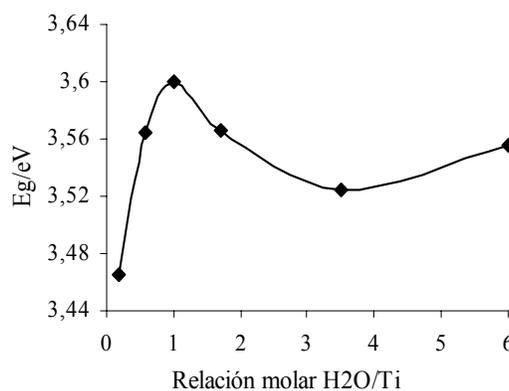


Figura 5. Variación de la E_g de acuerdo con la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$

Actividad fotocatalítica

La descomposición del metanol que ocurre bajo irradiación del TiO_2 sintetizado es significativa comparada con la actividad fotocatalítica del TiO_2 Degussa P-25 que, medida bajo las mismas condiciones experimentales, fue del 46 %. La Figura 6 muestra la variación en la degradación del metanol con el cambio en la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ y en las moles de Ti presentes en el gel de síntesis. Se observa que la eficiencia aumenta al incrementar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ hasta que se igualan sus cantidades molares a partir de lo cual se mantiene ligeramente constante, lo que podría sugerir una posterior gelificación determinada por el pH del medio bajo las condiciones de presión autógena a 200°C .

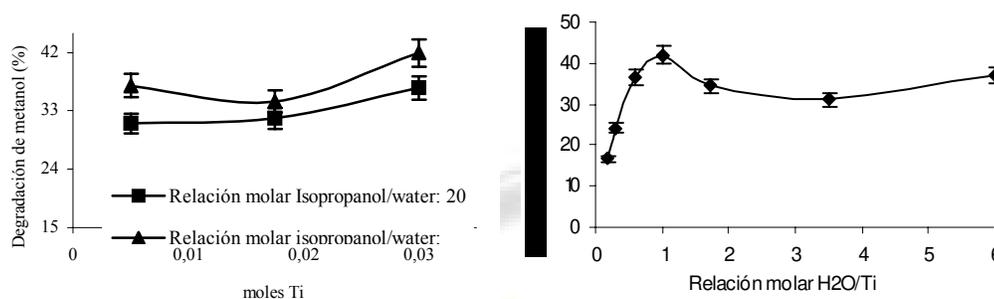


Figura 6. Degradación de metanol: a) variación en las moles de Ti; b) variación de la relación molar H₂O/Ti en el gel de síntesis

Los materiales más fotoactivos fueron aquellos con mayores cantidades de Ti y con menor relación molar isopropanol/H₂O en el gel de síntesis, tal como puede observarse en la Figura 6a. El máximo porcentaje de degradación fue del 41.8 % en 60 minutos de irradiación obtenido con la síntesis d. El único producto observado fue el CO₂ con una selectividad del 90 %.

Conclusiones

Se desarrolló un procedimiento muy eficiente para la síntesis de TiO₂, el cual combina el método sol-gel con cristalización a presión autógena a baja temperatura.

La relación molar H₂O:Ti que podría ser usada para obtener nanopartículas fotoactivas de TiO₂ empleadas eficientemente para la degradación de metanol en fase gas es: 1:1.

El tetraisopropóxido de titanio puede ser un precursor efectivo en presencia de isopropil alcohol para la síntesis de TiO₂.

La cristalización a presión autógena es un procedimiento muy eficaz en la preparación de TiO₂ a partir de geles precursoras; este procedimiento disminuye tiempo y energía; es sencillo, limpio y permite obtener partículas con altos rendimientos.

Los mejores materiales obtenidos presentan alta cristalinidad y absorción del UV similar a los TiO₂ comerciales haciéndolos potencialmente útiles en aplicaciones fotocatalíticas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS (Instituto Colombiano para el desarrollo de la ciencia y la tecnología "Francisco José de Caldas"), al Programa ECOS-Nord, al Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla y a la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto y la subvención de pasantías.

Referencias

1. J.A. Ayllon et al, "Preparation of TiO₂ powder by using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapour deposition reactor", Mater. Sci. Lett. 18/1319-1321 (1999)
2. M.K. Akhtar, Y. Xiong, S.E. Pratsinis, "Vapor Synthesis of Titania Powder by Titanium Tetrachloride Oxidation", AIChE J. 37/1:1561-1570 (1991)

3. H.D. Jang, J. Jeong, "The effects of temperature on particle size in the gas-phase of TiO₂", *Aerosol Sci. Technol.* 23/4:553-560 (1995)
4. E. Haro-Poniakowski et al, "Crystallization of nanosized titania particle prepared by the sol-gel process"; *J. Mater. Res.* 9/8:2102-2108 (1994)
5. C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Catalysis Today* 96/3:119-126 (2004)
6. A.A. Ismail, et al, "Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163/5:445-451 (2004)
7. Y. Zhao et al, "Preparation of Ti-Si mixed oxides by sol-gel one step hydrolysis", *Catalysis today* 93-95/1:583-588 (2004)
8. S. Gablenz et al, "Preparation of fine TiO₂ powders via spray hydrolysis of titanium tetraisopropoxide", *J. Mater. Sci. Lett.* 17/7:537-539 (1998)
9. S. Qourzal et al, "Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163/3:317-321 (2004)
10. R. Vangrieken et al, "Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts", *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 148/1-3:315-322 (2002)
11. G. Marci et al, "Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 2. Surface, Bulk Characterization, and 4-Nitrophenol Photodegradation in Liquid-Solid Regime", *J. Phys. Chem. B* 105/5:1033-1040 (2001)
12. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Menlo Park, 1978.