

# SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ POR MÉTODOS DE SOL-GEL, Y SU CARACTERIZACIÓN

Rincón Alfaro, Alberto Giovanni (1), Morales Muñoz, Ulises (2)

<sup>1</sup>[Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato] | [qgiorincon94@gmail.com]

<sup>2</sup>[Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [ulises.morales.ugto.mx]

## Resumen

Se reporta exitosamente la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con hierro y nitrógeno por el método Sol-Gel, usando precursores orgánicos. Las características, tales como tamaño de partícula, la energía óptica de trabajo de la banda prohibida y un análisis elemental de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$ , fueron obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido acoplado con un espectrofotómetro de energía dispersiva (SEM-EDS), así como por espectrometría de reflectancia difusa (DRIFTS). Por el método Sol-Gel se ha producido el incremento en el tamaño de partícula de la titania dopada con hierro y nitrógeno en comparación con titania comercial (Degussa p25). Por otro lado, se ha mejorado la energía de trabajo óptico de la banda prohibida del material sintetizado, comparado con la titania comercial.

## Abstract

It was reported successful the synthesis, using organic precursors, of iron and nitrogen doped-nanoparticles of titanium (IV) dioxide via Sol-Gel. The properties, as particle size and bandgap optic energy work, such elemental analysis of synthesized titania-Fe-N nanoparticles, were obtained by scanning electron microscope coupled with an energy-dispersive spectroscope (SEM-EDS) and a diffuse reflectance spectrophotometer (DRIFTS). The particle size of nanoparticles Fe-N doped  $\text{TiO}_2$  was increased compared with commercial titania Degussa p25. However, the performance of bandgap optic energy work of Fe-N doped titania nanoparticles was improved compared with commercial titania.

## Palabras Clave

Nanocomposito; Dopaje; Óptico; Fotoactividad; Nanomaterial

## INTRODUCCIÓN

### 1. Titania: características y aplicaciones

El óxido de titanio (IV) es un compuesto abundante en la tierra que a presión normal presenta tres formas cristalinas: anatasa (tetragonal, grupo espacial I41/amd), rutilo (tetragonal, grupo espacial p42/mnm) y brookita (ortorrómbico, grupo espacial Pbca) [1]. Estos polimorfos carecen de toxicidad, poseen diferentes propiedades químicas, ópticas y electrónicas que los hacen muy atractivos en diversas aplicaciones industriales y tecnológicas. Tales como cosméticos, pigmentos, fibras, textiles, recubrimiento de plásticos, protector solar, material fotocatalítico, entre otras [2]. De forma particular, la anatasa ha sido ampliamente estudiada debido a su aplicación en tratamiento de aguas y aire, donde se utiliza en fotocátalisis heterogénea, ya que el material presenta mayor actividad en la región del UV-Visible [3]. La eficiencia de la anatasa, es susceptible de mejorarse con un enfoque para aplicaciones fotocatalíticas, por lo que se recurre a un método de síntesis que nos permita obtener esta fase del material mayoritariamente, en este caso el método Sol-Gel.

#### 1. 1. Dopaje de la titanía.

El  $\text{TiO}_2$  por sí sólo en dos de sus formas polimórficas (anatasa y rutilo) tiene gran capacidad de trabajar como fotodegradador y en aplicaciones de la óptica bajo incidencia de luz ultravioleta debido a que posee una banda prohibida de 3,2 eV y 3,0 eV respectivamente que corresponden a en el espectro electromagnético de 385 nm y 405 nm del espectro inicial de luz visible. Esa banda prohibida puede ser modificada hacia la luz visible y tener mejor eficiencia de trabajo, si la titanía es dopada, y dependiendo del dopante adquirir diferentes características. Hay tres formas de dopar el  $\text{TiO}_2$  y son de manera catiónica, aniónica y co-dopaje catiónico-aniónico, siendo la última de poco estudio [3].

- 1.1.1 Dopaje catiónico de la titanía

El dopaje de óxido de titanio (IV) con cationes hace que crezcan los rangos de absorción de luz

visible, incrementa el potencial óxido-reducción de los radicales generados en la fotodegradación y fotocátalisis, y extiende la eficiencia cuántica por la inhibición de electrones y huecos fotogenerados en la conducción y bandas de valencia. Los cationes dopantes son en su mayoría metales desde metales pobres, nobles, transición y de tierras raras. Estos cambios en las propiedades químicas y físicas en la titanía son causados por la transferencia de carga de los electrones de orbitales, principalmente de disponibles y la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , donde el metal captura los electrones excitados y previene la recombinación de los portadores de carga. El dopaje con cationes del tamaño parecido al titanio (0,75 Å), como el caso del hierro (0,70 Å) mejora la introducción de estos a la celda de la titanía. Altas concentraciones del catión ayudan a mejorar el trabajo de la titanía en el espectro visible, más sin embargo la alta concentración, ya no previene la recombinación de los portadores de carga, sino al contrario, aumenta su presencia ( $e^-/h^+$ ), así que se ve disminuida la actividad característica del óxido de titanio (IV) [4], así que se vuelve importante encontrar un estado de dopaje óptimo.

- 1.1.2 Dopaje aniónico de la titanía

El  $\text{TiO}_2$  dopado con aniones no metálicos como carbono, azufre, nitrógeno y yodo, ha recibido mucha atención por los investigadores. Los aniones no metálicos han mostrado la habilidad de mejorar la morfología y el desempeño fotocatalítico. De igual manera se ha demostrado que al introducir aniones a la celda, puede bajar la banda prohibida y modificar la respuesta óptica del material, como los aniones no metálicos tienen la capacidad de aumentar las capacidades fotocatalíticas en el rango de la luz visible del material. Así como fue el caso de los dopantes catiónicos, el tamaño de los dopantes es importante, como es el caso de dopar con nitrógeno (1,71 Å), es muy grande comparado con el oxígeno (1,4 Å), pero eso promueve la electroneutralidad y formar una vacancia de oxígeno, por lo que su introducción en la celda es muy factible. En las recientes investigaciones experimentales y teóricas, se ha demostrado la aparición de una banda media prohibida por encima de la banda de valencia, incrementando así su actividad fotocatalítica. Por otro lado, esa media banda prohibida disminuye el poder óxido

reducción de la titania debido a los pares electrón huecos ( $e^-/h^+$ ) generados por la sustitución del oxígeno por nitrógeno [5].

- 1.1.3 Co-dopaje de la titania

Se ha visto que la titania dopada se ve beneficiada, como afectada dependiendo si el dopante es aniónico o catiónico, mas se ha podido comprobar que existe un efecto sinérgico de ambas cualidades que son aprovechables, como, por ejemplo: un anión y un catión como dopantes de un material inducen la reducción de la banda prohibida. Esto es debido al traslape de los orbitales de del titanio, el catión y la banda de conducción combinado con al nivel de banda media prohibida producido por el catión cerca de la banda de valencia. El catión atrapa electrones fotogenerados y el anión atrapa huecos fotogenerados, lo que incrementa la eficiencia de electrones y huecos fotogenerados [6].

## 2. Proceso Sol-Gel

El método Sol-Gel está comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales nanométricos de manera homogénea y controlada como lo son películas, fibras, nanopartículas, etcétera. Además, este método permite el control de las superficies e interfaces, creando gradientes composicionales en la superficie. De manera general, el proceso Sol-Gel tiene de dos etapas principales que son: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal [(1-100) nm] en una fase líquida (formación de un sol) y la gelificación del sol, aunque también se pueden utilizar otras variantes como lo son la hidrólisis y condensación de alcóxidos, o bien, de los nitratos, de los precursores, seguidos por un secado hipercrítico del gel, la otra variante es la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos precursores, seguidos por el envejecimiento del gel y un secado en condiciones ambientales [7].

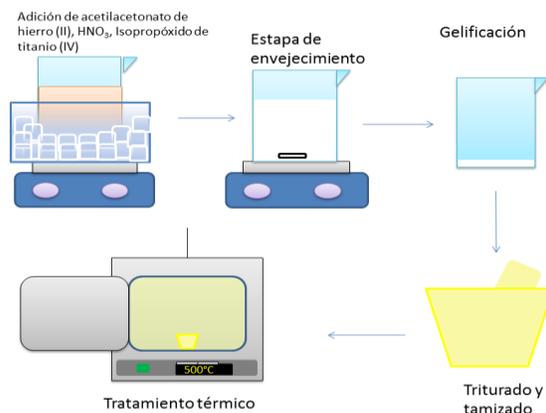
## 3. Co-dopaje de $TiO_2$ con nitrógeno y hierro

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas con hierro y nitrógeno, vía Sol-Gel, usando precursores orgánicos. Las nanopartículas sintetizadas fueron

comparadas con la titania comercial ( $TiO_2$  degussa p25), la cual es comúnmente utilizada en procesos ópticos y de fotocatalisis [8]. El material sintetizado fue caracterizado mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de UV-Vis por reflectancia difusa (DRIFTS).

## MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis fue realizada vía Sol-Gel, utilizando isopropóxido de titanio (IV) (>97 %, Aldrich), acetilacetato de hierro (III) (>99 %, Aldrich), ácido nítrico (>67 %, Merck), isopropanol (>98 %, Koral) y urea (>97 %, J. T. Baker). Todos los experimentos se realizaron con agua destilada. Primero 0,024 g de acetilacetato de hierro (III) fueron disueltos en una mezcla homogénea (agua:isopropanol=1:1, ajustada a pH=2 con ácido nítrico) a temperatura 0°C. Después 4 mL de una solución de urea (25% p/v en agua destilada) y 24 mL de una solución de isopropóxido de titanio (IV) (20% v/v en isopropanol) fueron agregadas gota a gota a temperatura fría y una agitación vigorosa. Después de la adición, se agita a temperatura ambiente de (48-72) horas. Enseguida el gel es secado a 100°C y triturado, para así haber sido llevado el material a un tratamiento térmico a 500°C. Este procedimiento se observa en la imagen 1.



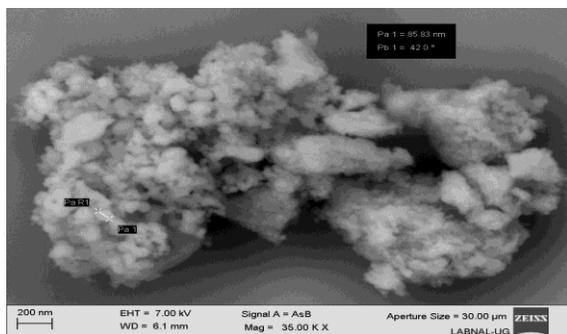
**IMAGEN 1: Procedimiento de la síntesis por el método Sol-Gel de las nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas con Fe-N.**

La caracterización del nanomaterial obtenido fue realizada mediante SEM y EDS (FE-SEM, Zeiss, voltage 20 kV) y un espectrofotómetro de

reflectancia difusa (Cintra 1100 GBC Scientific Equipment).

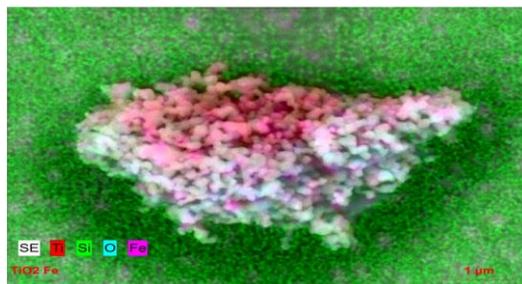
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A) *SEM-EDS*. En la microscopia electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersiva las nanopartículas fueron observadas con un rango promedio de 83,3 nm, como se puede observar en la imagen 2. Esto quiere decir que se encuentran dentro del rango de lo que se conoce como nanopartículas, esto de afirma debido a que dicho rango se encuentra entre (1-100) nm, lo que se corrobora en la literatura sobre la adición de aniones que nos dice sobre la morfología y tamaño es causado por su adición [5]. Comparado con la titania comercial Degussa p25 (tamaño de partícula 25 nm), se ve incrementado el tamaño de partícula de la titania-Fe-N.



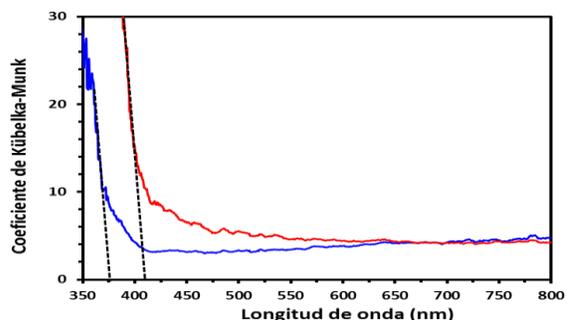
**IMAGEN 2:** Micrografía de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N mediante SEM de 85,83 nm.

En el análisis EDS, el nanomaterial observado mostró que el hierro en la superficie, pero el nitrógeno no, esto se debe a la incrustación interior de este en la celda y la evaporación de los gases amoniacales de grupos amino que estaban en la superficie del material al momento del tratamiento térmico, manteniendo así el oxígeno en la superficie de las nanopartículas. Lo anterior se puede observar en la imagen 3.



**IMAGEN 3:** Micrografía con que muestra el contenido de la superficie de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N, excluyendo el Silicio que es la matriz de la muestra.

B) *DRIFTS*, en la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa fue calculada el área óptica de de la banda prohibida de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N y la titania comercial Degussa p25, mediante la ecuación de Kübelka-Munk, este dato nos arroja las longitudes de onda en el rango de la luz visible en el caso de las nanopartículas y en el rango del ultravioleta en el caso de la titania comercial. Lo anterior puede ser observado en la imagen 4 y en la tabla 1, en los datos de la tabla se corrobora la energía de trabajo óptico de la banda prohibida de la titania no dopada con la literatura [3].



**IMAGEN 4:** Gráfica de longitud de onda perteneciente al área óptica de los materiales en cuestión contra el coeficiente de Kübelka-Munk. La línea roja representa las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N. La línea azul representa la titania comercial.

**Tabla 1:** Cálculos de la energía de trabajo de la banda prohibida de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N y la titania comercial.

Muestra	$\lambda_{onset}$ (nm)	Energía del área óptica de la banda prohibida (eV)
TiO <sub>2</sub> degussa p25	375	3,31
TiO <sub>2</sub> -Fe-N	420	2,95

## CONCLUSIONES

Las nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopadas con hierro y nitrógeno fueron exitosamente sintetizadas vía Sol-Gel. Dicho material obtuvo un crecimiento del tamaño partícula comparado con la titania comercial (Degussa p25), y una mejora en el desempeño del trabajo de la banda prohibida en su energía óptica, ubicándose en el espectro electromagnético dentro del rango de luz visible, lo que abre las posibilidades a un mayor número de aplicaciones dentro de los procesos de fotocatalisis y en la óptica inherente al material.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad de Guanajuato por el uso de sus equipos y reactivos, como un especial agradecimiento a los encargados de los laboratorios como lo son el Laboratorio Nacional de caracterización de propiedades fisicoquímicas y estructura molecular UG-CONACYT y al Laboratorio de química y tecnología del silicio.

## REFERENCIAS

[1] Ge, M., Cao, C., Huang, J., Li, S., Chen, Z., Zhang, K., Al-deyab, S. S., Lai, Y. (2016) a review of one dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental energy applications. *Journals of Materials Chemistry A*, 4, 6772-6801.

[2] Aguilar Franco, M. (2000). La titania (TiO<sub>2</sub>), su importancia y aplicaciones, tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM.

[3] Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. (2013) Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review. *I&EC Research (Industrial and Engineering Research)*, 52, 3581-3599.

[4] Cavević, M., Avazović, N. D., Savić, T., Novaković, T. B., Mojović, M. D., Čomor, M. I. (2016) Structural, optical and photodegradation properties of pure and Fe-Doped titania nanoparticles probed using simulated Solar light. *Ceramics International*, 42, 1521-1529

[5] Jagadale, T. C., Takale, S. P., Sonawane, R. S., Joshi, H. M., Patil S. I., Kale, B. B., Ogale S. B. (2008) N-Doped TiO<sub>2</sub> based visible light photocatalyst by modified peroxide Sol-Gel method. *J. Phys. Chem.*, 112, 14595-14602.

[6] Xing, M., Wu, Y., Zhang, J., Chen, F. (2010) Effect of synergy on visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of MO. *The Royal Society of Chemistry*, 2, 1233-1239.

[7] Hench, L.L., West, J. K. (1990), The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90, 33-72.

[8] Shiraishi, Y., Hirakawa, H., Togawa, Y., Sugano, Y., Ichikawa, S., Hirai, T. (2013) Rutile crystallites isolated from Degussa P25 highly efficient photocatalyst for chemoselective hydrogenation of nitroaromatic. *American Chemical Society Catal.*, 3(10) 2318-2326.