

REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 37, No. 1. 2005

## NUEVA RUTA DE SÍNTESIS PARA EL DIÓXIDO DE TITANIO

Juan M. Marín, Gloria Restrepo<sup>♦\*</sup>, Luis. A Ríos y José A. Navío<sup>1</sup>

*Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia*

<sup>1</sup>*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España*

*\*Correspondencia: Calle 67, N° 53-108, A.A. 1226, Medellín, Colombia, Tel: +574-2105539, Fax: +574-2119028,*

### RESUMEN

Se obtuvo dióxido de titanio por medio de una nueva ruta de síntesis que combina la técnica sol-gel con reacción a presión autógena. Se ensayaron dos geles de síntesis con diferentes fuentes de titanio; una de ellas usó tetraisopropil ortotitanato empleando agua e isopropanol como estructurantes en diversas proporciones, obteniéndose en todos los experimentos TiO<sub>2</sub> en fase anatasa. Para el segundo tipo de síntesis se empleó el tetracloruro de titanio en mezcla con sílica e isopropanol; algunos de los TiO<sub>2</sub> se obtuvieron como fase anatasa mientras que otros cristalizaron como una mezcla anatasa-rutilo en diferentes proporciones, dependiendo de las relaciones entre los precursores en la gel de síntesis. La caracterización de los materiales obtenidos se realizó por medio de DRX y UV-Vis para determinar la cristalinidad y propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

### ABSTRACT

Titania was obtained by a new synthesis route which combines the sol-gel method with reaction at self-generated pressure. Two kind of gels with different titanium source were prepared, one was conformed by tetra isopropyl ortho titanate, water and isopropyl alcohol and produced titania in anatase phase in all experiments. The other gel using titanium tetrachloride, silice and isopropyl alcohol produced titania in anatase phase or a mixture anatase-rutile depending on the reactant's ratios used in the initial gels. The synthesized semiconductors were characterized by DRX and UV-Vis to determine its crystallinity level and optic properties.

### Introducción

En la literatura se presentan muchos métodos de producción de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, tales como: la deposición química de vapor (CVD)[1], la oxidación de tetracloruro de titanio [2,3], la técnica sol-gel [4] y la descomposición o hidrólisis de alcóxidos de titanio [5], además se han realizado estudios para aumentar su actividad en aplicaciones como la fotocatalisis y la obtención de partículas esféricas de TiO<sub>2</sub> con alta área superficial preparando el semiconductor por hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio [6] con agua o adicionando un co-adsorbente al catalizador tal como: sílica, óxido de zinc o carbón [7-9]. 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

---

<sup>♦</sup> e-mail: [gloma@udea.edu.co](mailto:gloma@udea.edu.co)

fases (anatasa y/o 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  $\text{TiO}_2$  por un método alternativo que no requiriera la etapa de calcinación a altas temperaturas, para lo cual se usó un nuevo procedimiento de síntesis que combina la técnica sol-gel con reacción a presión autógena a bajas temperaturas.

### Método experimental

Síntesis de  $\text{TiO}_2$  a partir de tetraisopropóxido de titanio (TIOT): la gel se preparó a partir de diferentes relaciones TIOT/agua (tabla 1A) e isopropanol en reactores de teflón en los cuales se agregaron cada uno de los precursores lentamente durante dos horas bajo agitación continua; finalizada esta etapa se dispuso la gel en reactores de acero-teflón y se llevó al horno donde la reacción se realizó en condiciones de presión autógena durante dos horas a  $200^\circ\text{C}$ . Posteriormente el sólido obtenido fue lavado y secado durante 1 hora a  $100^\circ\text{C}$ . Finalmente se realizó la caracterización por DRX y UV-Vis.

Tabla 1. Programación de síntesis de  $\text{TiO}_2$ .

(A) TiOT como fuente de titanio							
Síntesis	a	b	c	d	e	f	g
TIOT/agua	0.17	0.29	0.58	1	1.71	3.5	6
(B) TCT como fuente de titanio.							
Síntesis	h	I	j	k	l	m	n
TCT/ $\text{SiO}_2$	3	1	0.6	0.43	0.33		
(0.081 mol) TCT mol/ $\text{SiO}_2$					0.33	0.11	0.55

Síntesis de  $\text{TiO}_2$  a partir de tetracloruro de titanio (TCT): se preparó la gel con diversas relaciones TCT/sílica (tabla 1B) e isopropanol. El procedimiento general de síntesis fue similar al presentado en el método anterior, no obstante la gelificación se realizó a bajas temperaturas entre  $0$  y  $5^\circ\text{C}$ .

### Resultados y discusión

La caracterización por DRX de los materiales sintetizados mostró que efectivamente se obtuvo  $\text{TiO}_2$  a través del nuevo método de preparación empleado, eliminando la etapa de calcinación a altas temperaturas. La anatasa fue la única fase obtenida cuando se usó el TIOT y su grado de cristalinidad es fuertemente definido y directamente proporcional a la relación TIOT/agua presente en la gel inicial (Figura 1A). De otra parte la fase anatasa o una mezcla anatasa-rutilo fueron obtenidas usando el precursor TCT, dependiendo de la relación TCT/Sílica. En la Figura 1B se observa que la mayor cristalinidad de la fase anatasa se obtiene cuando se aumenta la cantidad de TCT con la misma cantidad de  $\text{SiO}_2$  en la gel y que la fase rutilo se incrementa cuando la relación TCT/ $\text{SiO}_2$  es mayor.

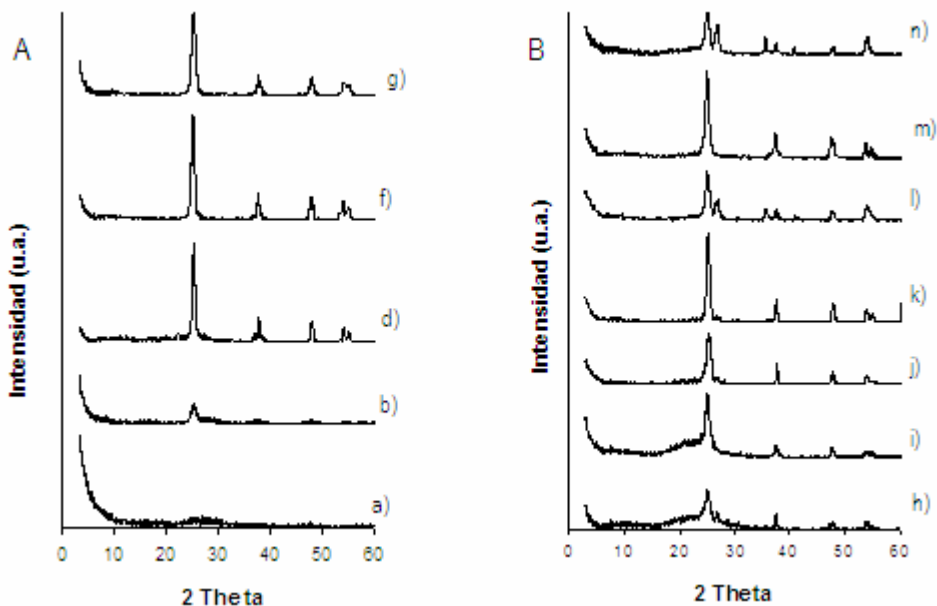


Figura 1. Patrones de difracción de los TiO<sub>2</sub> sintetizados. A: TCT usado como precursor, B: TIOT usado como precursor.

El tamaño del cristal (L) de TiO<sub>2</sub> fue calculado de la reflexión (1 0 1) de la anatasa, usando la ecuación de Scherrer (ec. 1) [10].

$$L = \frac{K\lambda}{b \cos \Theta} \tag{1}$$

En la tabla 2 se muestra que la relación (molar) de los precursores influye notablemente en el tamaño de partícula, de tal manera que L disminuye al aumentar la relación de TiOT/agua y al aumentar la relación TCT/SiO<sub>2</sub>; se observa además que el tamaño del cristal de anatasa disminuye cuando se incrementa la proporción de la fase rutilo.

Tabla 2. Tamaño de cristal de TiO<sub>2</sub>

Síntesis	b	d	f	g	h	i	j	k	l	m	n
L (nm)	5.39	10.76	9.32	7.32	5.36	6.38	7.71	11.58	8.25	10.77	6.76

En la caracterización por UV-Vis se observa que los materiales sintetizados presentan un espectro de absorción comparable a la del TiO<sub>2</sub>, P-25 Degussa, mostrando máximos de absorción

entre 320-400 nm; en general se presenta un ligero acercamiento de absorción hacia el visible al aumentar la cantidad de titanio en las diferentes geles de síntesis.

### **Conclusiones**

Se desarrolló un nuevo procedimiento muy eficiente para la síntesis de TiO<sub>2</sub>, el cual combina el método sol-gel con reacción a presión autógena a bajas temperaturas. Los mejores materiales obtenidos presentan alta cristalinidad y absorción del UV similar a los TiO<sub>2</sub> comerciales haciéndolos potencialmente útiles en aplicaciones fotocatalíticas.

### **Referencias**

- [1] J.A. Agllon et al. *Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1319.
- [2] M.K. Akhtar, Y. Xiong, S.E. Pratsinis, *AIChE J.* 37 (1991) 1561–1570.
- [3] H.D. Jang, J. Jeong, *Aerosol Sci. Technol.* 23 (1997) 553–560.
- [4] E. Haro-Poniakowski et al. *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2102.
- [5] H. Shimakawa et al. *Ceram. Powder Sci.* 4 (1993) 115–120.
- [6] S. Gablenz et al. *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 537–539.
- [7] S. Qourzal et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 317–321.
- [8] R. Vangrieken et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 315–322.
- [9] G. Marci et al. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1033–1040.
- [10] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Menlo, 1978.