

Efecto de la incorporación de europio (Eu) a la red cristalina del catalizador de titanio (TiO_2) dopado con tungsteno (W)

López Medina Ricardo, Rojas García Elizabeth, Maubert Franco Ana Marisela,
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro, May Lozano Marcos, Hernández Pérez Isaías

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

rilome@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El TiO_2 es un material que presenta un gran interés en varios campos de la ciencia y la tecnología, debido a su gran variedad de propiedades físicas y químicas con muchas aplicaciones específicas. Las aplicaciones fotocatalíticas como las fotoluminiscentes están recibiendo una gran atención debido a su naturaleza semiconductor, además de su baja toxicidad, su obtención relativamente sencilla y su bajo costo hacen que sea un material muy usado en distintos campos. El TiO_2 presenta ciertas limitaciones que pueden ser subsanadas con la introducción de dopantes o codopantes. Para el caso de las propiedades fotocatalíticas el objetivo es desplazar el límite de absorción desde el rango UV hacia la región visible del espectro electromagnético, mientras que en el caso de las propiedades fotoluminiscentes el dopante es el que las define, ya que el TiO_2 no presenta emisión a no ser que haya defectos tipo vacantes de oxígeno o iones Ti^{3+} intersticiales. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de materiales de TiO_2 codopados con W y Eu^{3+} observando aplicaciones fotoluminiscentes y estudiando las diferentes propiedades estructurales con la incorporación de los dopantes a la red estructural del semiconductor.

Palabras clave: TiO_2 , Eu^{3+} , fotocatalisis, luminiscencia, catalizadores.

ABSTRACT

TiO_2 is a material having a great interest in various fields of science and technology because of its wide variety of physical and chemical properties with many specific applications. The photo catalytic and photoluminescent applications are receiving a lot of attention due to its semiconductor nature, in addition to their low toxicity and their relatively simple addition to its low cost makes it a material widely used in various applications obtained. TiO_2 has certain limitations that can be remedied with the introduction of doping or codoping. In the case of photocatalytic properties is moving the target absorption edge of the UV range in the visible region of the electromagnetic spectrum, while in the case of photoluminescent properties which the dew-point is defined as no emission TiO_2 unless there is defects kind of oxygen vacancies or interstitial Ti^{3+} ions. In this work the synthesis, characterization and evaluation of materials TiO_2 codoping with Eu^{3+} and W and photoluminescent applications are observing and studying on the different structural properties with the addition of the dopants to the semiconductor structural network is presented.

Key words: TiO_2 , Eu^{3+} , photocatalysis, luminiscense, catalysts.

INTRODUCCIÓN

La titania TiO_2 es un óxido semiconductor que en presencia de electrones libres puede alterar su estructura y así aparecer iones Ti^{3+} por la reducción de un ion Ti (Henderson, 2011). Al presentar semiconductividad tipo n, es decir, se introducen nuevas bandas de menor energía, donadoras de electrones por debajo de la banda de conducción, los electrones pueden saltar a la banda de conducción generando así conductividad. En el caso de la titania y de muchos óxidos de metales de transición en alto estado de oxidación la semiconducción se produce cuando se somete el material a temperaturas altas que generan vacantes de oxígeno quedando los electrones correspondientes atrapados en el hueco que ocupaba antes en la red cristalina es decir, generan un par electrón-hueco (e/h) o bien aplicando una energía mínima de 3.2 eV que es la longitud de onda de ~ 388 nm. Ópticamente, la titania solo presenta respuesta en el rango UV debido a que el Ti^{4+} no tiene electrones en los orbitales d y sólo existe transferencia de carga en el espectro UV-vis dependiendo de la fase cristalina en la que se encuentre. El rendimiento cuántico es un parámetro que permite saber si realmente se están recombinando los pares e/h o se están utilizando en la oxidación-reducción de otros compuestos (Nakata y Fujishima, 2012).

En el caso de los de TiO_2 dopado con Eu^{3+} , además de las propiedades fotoluminiscentes que presentan estos materiales, las propiedades fotocatalíticas están resultando de gran interés puesto que el Europio (III) aumenta la actividad de la titania (Li *et al.*, 2012).

METODOLOGÍA

La síntesis del TiO_2 se llevó a cabo por medio del método sol-gel para obtener una mezcla de fases anatasa-brookita. En una síntesis típica una cantidad de Butóxido de Titanio ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$) (Aldrich 97 % grado analítico) fue disuelto en butanol (Aldrich 99.4%) en un matraz de 3 bocas con agitación durante 30 minutos. una cantidad específica de Nitrato de Europio pentahidratado (Aldrich 99.99%) y de metatungstato de amonio hidratado (Aldrich 99.99%) fueron disueltos en agua desionizada (18 ml) y adicionados a la mezcla para obtener 0.5, and 1.0 % en peso de Eu-W. La mezcla fue agitada durante 24 h y después secada en una estufa a 100 °C por 12 h, para posteriormente calcinar los materiales a 450 °C por 2 h en una atmósfera de aire estático y una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Para la identificación de los catalizadores se usó la nomenclatura siguiente $x\text{Eu}y\text{W-Ti}$ donde x y y son el contenido en peso de Eu y W respectivamente. Los materiales fueron caracterizados por análisis de Difracción de Rayos X, Fisorción de Nitrógeno, fotoluminiscencia, espectroscopia Raman y Uv-vis y la evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en degradaciones de un colorante azo Orange II, en donde soluciones de 25 ppm y 25 ml fueron tratadas en reacciones fotocatalíticas con 50 mg de catalizador, la cinética de la reacción se fue siguiendo por medio del espectro de absorción UV-vis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha comentado anteriormente, el dopado con tierras raras como lo es el Eu^{3+} puede generar hasta tres sitios diferentes en los que se sitúen los iones Eu^{3+} en una red cristalina de anatasa-brookita obtenida mediante el método sol-gel polimérico. Dos de ellos provocan que las bandas de emisión sean estrechas y muy intensas debido a que los iones se encuentran en un entorno cristalino con simetrías de una distorsión de la red; sin embargo, cuando los iones se sitúan cerca de la superficie, las bandas son anchas, lo que indica que el Eu^{3+} se encuentra en un entorno más heterogéneo. Esto se observa directamente mediante medidas de espectroscopia UV-vis, fotoluminiscencia y Raman, donde se puede observar que para el primer borde de absorción se desplaza hacia el visible. Este desplazamiento va a ser mayor a medida que aumenta la cantidad de dopante.

En la Figura 1A se observan los resultados de Difracción de Rayos X en cuyos patrones se obtiene la fase anatasa-brookita como producto de la síntesis, independientemente de la presencia y de la concentración de dopante. Los picos obtenidos son muy anchos, indicando que el tamaño del cristal es muy pequeño, ~ 5 nm calculado a partir de la ecuación de Scherrer. Al aumentar la concentración de Eu y W las nanoestructuras de la fase decrecen gradualmente, ya que se observa que el pico 101 (el más intenso) se va haciendo más ancho progresivamente y su intensidad es menor. En la figura 1B se desarrolla la deconvolución del pico principal de mayor intensidad y con ello se puede calcular el porcentaje de fases presente en los materiales.

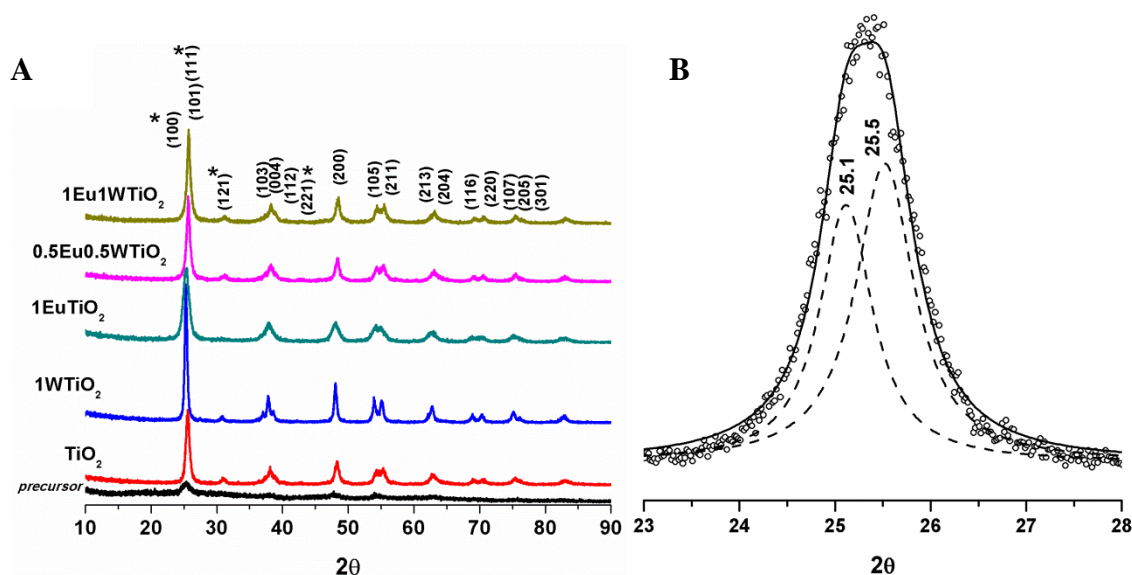


Figura 1. A) Difracción de Rayos X de los catalizadores; B) análisis de deconvolución del plano (101)

En las Figura 2 (A, B y C) se presentan los espectros Raman de los catalizadores que, en este caso, es más sensible para la detección de fases que la de difracción de rayos X no logra detectar. Los modos de vibración activos en Raman de las diferentes fases de TiO_2 que han sido detectadas son, para la fase anatasa (Campos *et al.*, 2012): 144 ($E_{g(1)}$), 197 ($E_{g(2)}$), 400 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 520 (B_{1g}) y 640 ($E_{g(3)}$) cm^{-1} . La fase brookita se ha podido detectar por las bandas a 128 (A_g), 153 (A_g), 247 (A_g), 328 (B_{1g}) y 636 (A_g) cm^{-1} . La banda a 962 cm^{-1} corresponde a la vibración $\text{W}=\text{O}$ el cual presenta coordinación tetraédrica y octaédrica en la superficie del catalizador. Estos cambios en las frecuencias de los modos de vibración así como la mayor anchura de los mismos, son debidos a los efectos de relajación asociados al confinamiento cuántico de los fonones en el tamaño muy reducido de las nanoestructuras de TiO_2 en torno a 5 nm.

En la figura 3 es posible observar las bandas UV-vis por reflectancia difusa en las cuales aparecen en el rango visible para los catalizadores dopados con Eu^{3+} , estas son muy anchas lo cual es debido a que corresponden con transiciones de los electrones en los orbitales f desde el estado fundamental hasta los estados excitados. Los orbitales f son orbitales internos que no se ven muy influenciados por el entorno del ion a diferencia de los orbitales d , los cuales son altamente sensibles a su entorno de coordinación.

En la figura 3 se muestra la representación del cálculo de la banda de energía prohibida, la cual se define como la mínima energía necesaria para la generación de un par electrón-hueco, por extrapolación de la recta cuya pendiente es más pronunciada.

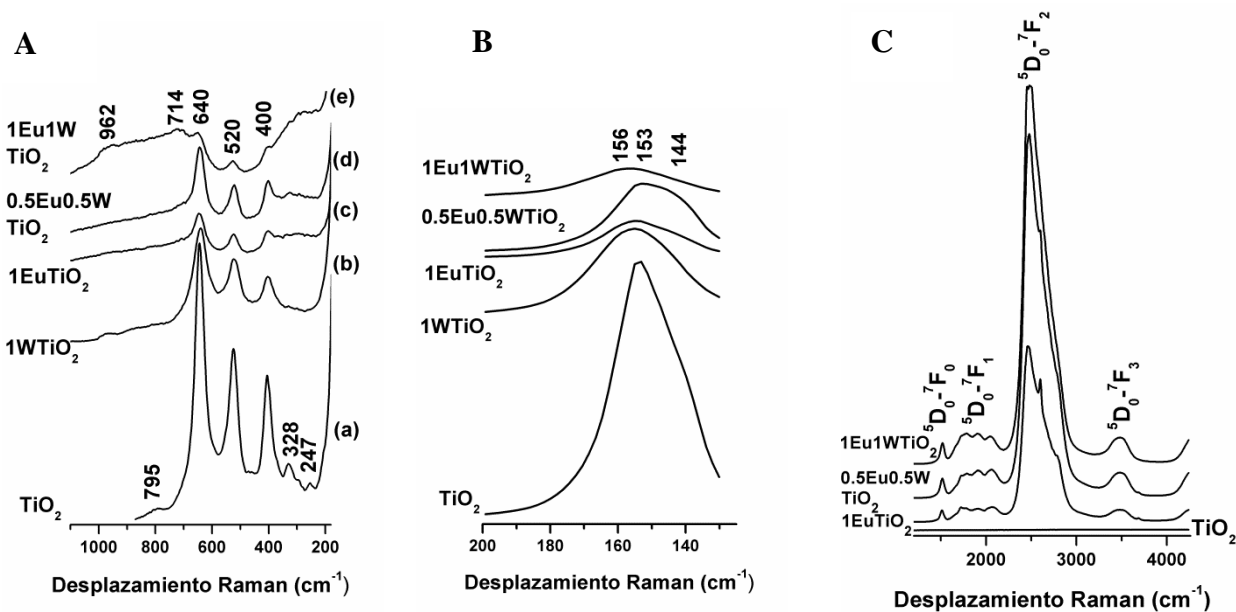


Figura 2. A) Espectros Raman de los catalizadores; B) análisis del modo de vibración 144 ($E_{g(1)}$) y 153 (A_g) anatasa-brookita respectivamente y C) Luminiscencia en el espectro Raman

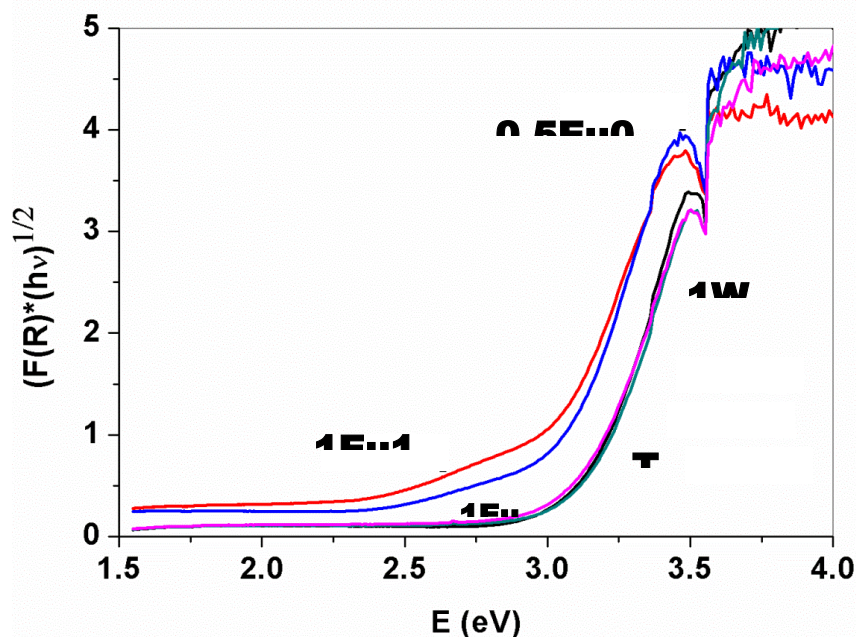


Figura 3. A) Espectros UV-vis por reflectancia difusa de los catalizadores

En la figura 4 se presentan los resultados de los análisis de fotoluminiscencia de los catalizadores. En todos los casos, las bandas obtenidas son las correspondientes a los espectros de emisión y excitación y son ligeramente diferentes, lo que está relacionado con cambios que afectan a los iones Eu^{3+} por la alteración de su entorno (Li *et al.*, 2012). La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (578 nm) está asociada a la presencia de los iones Eu^{3+} que están localizados en entornos altamente heterogéneos con diferentes simetrías (Tachikawa *et al.*, 2012).

La banda a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, (592 nm) es la correspondiente a las transiciones debidas al dipolo magnético y la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, (614 nm) es la banda del espectro de luminiscencia del Eu^{3+} correspondiente a las transiciones debidas al dipolo eléctrico. Esto sugiere la ocupación de los iones de Eu^{3+} en los sitios dentro del octaedro TiO_6 (Lou *et al.*, 2008)

Tabla 1. Fases de TiO_2 presentes (A) anatasa, (B) brookita, área específica, volumen y diámetro de poro

Catalizador	Fases presente (%)	Tamaño de cristal (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
pre- TiO_2	(A) 100	4	----	----	-----
TiO_2	(A) 81.4 (B) 18.6	15 12	68.5	0.2995	17.493
1W TiO_2	(A) 97.9 (B) 2.1	19 17	109.8	0.1881	6.856
1Eu TiO_2	(A) 91.5 (B) 8.5	8 6	77.3	0.2438	12.613
0.5Eu0.5W TiO_2	(A) 75.2 (B) 24.8	12 8	73.8	0.3184	17.256
1Eu1W TiO_2	(A) 74.4 (B) 25.6	11 4	87.5	0.3091	14.118

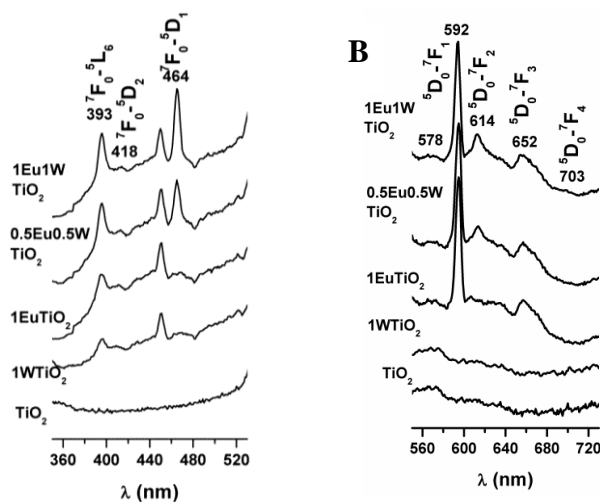


Figura 4. Espectros de luminiscencia A) emisión $\lambda = 614$ nm y B) excitación $\lambda = 393$ nm

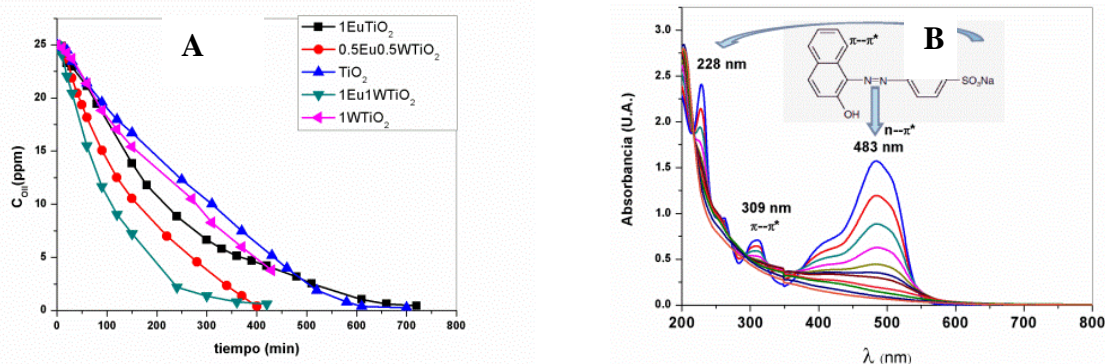


Figura 5. A) Cinética de degradación de Orange II, 25ml, 25 ppm y 50 mg de catalizador, luz visible LED 50 W; y B) proceso completo y seguimiento de la $\lambda = 483$ nm

Para conocer la actividad fotocatalítica de los catalizadores se estudió la influencia de los iones Eu^{3+} sobre el TiO_2 dopado con W en la degradación de Orange II. En las Figuras 5A y 5B se muestran las gráficas obtenidas como resultado del estudio fotocatalítico de degradación de 25 ml de una solución de 25 ppm de Orange II. En ella es posible observar que la degradación del colorante es prácticamente completa en presencia del catalizador 1Eu1WTiO₂ usando una lámpara LED en la región visible con una potencia de 50W a 400 minutos. La actividad fotocatalítica se ve favorecida por la presencia de Eu^{3+} y W, la concentración de dopante afecta directamente a la actividad fotocatalítica, encontrándose que los valores más altos se obtienen cuando el catalizador se dopa con un 1% en peso de Eu y 1% en peso de W en la titania.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un proceso de síntesis mediante la ruta sol-gel coloidal que permite la obtención de materiales de TiO_2 con mezcla de fases anatasa-brookita dopado con iones de Eu^{3+} y W. Se pudieron detectar las principales bandas de emisión de fotoluminiscencia correspondiente a los iones Eu^{3+} así como detectar y cuantificar las fases presentes mediante Difracción de Rayos X y espectroscopia Raman. La mayor actividad fotocatalítica la presentó el catalizador 1Eu1WTiO₂ y los catalizadores dopados con iones Eu^{3+} , la concentración óptima de dopante es 1% en peso de Eu y 1% en peso de W lo cual mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 cuando presenta una transición de transferencia de carga en la región visible del espectro.

REFERENCIAS

- Campos, C.S., Spada, E.R., de Paula, F.R., Reis, F.T., Faria, R.M., Sartorelli, M.L. (2012). Raman and XRD study on brookite–anatase coexistence in cathodic electrosynthesized titania. *J. Raman Spectrosc.* 43: 433–438.
- Henderson, M.A. (2011). a surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66: 185-297.
- Li, H., Yin, S., Wang, Y., Sato, T. (2012). Effect of phase structures of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ on the photocatalytic activity of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})$ -coupled $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$. *J. Catal.* 286: 273-278.

Li, H., Zheng, K., Xu, X., Zhao, H., Song, Y., Sheng, Y., Huo, Q., Zou, H. (2012). Facile synthesis of TiO₂:Eu³⁺ spindle shaped nanoparticles from titanate nanobelt precursors. *Powder Technol.* 228: 277–283.

Luo, W., Li, R., Liu, G., Antonio, M.R., Chen, X. (2008). Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anatase TiO₂ Nanocrystals with Multiple Sites. *J. Phys. Chem. C* 112, 10370–10377.

Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C.* 13: 169-189.

Tachikawa, T., Ishigaki, T., Li, J.G., Fujitsuka, M., Majima, T. (2008). Defect-Mediated Photoluminescence Dynamics of Eu³⁺-Doped TiO₂ Nanocrystals Revealed at the Single-Particle or Single-Aggregate Level. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47; 5348–5352.