

Caracterización de polvos de $\text{TiO}_2:\text{Ni}^{2+}:\text{Eu}^{3+}:\text{W}^{6+}$ y su uso potencial como catalizador

Characterization of $\text{TiO}_2:\text{Ni}^{2+}:\text{Eu}^{3+}:\text{W}^{6+}$ powders and potential use as photocatalyst

Miriam P. Ortega Teodoro ^{a,*}, Víctor H. Hernández Pérez ^b, Lorena Chávez Güitrón ^c, Ventura Rodríguez Lugo ^d
Aristeo Garrido Hernández ^c

^aDivisión Procesos Industriales, Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México - Pachuca, Km. 37.5, Predio Sierra Hermosa, C.P. 55740, Tecámac, Estado de México, México.

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, C.I.I.T.E.C., Instituto Politécnico Nacional, Cerrada de CECATI S/N. CP. 02250, Col. Santa Catarina Azcapotzalco, CDMX, México.

^cDivisión Químico Biológica, Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México - Pachuca, Km. 37.5, Predio Sierra Hermosa, C.P. 55740, Tecámac, Estado de México, México.

^dÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca- Tulancingo, Km. 4.5, Mineral de la Reforma, C.P. 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

En este trabajo se elaboraron polvos de TiO_2 dopado con Ni^{2+} , Eu^{3+} y W^{6+} , estos polvos pueden emplearse como potencial fotocatalizador para la reducción de CO_2 y NO_x . Se utilizó el método de síntesis sol-gel que partió de tetrabutoxido de titanio, etanol y acetil acetona como precursores. Óxido de europio, nitratos de níquel y tungsteno como dopantes. Los polvos de TiO_2 dopado con Ni^{2+} , Eu^{3+} y W^{6+} fueron sometidos a un tratamiento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Los polvos fueron caracterizados mediante la técnica FT-IR que revela la banda de absorción característica de Ti-O situada a 600 cm^{-1} . La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) elucidó que los polvos cristalizaron en la fase anatasa. La Microscopía Electrónica de Barrido mostró que los polvos están constituidos de partículas esféricas en un rango 500 nm y aglomerados cercanos a 20 micrómetros. Finalmente, por la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible se determinó que los polvos absorben en la región de 393-593 nm.

Palabras Clave:

Fotocatalizador, Sol-gel, Dip-coating, Absorción, Dopaje.

Abstract

In this work, Ni^{2+} , Eu^{3+} , and W^{6+} doped TiO_2 powders were prepared, these powders can be used as potential photocatalyst for the CO_2 and NO_x reduction. The sol-gel synthesis method was used, starting from titanium tetrabutoxide, ethanol, and acetyl- acetone as precursors. Europium oxide, nickel, and tungsten nitrates as dopants. The powders of Ni^{2+} , Eu^{3+} , and W^{6+} doped TiO_2 powders were heat-treated at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours. The powders were characterized by the FT-IR technique that reveals the characteristic absorption band of Ti-O located at 600 cm^{-1} . The X-Ray Diffraction (XRD) technique elucidated that the powders crystallized in the anatase phase. Scanning Electron Microscopy showed that the powders are composed of spherical particles around 500 nm and agglomerates close to 20 micrometers. Finally, by the technique of ultraviolet-visible spectroscopy, it was determined that the powders absorb in the 393-593 nm region.

Keywords:

Photocatalyst, Sol-gel, Dip-coating, Absorption, Doping.

1. Introducción

Hoy en día entre las diferentes aplicaciones que se le puede dar al óxido de titanio (TiO_2) se encuentra su uso en la sensibilización de celdas solares y en fotocatalizadores. Este último surge debido a los problemas en materia de contaminación ambiental, por ejemplo, los gases que emiten los automóviles con motor de combustión interna. Estos automóviles cuentan con un catalizador a base de paladio, rodio, y platino los cuales además de ser de alto

costo al no tener un mantenimiento adecuado ocasionan un mal funcionamiento en el sistema de combustión, ocasionando poca eficiencia y como consecuencia mayor contaminación. Los principales gases contaminantes son los NO_x y CO_2 que se liberan al inicio de la combustión, debido a que los catalizadores antes mencionados requieren temperaturas de $700\text{ }^\circ\text{C}$ para un funcionamiento correcto (Tipanluisa, 2017).

Como respuesta a ello se han investigado materiales como el TiO_2 que posee propiedades fotocatalíticas ya que absorbe luz

*Autor para la correspondencia: miriamortega2129@gmail.com

Correo electrónico: miriamortega2129@gmail.com (Miriam Paola Ortega Teodoro), hugoherandez789@hotmail.com (Víctor Hugo Hernández Pérez), lrnchavez@yahoo.com (Lorena Chávez Güitrón), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez Lugo), ari_teogh@hotmail.com (Aristeo Garrido Hernández)

ultravioleta (aproximadamente a 460 nm) (Godlisten N. Shao, 2016). El TiO_2 se utiliza en la actualidad en el proceso de descontaminación de agua y aire por medio de la fotocatalisis. Este proceso consiste básicamente en la degradación de los contaminantes mediante el uso de la energía ultravioleta y catalizadores. El TiO_2 puede ser encontrado en la naturaleza en tres formas cristalográficas distintas tales como rutilo, brookita y anatasa siendo esta última la que posee un mayor poder de fotocatalisis (Bojana Milíćević, 2017).

La banda ancha, o también conocida como banda prohibida o por su traducción al inglés band-gap corresponde a un valor de 3.0 a 3.3 eV, sin embargo, este material no absorbe energía en el espectro visible (Rufino, 2019). Por ello varios investigadores sugieren utilizar una combinación de diferentes materiales como es el caso del dopaje o codopaje ya que estos materiales presentan una eficiencia mejorada al tener un rendimiento fotoquímico mayor. Entre los diferentes dopajes que se han estudiado se destaca el uso de iones de metales conductores y tierras raras tales como Li^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Eu^{3+} , W^{6+} y Ni^{2+} . Al dopar el TiO_2 con estos iones, los parámetros de banda prohibida cambian permitiendo así poder aprovechar longitudes de onda del espectro visible (Charline Malengreaux, 2016). Cada uno de los iones mencionados anteriormente permite trabajar con propiedades diferentes como es el caso más evidente del dopaje con iones de tierras raras como el Eu^{3+} que genera en el material la luminiscencia; por otra parte, el uso de Ni^{2+} y W^{6+} permiten incrementar la fotoactividad del TiO_2 (Lai Wei, 2020).

Este dopaje consistirá en sustituir un ion metálico por otro dentro de la estructura cristalina del TiO_2 y el codopaje seguirá este mismo principio siendo que dentro de la estructura cristalina se sustituirán dos o tres iones, de esta manera la absorción del material estará en función de los iones dopantes que tenga la matriz de TiO_2 .

Hasta ahora se tienen diversos métodos de síntesis para poder obtener este material, tales como coprecipitación, pirolisis, molienda, hidrotermal y sol-gel, siendo este último un proceso de síntesis simple, además de tener una gran relación costo-beneficio y la capacidad de formar una gran variedad de productos finales homogéneos a 25 °C y 1 atm (Godlisten N. Shao, 2016). Por lo cual, el método de síntesis por sol-gel es el conveniente para poder preparar semiconductores de óxidos metálicos.

Por lo que este trabajo busca la caracterización de polvos de dióxido de titanio (TiO_2) dopadas con Ni^{2+} , Eu^{3+} y W^{6+} , que permita una mejor conversión debido al empleo de luz ultravioleta y visible, para un posible fotocatalizador.

2. Procedimiento experimental

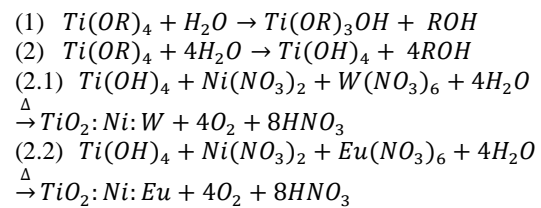
2.1. Síntesis de $TiO_2:Ni^{2+}:Eu^{3+}$ y $TiO_2:xc5Ni^{2+}:W^{6+}$

Para la síntesis de $TiO_2:Ni^{2+}:Eu^{3+}$ y $TiO_2:Ni^{2+}:W^{6+}$ se disolvieron 0.01 mol de tetrabutóxido de titanio $\{Ti(C_4H_9O)_4\}$ en 0.015 mol de acetil acetona $\{C_5H_8O_2\}$ con una agitación constante por 20 min.

Posteriormente se agregaron 0.66 mol de etanol (CH_3CH_2OH) y lo dopantes de nitrato de níquel $\{Ni(NO_3)_2\}$ al 2% mol, óxido de europio (Eu_2O_3) al 2 y 5 % mol y nitrato de tungsteno $\{W(NO_3)_6\}$ al 2 % mol en relación al Ti, para formar, $TiO_2:Ni^{2+}$, $TiO_2:Ni^{2+}:Eu^{3+}$ y $TiO_2:Ni^{2+}:W^{6+}$. La solución se dejó homogenizar por 15 min. Después la solución se dejó reposar, durante 60 min. para el envejecimiento del coloide.

Finalmente, el gel se secó a una temperatura de 120 °C por 12 horas. Después de este proceso se obtuvo un xerogel, el cual fue macerado para la obtención de polvos. Los polvos se trataron térmicamente a 600 °C por 2 horas.

Las reacciones que ocurren en el proceso sol-gel son:



Las concentraciones en porcentaje mol que se manejaron durante la síntesis fueron las siguientes:

Tabla 1 Relación de concentraciones de muestras.

Código	Muestra
T1	$TiO_2:Ni^{2+}$
T2	$TiO_2:Ni^{2+}, W^{6+}$ (W^{6+} 2% mol)
T3	$TiO_2:Ni^{2+}, Eu^{3+}$ (Eu^{3+} 2% mol)
T4	$TiO_2:Ni^{2+}, Eu^{3+}$ (Eu^{3+} 5% mol)

*la concentración de los iones de níquel fue constante 2 % mol

2.2 Caracterizaciones

El análisis de los enlaces característicos del compuesto se realizó por espectros infrarrojos que se obtuvieron a temperatura ambiente (25 °C, 1 atm) con un espectrofotómetro spectrum TWO de Perkin Elmer. Los espectros se registraron en 32 exploraciones en el rango de 4000 – 450 cm^{-1} . Los resultados por difracción de rayos X (DRX), fueron obtenidos por un difractómetro ECOD8 Advance Bruker utilizando una radiación de Cu y se obtuvieron con patrones de 20-80° (2 θ) mediante un tamaño de paso de 0.02°. Las micrografías obtenidas de los diferentes dopajes, esto utilizando un microscopio NeoScope JCM-6000 Plus con un voltaje de aceleración de 5-15 kV. La Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis) se realizó en un equipo de Perkin Elmer UV WinLab 6.0.4.0738.

3. Resultados

3.1. Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR)

La figura 1 muestra los espectros de infrarrojo de los polvos $TiO_2:Ni^{2+}$ codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} sintetizados por la técnica sol-gel. Las bandas de absorción situadas alrededor de 500 cm^{-1} corresponden a la vibración del enlace Ti-O-Ti, este enlace es producto de la reacción de condensación de los grupos Ti-OH (Babonneau, 2011). La banda situada a 2270 y 600 cm^{-1} , que se puede asociar a un modo vibraciones del enlace Ti-O (Rubio, 2007), esto pone en evidencia la formación de dichos enlaces, durante el desarrollo de las reacciones (Ochoa, 2013).

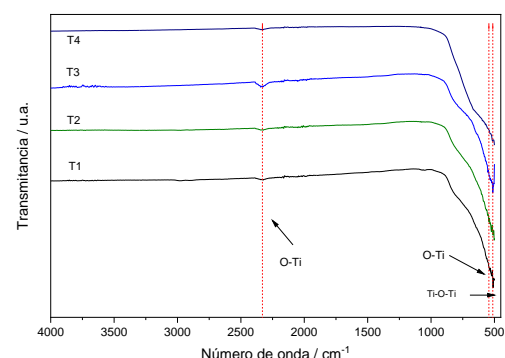


Figura 1 Espectros IR de $TiO_2:Ni^{2+}$ codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} .

3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción del TiO_2 dopado con Ni^{2+} , $\text{Ni}^{2+}:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Ni}^{2+}:\text{W}^{6+}$ donde se sustituye un catión de la estructura anatasa por el ion dopante o por dos iones dopantes, además los anchos e intensidades de los picos que se observan en cada una de las gráficas varían ligeramente una de otra ya que la presencia de los iones dopantes aunque sean metálicos cambian en el tamaño de estos; las reflexiones de los planos (101), (004), (200), (211), (105), (204), (116), y (125) evidencian la fase anatasa de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS 98-000-9852. Debido a los iones dopantes dentro de la estructura de TiO_2 el pico a una posición de 25.30° se desplaza hacia la izquierda.

No se observan picos de difracción asociadas a fases secundarias debido a los iones dopantes, lo que indica una buena integración de estos en la estructura del TiO_2 (Huang, 2018).

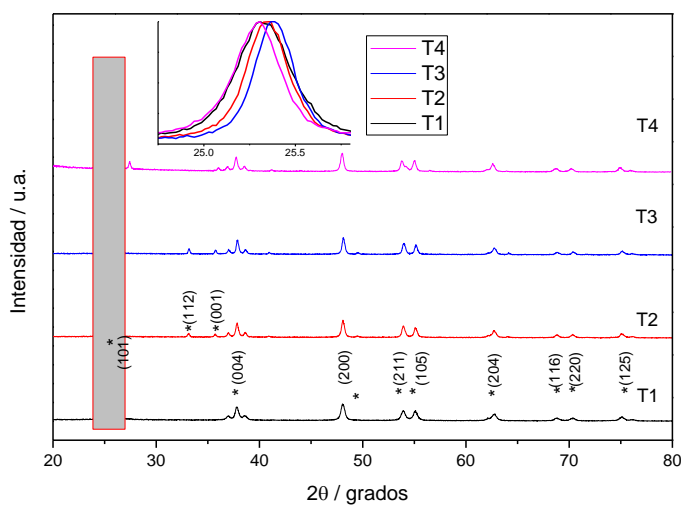


Figura 2: Difractogramas de Rayos X de TiO_2 : Ni^{2+} codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} .

Se encontró que el pico de difracción centrado a $2\theta = 25.30^\circ$ del TiO_2 dopado con Eu^{3+} se vuelve más ancho y se desplaza a la izquierda debido al contenido de dopaje de Eu^{3+} , los tamaños de cristalita se corroboraron analizando los resultados con la ecuación de Scherrer donde la muestra T1 obtuvo un valor de 20.55 nm en tamaño de cristal, mientras que la muestra T2 incremento a 30.17 nm y finalmente las muestras T3 y T4 disminuyeron a un valor de 23.94 nm (Lupan, 2013) (Zhang, 2007) lo que indica una disminución en el tamaño de los cristallitos de partículas de TiO_2 . Un tamaño de cristalito más pequeño facilita la migración de fotoelectrones a la superficie del fotocatalizador y puede proporcionar sitios más activos (cavidades de oxígeno o defectos), lo que resulta en la actividad foto catalítica mejorada (Thuy Duong Nguyen Phan, 2009).

Mediante el uso del refinamiento Rietveld del programa High Score® se determinó el porcentaje de las fases presentes en los polvos sintetizados, que hay en los polvos. La muestra T1 se pudo obtener una fase anatasa del 98% y 2% de fase brookita, esta pureza se debe a que el Níquel sirve como agente retardante de fase para que los polvos no pasen a fase brookita y permanezcan en anatasa de acuerdo a la bibliografía revisada de (Guerra, 2011), los polvos de la muestra T2 mostraron 83% de fase anatasa, 12.2% de fase brookita y 1.6% de fase rutilo. Los polvos de la muestra T3 y T4 están constituidos por 83.5% de fase anatasa 0.8%, rutilo 0.8%, fase brookita 15.7%.

3.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 3 se observan las imágenes de microscopia electrónica de barrido, los polvos T1 tienen una morfología esférica, en los incisos siguientes T2, T3 y T4 se puede observar una morfología accidentada y porosa debido a la calcinación a 600°C , además de ser producto de la presencia de acetil acetona.

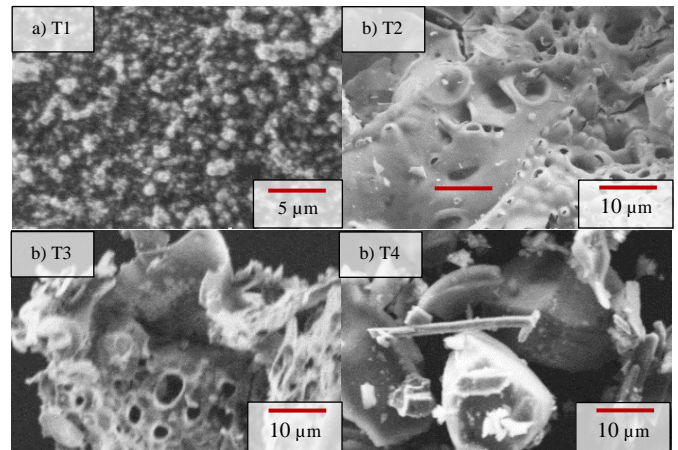


Figura 3 micrografías de TiO_2 : Ni^{2+} codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} .

3.4. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

En la figura 4 se muestra la espectroscopia Uv-vis donde se observa el rango de absorción de cada experimentación. La muestra T1 tiene un rango de absorción entre 250 a 350 nm del espectro de absorción (rango ultravioleta), en la muestra T2 y T3 donde tiene un rango de absorción de 240 a 400 nm derivado del efecto del dopaje a diferentes concentraciones del ion europeo, sin embargo, T4 tiene una mayor intensidad de absorción, se puede observar en la imagen superior de la figura 4 atribuible al efecto de la interacción entre el ion europeo con el ion tungsteno. (Bojana Milčević, 2017).

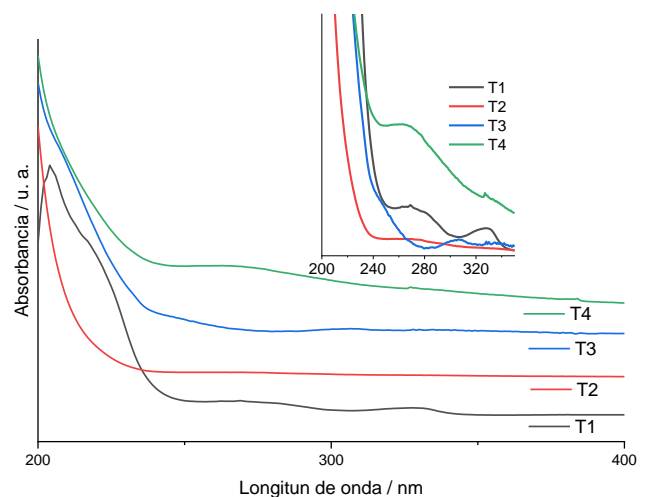


Figura 4: Espectros UV-vis de TiO_2 : Ni^{2+} codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} .

En la figura 5 se muestra los valores de la banda prohibida de los polvos de las diferentes muestras sintetizados por la técnica sol-gel. Los valores de la banda prohibida de los polvos se obtuvieron a partir de la ecuación de Kubelka-Munk (Charline

Malengreaux, 2016) (Godlisten N. Shao, 2016). La energía de banda prohibida varía según el dopante de acuerdo con la referencia siendo esta de 3.20 eV (Sharma, 2015). Se obtuvo una energía de 3.15 eV muy cercana a la teórica correspondiente a la fase anatasa con un valor de 3.2 eV, en la muestra T2 se obtuvo 2.3 eV de acuerdo a la bibliografía (Ullah, 2018) es muy similar de acuerdo a otras referencias, la energía obtenida con Tungsteno (W^{6+}) es muy favorable ya que necesita una menor energía para poder llevar a cabo la fotocatalisis, en la muestra T3 y T4 donde el agente dopante es el Europio (Eu^{3+}) se obtuvo un valor de banda prohibida de 3.8 y 2.5 eV, respectivamente.

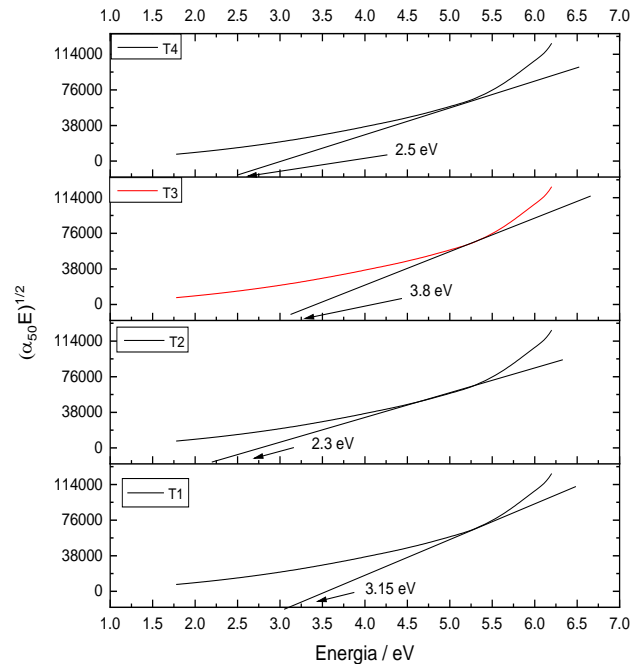


Figura 5: Espectros UV-vis analizados de $TiO_2: Ni^{2+}$ codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} .

Utilizando los valores obtenidos de la banda prohibida, mediante la ecuación de Planck el valor se calculó la absorción del material en términos de longitud de onda (ver tabla 2) (Lai Wei, 2020). Al combinar diferentes muestras en un catalizador se puede incrementar la eficiencia catalítica dentro de un prototipo para un catalizador de automóvil ya que no solo se podría implementar una longitud de onda (visible) como hasta ahora se trabaja comercialmente, sino que se podría usar al mismo tiempo un segundo material que trabaje en la región ultravioleta; además de la posibilidad de poder combinar cuatro muestras de materiales catalíticos.

Tabla 2 Relación de eV con nm y su ubicación en el espectro electromagnético.

Muestra	eV	nm	Espectro de absorción
T1	3.15	394	Ultravioleta
T2	2.3	539	Visible
T3	3.8	326	Ultravioleta
T4	2.5	496	Visible

Conclusiones

Se sintetizaron polvos de $TiO_2: Ni^{2+}$ codopado con Eu^{3+} y/o W^{6+} mediante el método sol-gel. La adición de los iones dopantes modifica el tamaño de cristalita, lo cual incide en la energía de la banda prohibida de los polvos. La adición del ion europio impacta sobre las morfologías de los polvos. La incorporación de iones de Eu^{3+} permitió cambiar la región de absorción del espectro electromagnético pasando de la ultravioleta propia del TiO_2 a la visible (326 nm correspondiente a la muestra T3 y 496 nm de la muestra T4). Finalmente, al codopar con iones de W^{6+} la región de absorción se desplaza a una longitud de 539 nm.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias al apoyo del Centro de Cooperación Academia-Industria de la Universidad Tecnológica de Tecámac.

Referencias

- Babonneau, F. (2011). Structural Investigation of Sol-Gel-Derived Hybrid Siloxane-Oxide Materials Using ^{29}Si NMR. *Soc. Symp. Proc.*, 289-294.
- Bojana Milčević, V. Đ. (2017). Effects of Li^+ co-doping on properties of Eu^{3+} activated TiO_2 anatase nanoparticles. *Optical Materials*, 316-322.
- Charline Malengreaux, S. L. (2016). Study of the photocatalytic activity of Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} and Eu^{3+} single-doped and co-doped TiO_2 catalysts produced by aqueous sol-gel processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 1-39.
- Godlisten N. Shao, S.-J. J. (2016). Investigation of the influence of vanadium, iron and nickel dopants on the morphology, and crystal structure and photocatalytic properties of titanium dioxide based nanopowders. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179-189.
- Guerra, L. M. (2011). Efecto del dopaje de indio y níquel en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de polvos nanométricos de titania. *Ciencia UAN*, 405-415.
- Huang, C.-y. (2018). Eu-doped TiO_2 nanoparticles with enhanced activity for CO_2 photocatalytic. *Journal of CO_2* , 487-495.
- Lai Wei, J. S. (2020). Pt/TiN- TiO_2 catalyst preparation and its performance in oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 1-7.
- Lupan, O. (2013). Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition. *Sci*, 782-788.
- Ochoa, Y. (2013). Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing.*, 29-40.
- P. Karthik, P. G. (2020). Design and fabrication of g-C $_3$ N $_4$ nanosheets decorated TiO_2 hybrid sensor films for improved performance towards CO_2 gas. *Inorganic Chemistry Communications*, 1-9.
- Rubio, F. (2007). Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Bol. Soc. Esp.*, 883-890.
- Rufino, M. X. (2019). Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con Mn^{2+} . Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional.
- Sharma, A. (2015). Adsorptive/photo-catalytic process for naphthalene removal from aqueous media using in-situ nickel doped titanium nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, 114-122.
- Thuy Duong Nguye Phan, A. I. (2009). The role of rare earth metals in lanthanide-incorporated mesoporous titania. *Microporous and Mesoporous Materials*, 290-298.
- Tipanluisa, L. E. (2017). Emisiones Contaminantes de un Motor de Gasolina Funcionando a dos Cotas con Combustibles de dos Calidades. *Información Tecnológica*, 3-12.
- Ullah, I. (2018). Tuning the band gap of TiO_2 by tungsten doping for efficient UV and visible photodegradation of Congo red dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 1-20.
- Zhang, J. (2007). UV Raman Spectroscopic Study on TiO_2 . I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *ACS Publications*, 927-935.