

Síntesis y caracterización de $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ para su uso como fotocatalizador Synthesis and characterization of $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ for its use as a photocatalyst

A. Ramírez-Martínez ^a, A. Sánchez-Castillo ^a, L. Tamayo-Rivera ^a, M. P. Gutiérrez-Amador ^a

^a Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan km 8, 43920, Apan, Hidalgo, México.

Resumen

La fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 , es una técnica de degradación de contaminantes orgánicos presentes en los efluentes de aguas residuales. Estudios previos reportan que el proceso de UV/ TiO_2 es capaz de descomponer eficientemente varios alquenos clorados y otros compuestos orgánicos. Estudios previos han mostrado que el uso de nanopartículas mejora las actividades fotoactivas con respecto a sus contrapartes de fase en masa. La incorporación de dopantes de metales de transición en la estructura del TiO_2 puede influir en el rendimiento de estos fotocatalizadores al modificar la energía de la brecha prohibida. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de soluciones sólidas $Ti_{1-x}Mn_xO_2$, donde $0.02 \leq x \leq 0.7$, mediante la técnica sol-gel. Los estudios de difracción de rayos X mostraron la estabilidad de la fase anatasa en las diferentes concentraciones de Mn^{2+} analizadas ($Ti_{1-x}Mn_xO_2$; $x=0.02-0.05$) a $500^\circ C$ y confirmaron la naturaleza nanocristalina de los materiales. Las energías de banda prohibida, mostraron una disminución de sus valores conforme aumenta la concentración de manganeso.

Palabras Clave:

Dióxido de titanio, Nanopartículas, Fotocatalisis

Abstract

Heterogeneous photocatalysis using TiO_2 is a degradation technique for organic pollutants present in wastewater effluents. Previous studies report that the UV / TiO_2 process is capable of efficiently decomposing various chlorinated alkenes and other organic compounds. Previous studies have shown that the use of nanoparticles improves photoactive activities relative to their bulk phase counterparts. The incorporation of transition metal dopants in the TiO_2 structure can influence the performance of these photocatalysts by modifying the gap energy. This work presents the results of the synthesis of solid solutions $Ti_{1-x}Mn_xO_2$, where $0.02 \leq x \leq 0.7$, by using the sol-gel technique. X-ray diffraction studies showed the stability of the anatase phase at the different concentrations of Mn^{2+} analyzed ($Ti_{1-x}Mn_xO_2$; $x = 0.02-0.05$) at $500^\circ C$ the nanocrystalline nature of the materials was verified. The band gap energies showed a decrease in their values as the manganese concentration increases.

Keywords:

Titanium dioxide, Nanoparticles, Photocatalysis

1. Introducción

El dióxido de titanio, TiO_2 , a presión normal presenta tres polimorfos: anatasa, brookita y rutilo. Estos polimorfos carecen de toxicidad y poseen propiedades químicas, ópticas y eléctricas que los hacen muy atractivos para diversas aplicaciones que abarcan diferentes sectores de la industria y de la tecnología avanzada. Sus aplicaciones industriales a gran escala abarcan la manufactura de pigmentos, recubrimientos, plásticos, papel, fibras y textiles, tintas para impresión, refractarios, barnices,

cemento blanco, cosméticos, etc. Debido a su gran compatibilidad con la piel y membranas mucosas, además de su buena dispersabilidad en soluciones orgánicas e inorgánicas, se utiliza como absorbedor de luz ultravioleta en productos de protección solar, polvos cosméticos, cremas, desodorantes y dentífricos (Aguilar Franco, 2000). En particular, el polimorfo anatasa encuentra sus aplicaciones en áreas de alta tecnología como catálisis, donde actúa como soporte óptimo en catalizadores base para el hidrotreatmento de fracciones de petróleo; en electroquímica, como fotoelectrodo en celdas electrolíticas

*Autor para la correspondencia: amadorg@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: abihu.963@gmail.com (Abihu Ramírez Martínez), ariadna_sanchez@uaeh.edu.mx (Ariadna Sánchez Castillo), tamayo@uaeh.edu.mx (Lis Tamayo Rivera), amadorg@uaeh.edu.mx (María del Pilar Gutiérrez Amador).



fotovoltaicas (Berger et al, 1993); en electrónica como capacitores ultradelgados, debido a su alta constante dieléctrica; en sensores de gas y humedad (Bernasik et al, 1993; Bersani et al, 1997; Zakrzewska et al, 1997); en recubrimientos, filtros ópticos guías de onda (Bernasik et al, 1993; Schrauzer and Guth, 1997).

Debido a sus propiedades semiconductoras, el TiO_2 en su fase anatasa ha sido ampliamente estudiado en su aplicación para tratamientos de aguas y aire en donde se utiliza la fotocatalisis heterogénea ya que este material muestra su mayor fotoactividad en la región UV-Visible (Al-Ekabi, 1993; Blake, 2001). Esta propiedad también lo hace un excelente material para la fabricación de celdas solares sensibilizadas con tintes a base de complejos de rutenio (Fahlman, 2008). La eficiencia en estas dos últimas aplicaciones requiere que la fase anatasa se encuentre en forma de nanopartículas, por lo que es importante emplear un método de síntesis que nos permita obtener esta fase pura en escala nanométrica, tal es el caso del método sol-gel.

La necesidad de utilizar luz ultravioleta para activar los fotocatalizadores es una desventaja, ya que la luz UV representa una fracción pequeña de la luz solar ($\approx 5\%$), por lo que hay que recurrir a fuentes de luz artificiales para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis. La utilización de una fracción mayor de la luz solar implica la posibilidad de reducir los costos energéticos y no depender de fuentes de iluminación artificiales, por lo que es deseable que el fotocatalizador posea una brecha de energía prohibida, E_g , con una energía que se encuentre en el intervalo de energías de la luz visible. En este contexto, el presente trabajo pretende contribuir al estudio de las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de TiO_2 , con el propósito de mejorarlas.

2. Experimental

La síntesis de los materiales se realizó mediante la técnica sol-gel, a partir de la hidrólisis-condensación de isopropóxido de titanio de Ti (IV), $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Sigma Aldrich, $>97\%$) usando etanol como co-disolvente y una solución acuosa de acetato de manganeso, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$ (Sigma Aldrich, 98%), a temperatura ambiente. La posterior evaporación del disolvente a 70°C conllevó a la formación del gel. A continuación se sometió a un proceso de secado lento por una noche a 30°C . El xerogel, fue sometido a diversos tratamientos térmicos entre 500 y 800°C . La identificación de las fases se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos en un difractómetro Bruker D8 Advanced. Una vez determinada la temperatura de síntesis de la fase anatasa se procedió a sintetizar las soluciones sólidas $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, donde $x=0.02, 0.3, 0.05, 0.07, 0.08, 0.15, 0.20, 0.25, 0.5$ y 0.7 , empleando el mismo procedimiento.

Con el fin de conocer el efecto de la concentración del manganeso en las energías de la banda prohibida de los productos impurificados con Mn^{2+} , se midió la transmitancia a temperatura ambiente, usando un espectrómetro UV-VIS. La caracterización óptica de todas las muestras se llevó a cabo a través de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS), utilizando un espectrofotómetro modular, modelo: HR4000CG de Ocean Optics, conectado a una fibra óptica bifurcada para capturar el espectro de reflexión de la superficie de la muestra. Los datos de reflectancia se utilizaron para estimar el coeficiente de absorción óptica, α , a través del modelo de Kubelka-Munk. El parámetro α es dependiente de la longitud de onda y puede ser obtenido experimentalmente para la región UV-VIS del espectro electromagnético, a partir de la luz transmitida. Sin embargo, la

mayoría de los semiconductores cerámicos presentan una reflectancia alta en la región visible (entre 75% y 94%) por lo que se dificulta medir la luz transmitida. El modelo de Kubelka-Munk (1) permite obtener el valor de α a partir de la reflectancia difusa, en materiales en los que no es posible medir la luz transmitida [Vargas, 2011; Aydin, 2013].

$$F(R)=(1-R)^2/2R \quad (1)$$

Una vez obtenido el valor espectral de la función de Kubelka-Munk, $F(R)$, se utilizó en el método de Tauc (2) para calcular el valor del ancho de banda prohibida, E_g de las muestras estudiadas, con diferentes concentraciones de Mn^{2+} . Para obtener el límite de la banda de absorción a partir de la característica espectral de absorción medida en la región UV-visible del espectro electromagnético, se elaboró un gráfico $\sqrt{\alpha}hv$ vs hv y se tomó el punto de intersección de la parte lineal del gráfico con el eje de las energías del fotón incidente, asociando este valor con el valor de E_g .

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (2)$$

En esta expresión, A es una constante de proporcionalidad, hv es la energía del fotón incidente, E_g es la energía de banda óptica y $n=1/2$ es un valor característico para semiconductores que presentan transiciones desde la banda de valencia a la banda de conducción, de tipo directo.

3. Resultados y discusión

Los estudios por difracción de rayos X permitieron identificar como fase estable, la estructura de anatasa desde 500°C hasta los 600°C . A partir de los 700°C , aparece una mezcla de las fases anatasa con rutilo y en 850°C se encontró la fase pura de rutilo (Figura 1). La fase anatasa fue identificada con el patrón PDF 021-1272 y la fase rutilo, con el patrón PDF 021-1276.

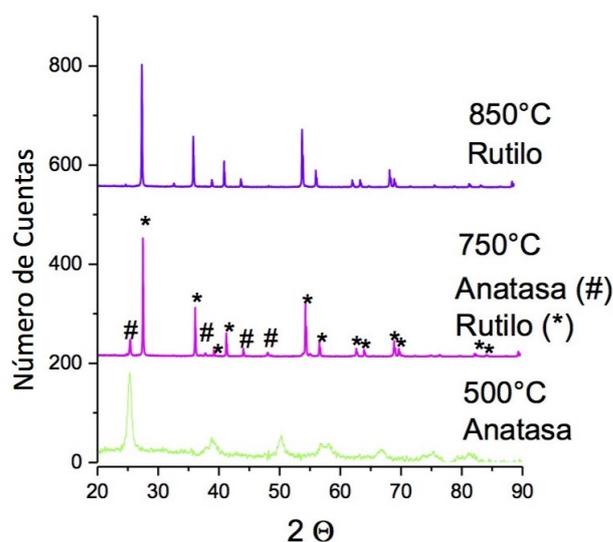


Figura.1 Difractogramas de TiO_2 tratado de 500 a 850°C . La fase anatasa fue identificada con el patrón PDF 021-1272 y la fase rutilo, con el patrón PDF 021-1276.

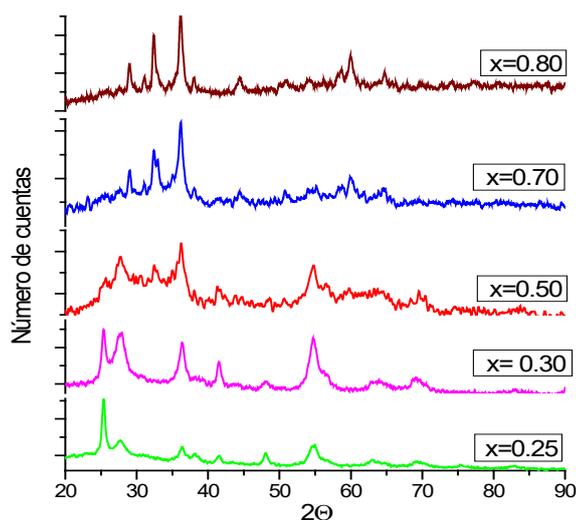


Figura 2. Difractogramas de las muestras con $x > 0.2$. La fase hausmanita fue identificada con el patrón PDF 024-0734.

Las muestras impurificadas con manganeso mostraron la formación de una solución sólida con estructura de anatasa en el intervalo $0.02 \leq x \leq 0.15$. A través de la fórmula Debye, fue posible determinar el tamaño promedio de las partículas, en las soluciones sólidas con estructura tipo anatasa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño promedio de partícula de las soluciones sólidas $Ti_{1-x}Mn_xO_2$, donde $0.02 \leq x \leq 0.15$

Diámetro promedio (nm)	x
37.4	0.02
38.4	0.03
39.0	0.05
41.1	0.07

Para $x \geq 0.15$ empieza a formarse la solución sólida con estructura tipo rutilo, pero en su mayoría se tiene la fase anatasa. Para concentraciones mayores a 0.15 aparece ya una mezcla de fases con estructuras tipo anatasa y tipo rutilo, que se conserva hasta $x=0.5$. Para valores de x mayores a 0.5 y hasta 0.8, ocurre la formación de una mezcla de soluciones sólidas con estructura de tipo rutilo y hausmanita (Mn_3O_4), identificada con el patrón PDF 024-0734 (Figura 2).

En la Figura 3 se presenta el comportamiento de $(\alpha hv)^2$ como función de hv , donde se ha sustituido el parámetro α , por su equivalente función de Kubelka-Munk, $F(R)$. El ajuste lineal de la curva permitió determinar el valor de E_g , como el punto de intersección sobre el eje de las energías, cuando $[F(R) hv]^2$ toma el valor de cero.

La Figura 4 muestra el comportamiento de E_g , en función del contenido de manganeso. Se puede observar que hay una clara tendencia a disminuir, conforme aumenta el contenido de manganeso. En el límite de solubilidad ($x=0.15$), el valor de E_g es de 2.96 eV, que corresponde a una longitud de onda de 419 nm, valor que se encuentra en el límite del espectro visible. Alrededor de 0.2 se presenta un máximo que posiblemente está asociado a

la transición de fase estructural anatasa-rutilo y para $x=0.25$ nuevamente hay una disminución hasta 2.34 eV, que corresponde a una longitud de onda de 530 nm. Esta energía, claramente dentro del espectro visible, puede conferirle mayor eficiencia al TiO_2 -Mn, como fotocatalizador. A este respecto hay que mencionar que ya se ha reportado que la mezcla de fases cristalinas de TiO_2 presentan mayor actividad fotocatalítica, que una fase pura (Castellote y Bengtsson, 2011; Mutuma, Shao, Kim, y Kim, 2015).

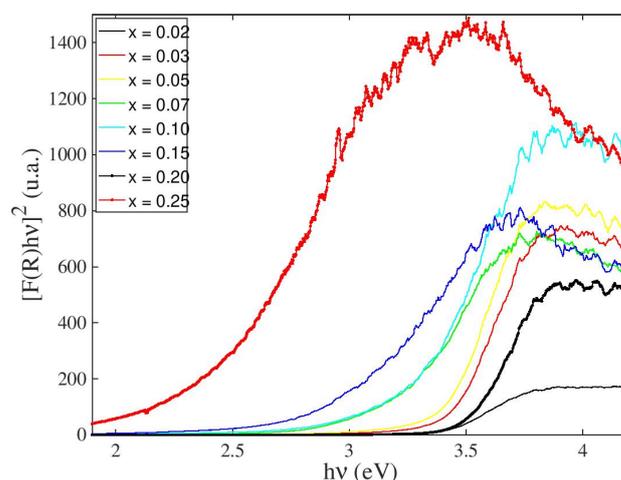


Figura 3. Ajuste ajuste lineal de las curvas $[F(R) hv]^2$ vs hv para las soluciones $Ti_{1-x}Mn_xO_2$, donde $0.02 \leq x \leq 0.25$.

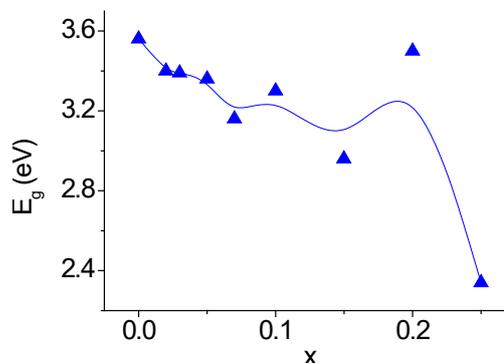


Figura 4. Valores de la energía de la brecha prohibida en función de la concentración de manganeso. La línea es sólo una guía para el ojo.

4. Conclusiones

El método sol-gel permitió obtener 2 soluciones sólidas nanoparticuladas, en función del contenido de manganeso, a 500°C, con estructuras de tipo anatasa ($0.02 \leq x \leq 0.15$) y rutilo en mezcla con anatasa ($0.20 \leq x \leq 0.50$). Para concentraciones de manganeso mayores a 0.5, se encuentra una mezcla de fases de rutilo con hausmanita, Mn_3O_4 . Por tanto, el contenido de manganeso influye en la transición de fase estructural.

Las soluciones sólidas con estructura tipo anatasa presentan una disminución en el valor de la energía de la brecha prohibida, E_g , a medida que aumenta el contenido de manganeso. La menor energía obtenida en la fase de anatasa pura fue de 2.96 eV, que corresponde a una longitud de onda que se encuentra en el límite

del intervalo de longitudes de onda de la luz visible. Se observó una menor E_g para una mezcla de soluciones sólidas de anatasa con rutilo, que se encuentra en la región visible del espectro, por lo que es posible que presente mayor eficiencia fotocatalítica.

Referencias

- Aguilar Franco, M. (2000). La titania, (TiO_2) su importancia y sus aplicaciones. Trabajo monográfico de actualización. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
- Aydın, C., Abd El-sadek, M.S., Kaibo Zheng, I.S. Yahia, F. Yakuphanoglu. (2013). Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. *Optics & Laser Technol.* 48. 447-452
DOI: 10.1016/j.optlastec.2012.11.004
- Bernasik, A., Radecka, M., Rekas, M. and Sloma, M. (1993). Electrical properties of Cr- and Nb- doped TiO_2 thin Films. *Applied Surface Science* 65/66, 240.
DOI: 10.1016/0169-4332(93)90665-X
- Berger, H., Tang, H. and Lévy F. (1993). Growth and Raman Spectroscopic Characterization of TiO_2 anatase single crystals. *Journal of Crystal Growth* 130, 108.
DOI: 10.1016/0022-0248(93)90842-K
- Bersani, D., Antonioli, G., Lucci, P. and López, T. (1997) *Materials Science Forum* 87, 239.
- Castellote M. y Bengtsson N. (2011), Principles of TiO_2 Photocatalysis. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP. Yoshihiko Ohama and Dionys Van Gemert Editors, pp.5-10
- Fahlman, B. D. (2008) *Materials Chemistry*. Springer Science + Business Media B.V. The Netherlands.
- Font-Alba, M., (1996) *Atlas Temático de Mineralogía*. Idea Books, S. A. Barcelona.
- Hench, L.L. and West, J. K. (1990) The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90, 33-72.
DOI: 10.1021/cr00099a003
- Lalena, J. N., Cleary, E- A., Carpenter, E.E. and Dean, N. F. (2008) *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. John Wiley and Sons. New Jersey.
- Matos, J., Chovelon, J. M. y Ferronato C. (2009) *Mundo Nano*, 1(2), 37.
- Schrauzer, G. and Guth, T. (1997). Photolysis of Water and photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide. *Journal of the American Chemical Society* 99, 7189.
DOI: 10.1021/ja00464a015
- Mutuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., & Kim, H. T. (2015). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 1–7.
DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.06
- Tauc, J. et al. (1966) Optical Properties and Electronic Structure of Ge. *Phys. Stat. Sol.* 15, 627.
DOI: 10.1002/pssb.19660150224
- Vargas W. E. (2011). Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk. *Opt. Pura Apl.* 44 (1) 163-183
- Zakrsewska, K., Radecka, M. and Rekas, M. (1997). Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO_2 thin films. *Thin Solid Films* 310, 161.
DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00401-X