

## Influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y ópticas del TiO<sub>2</sub>

Espinoza Tapia Julio César<sup>1</sup>, Sánchez Rosas Teresa de Jesús<sup>2</sup>, Hernández Pérez Isaías<sup>1</sup>,  
Olvera Neria Óscar<sup>1</sup>, López Medina Ricardo<sup>1</sup>, González Reyes Leonardo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas  
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Materiales  
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

julio\_espinoza294@hotmail.com

Fecha de aceptación: 5 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de las distintas técnicas de síntesis del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) principalmente en su fase anatasa, la cual es de interés experimental por sus propiedades fotocatalíticas. Se emplearon para la síntesis de TiO<sub>2</sub> los métodos Sol-Gel (procedimiento tradicional o común), la síntesis Sonoquímica (efectuado con dos equipos distintos) para obtener el material en forma de polvos, así como el método de Rocío Piroclítico Ultrasónico para la formación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>. La comparación entre las distintas técnicas se basó en el tiempo de síntesis, el porcentaje de formación de la fase deseada y la facilidad del procedimiento de fabricación del material. A las muestras sintetizadas se les efectuaron pruebas de caracterización estructural mediante espectroscopia UV-Vis, FTIR, Fluorescencia y por DRX. El método de síntesis determina las fases presentes del TiO<sub>2</sub>, así como la forma física (película delgada o polvos).

**Palabras clave:** TiO<sub>2</sub>, anatasa, sonoquímica, sol-gel, síntesis, fotocatalizador.

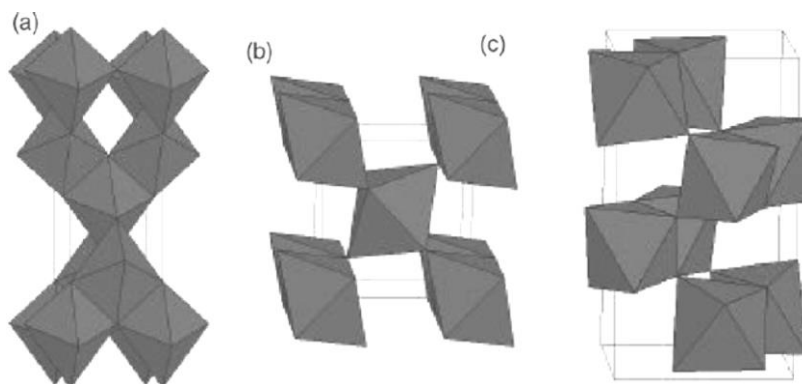
### ABSTRACT

In this work, the influence of different synthesis techniques of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) mainly in the anatase phase is studied, which is of experimental interest in their photocatalytic properties. For the TiO<sub>2</sub> synthesis, the following methods were used: Sol-Gel (traditional or common procedure), the Sonochemistry synthesis (made with two different equipments) for obtaining the material in powder form, and the Ultrasonic Pyrolytic Spray method for the formation of TiO<sub>2</sub> thin film. The comparisons between the different techniques are based on the synthesis time, the percentage of formation of the desired phase and the ease of the manufacturing process of the material. Synthesized samples were structurally characterization using UV-Vis, FTIR, and fluorescence spectroscopy, as well as XRD. Finally, the presence of anatase and rutile phase was observed in the synthesized samples. The synthesis method determines the present phases of TiO<sub>2</sub>, as well as its physical form (thin film or powder).

**Key words:** TiO<sub>2</sub>, anatase, sonochemistry, sol-gel, synthesis, photocatalyst.

## INTRODUCCIÓN

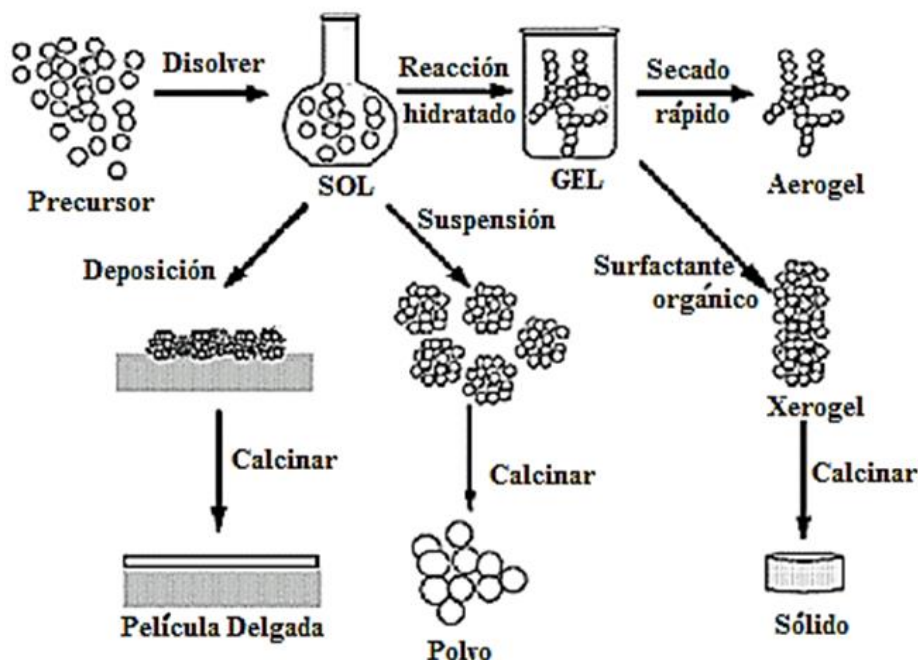
El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material que presenta diferentes fases cristalográficas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y su forma brookita (estructura ortorrómbica) (Ying et al., 2009; INSHT, 2010), Figura 1. El  $\text{TiO}_2$  se emplea en procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea) principalmente en fase anatasa.



**Figura 1.** Formaciones Polimórficas del  $\text{TiO}_2$  A) Anatasa B) Rutilo C) Brookita.

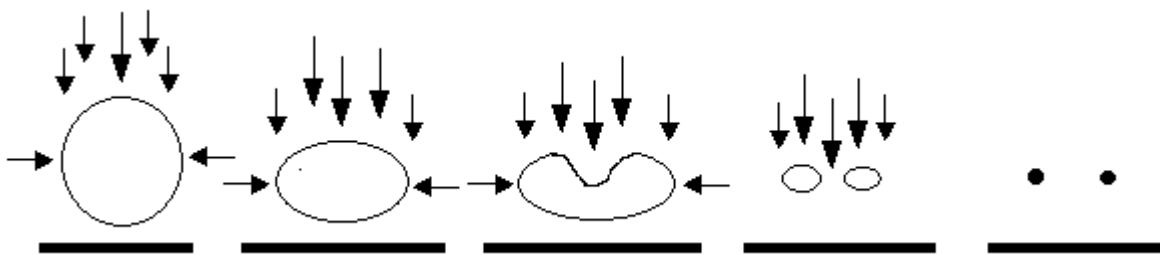
El  $\text{TiO}_2$  anatasa es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región UV. Es un compuesto tetragonal centrado en el cuerpo que presenta dimensiones de aristas de  $a = b = 3.776 \text{ \AA}$  y  $c = 9.486 \text{ \AA}$ . El  $\text{TiO}_2$  anatasa se favorece a temperaturas mayores a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , además, presenta una área superficial alta y una gran densidad de sitios activos en la adsorción. La anatasa tiene una brecha de energía prohibida de  $3.2 \text{ eV}$ . (Cargnello et al., 2014; Muruganandham et al., 2006). Mientras que el  $\text{TiO}_2$  rutilo presenta una brecha de energía prohibida menor que la anatasa ( $3.0 \text{ eV}$ ), pero el inconveniente del rutilo es que no favorece las reacciones de óxido-reducción.

Dentro de los procesos de síntesis de semiconductores se pueden encontrar las siguientes técnicas: método Sol-Gel, método Sonoquímico para materiales en forma de polvos y el método de Rocío Piroclítico para la síntesis de películas delgadas. La técnica Sol-Gel es un procedimiento a bajas temperaturas para la preparación de óxidos metálicos. Se utiliza principalmente para la formación de materiales densos o de películas delgadas; permite controlar la porosidad del material, obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial. La técnica consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de algunas sales metálicas en medios acuosos o usando metanol como solvente. Posteriormente, existe una hidrólisis controlada para generar el gel sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del solvente a presión atmosférica para formar un xerogel, o bien, a las condiciones críticas del solvente (generalmente bajo vacío) para formar un aerogel. El paso más importante en el método Sol-Gel es la hidrólisis, la cual se representa por una serie de reacciones de sustitución nucleofílica catalizadas por ácidos y bases. El sol es obtenido por vía polimérica gracias a la hidrólisis y la polimerización de los precursores (Cheng et al., 2015; Mann et al., 1997), Figura 2.



**Figura 2.** Esquema para la síntesis de materiales por la Técnica Sol-Gel.

Actualmente se utiliza la síntesis por el método Sonoquímico para obtener nano partículas cristalinas. En este método se efectúan reacciones químicas y cambios físicos importantes que son impulsados por el proceso de cavitación. La cavitación está basada en la creación, crecimiento y el colapso de burbujas que se forman en el líquido. El colapso o implosión de la burbuja ocurre cuando el tamaño de burbuja alcanza un valor máximo, lo que causa la intensificación de los procesos químicos. La implosión aumenta la temperatura local hasta 5000 K y una presión de hasta 1000 atmósferas, además de registrar velocidades de enfriamiento de hasta 10<sup>10</sup> K/s. Estas condiciones extremas causan la ruptura de los enlaces químicos con una radiación sónica de 20-40 kHz, generando radicales libres debido a la disociación de vapores atrapados en las burbujas que implotan, Figura 3, además de que se mejora la velocidad de los procesos de transporte. Los parámetros que afectan la técnica sonoquímica son: la potencia, la frecuencia, el medio en el que se lleva a cabo la sonicación, presión, y la temperatura. A bajas temperaturas se alcanzan las mayores velocidades de reacción utilizando precursores volátiles (González et al., 2011; Gredanken et al., 2004).



**Figura 3.** Mecanismo de implosión de las burbujas de cavitación.

La síntesis de películas mediante el método de Rocío Pirofítico Ultrasónico es un proceso sencillo y de bajo costo. Su fundamento está relacionado con la reacción química que ocurre en la superficie de un sustrato caliente (normalmente vidrio) por pirólisis de los materiales en forma de gotas finas que forman un rocío y que contienen el material precursor. El rocío se obtiene por la vibración de la capa superficial de la solución precursora con frecuencias ultrasónicas. Esta vibración arranca gotas pequeñas formando una nube que se arrastra hacia el sustrato y que es depositada en su superficie mediante un gas de arrastre (aire o algún gas inerte). En la superficie del material se lleva a cabo la pirólisis. Las variables que influyen en la formación de las películas superficiales son: la temperatura del sustrato, el flujo del gas acarreador, la concentración de la solución precursora, el tiempo de exposición y la distancia entre la boquilla y el sustrato (González et al., 2011).

En el presente trabajo se estudió la influencia de las distintas técnicas de síntesis del TiO<sub>2</sub> en sus propiedades cristalinas. Se obtuvo TiO<sub>2</sub> en forma de polvos (técnicas Sol-Gel y Sonoquímica) y en películas delgadas (método de Rocío Pirofítico Ultrasónico). Así mismo, se presenta la caracterización del TiO<sub>2</sub> sintetizado usando las técnicas UV-Vis, FTIR, Fluorescencia y por DRX.

## METODOLOGÍA

### Síntesis

Se utilizó el método de síntesis por sonoquímica empleando un equipo homogeneizador ultrasónico con piezoeléctrico marca Ultrasonic Processor modelo FS-450N, con una frecuencia de 20 KHz, una potencia de salida de 450 W y un voltaje de 120 volts/60 Hz. Se realizó una mezcla de 7 ml de acetona J. T. Baker (99.63 %), 7 ml de metanol J. T. Baker (99.8 %) y 30 ml de isopropóxido de Ti (IV) al 97 % de Sigma Aldrich Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>. Esta mezcla se sometió a sonicación durante 40 minutos a 225 W de potencia. Posteriormente, sin detener la sonicación, se adicionó gota a gota 3 ml de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para hidrolizar la solución. Se mantuvo la sonicación durante 10 minutos. A continuación, se llevó a cabo el secado de la solución en una parrilla de agitación constante, la cual inició con una temperatura de 25 °C y se incrementó 5 °C cada 10 minutos hasta llegar a una temperatura final de 60 °C. La evaporación de la fase líquida se obtuvo a una temperatura constante de 60 °C para eliminar la humedad. A este procedimiento se le nombra Sono-A.

Para determinar la influencia del equipo de sonoquímica sobre las propiedades estructurales del TiO<sub>2</sub> se usó un equipo de baño ultrasónico marca Ultrasonic Cleaner Branson modelo 2510R-DTH, con una frecuencia de 40 KHz, con potencia de salida de 100 W y un voltaje de 117 volts/60 Hz (Sono-B). Se realizó una mezcla de 7 ml de acetona, 7 ml de metanol y 30 ml de Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>. Esta mezcla se sometió a sonicación durante 40 minutos, después sin detener la sonicación se adicionaron 3 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para hidrolizar la solución y se mantuvo la sonicación durante 10 minutos más. Después de terminar la sonicación se llevó a cabo el secado de la solución en una parrilla con agitación constante, la cual inició con una temperatura de 25 °C y se incrementó 5 °C/10 minutos, hasta alcanzar una temperatura de 60 °C (manteniéndose constante hasta obtener la evaporación de la fase líquida) para eliminar la humedad en su totalidad.

Para el método de Sol-Gel se utilizaron 20 ml de Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> en una mezcla de 10 ml de acetona, 10 ml de metanol en agitación constante durante 120 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 200 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para hidrolizar la solución. Se mantuvo una agitación por 48 horas. A continuación, se realizó el secado de la solución en una parrilla con agitación constante. La muestra se calentó hasta 60 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/10 minutos iniciando en 25 °C (manteniéndose constante hasta obtener la evaporación de la fase líquida) para eliminar la humedad. Posteriormente, el material se calcinó de 120 °C a 350 °C en una rampa de calentamiento durante 3 horas, en un horno con recirculación de aire para eliminar los residuos orgánicos de los precursores.

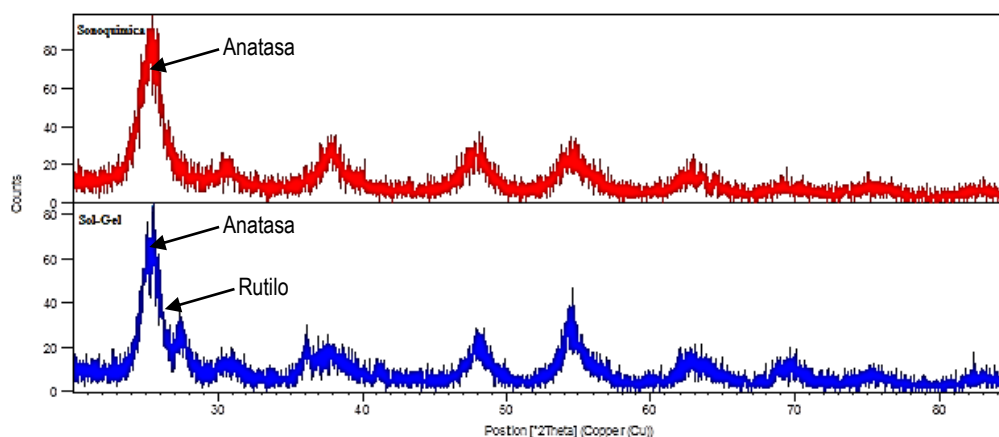
Para la síntesis de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> se empleó el método de Rocío Piroclítico. Como sustratos se emplearon vidrios tipo porta-objeto (Corning), los cuales se limpiaron mediante un lavado ultrasónico (agua, alcohol, acetona) y después se almacenaron en una envoltura de papel aluminio para evitar la contaminación de la superficie. En el equipo de Rocío Piroclítico Ultrasónico se requirió una solución de N, N-dimetilformamida y de acetilacetato de Ti (Alfa-Aesar). El dispositivo cuenta con un sistema de gases de arrastre, el encargado de transportar al material disuelto formando un aerosol, que se disparan a través de una boquilla hacia una parrilla de calentamiento. La parrilla está constituida por una capa de estaño, que fija las temperaturas de depósito entre 450 °C y 550 °C. Se realizó un rocío sobre la superficie del material durante 6 minutos.

## Caracterización

A las películas y polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizados se les realizaron pruebas de caracterización para corroborar las características particulares esperadas de este material. Los equipos usados para la caracterización del TiO<sub>2</sub> fueron: DRX Philips Xpert con un tubo de rayos X de radiación Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.15409$  nm), velocidad de barrido de 0.02 °/s y operado a 45 kV y 40 mA; un espectrofotómetro UV-Vis Varian-Cary I y calibrado con MgO, los polvos se montaron en celdas de cuarzo para evitar las bandas de impurezas y para cumplir con las condiciones de Kubelka-Munk F(R). Se empleó espectroscopia de FTIR usando un equipo Perkin Elmer con un accesorio de punta de diamante (ATR) para polvos y líquidos con el objetivo de obtener el espectro IR del TiO<sub>2</sub>. Finalmente, se usó un espectrofotómetro de Fluorescencia marca Varian Cary Eclipse para la evaluación de las propiedades luminiscentes.

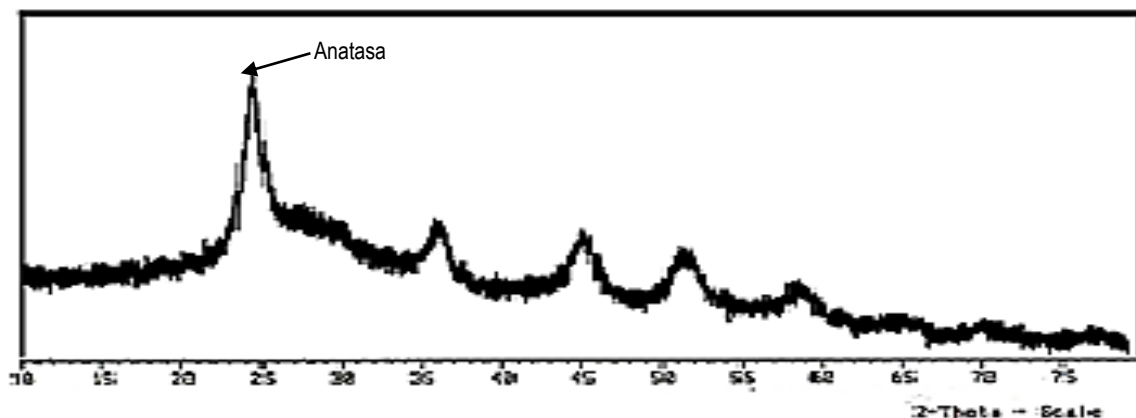
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los polvos sintetizados (sonoquímicamente y sol-gel) se observan los siguientes difractogramas de difracción de rayos X, Figura 4.



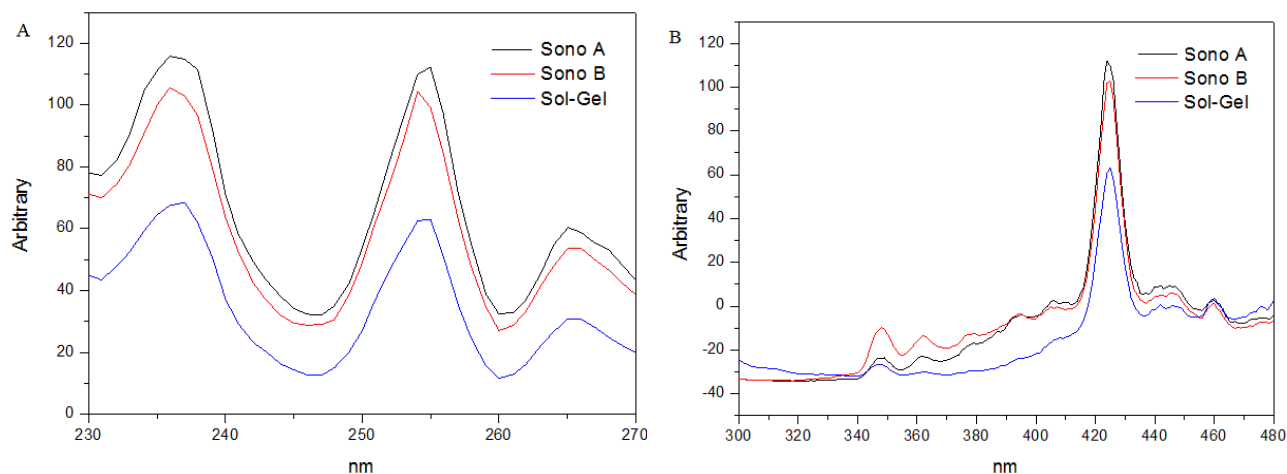
**Figura 4.** Difractogramas de rayos X del TiO<sub>2</sub> (polvos) sintetizado mediante Sonoquímica y Sol-Gel.

En los difractogramas anteriores, el TiO<sub>2</sub> sintetizado sonoquímicamente muestra que la fase cristalina obtenida fue la anatasa, mientras que el TiO<sub>2</sub> obtenido por sol-gel presenta las fases anatasa (principalmente) y rutilo (en menor proporción). A las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> se les realizó la prueba de DRX empleando un difractómetro de haz rasante. El difractograma (Figura 5) muestra un patrón característico para la fase anatasa en una película delgada.



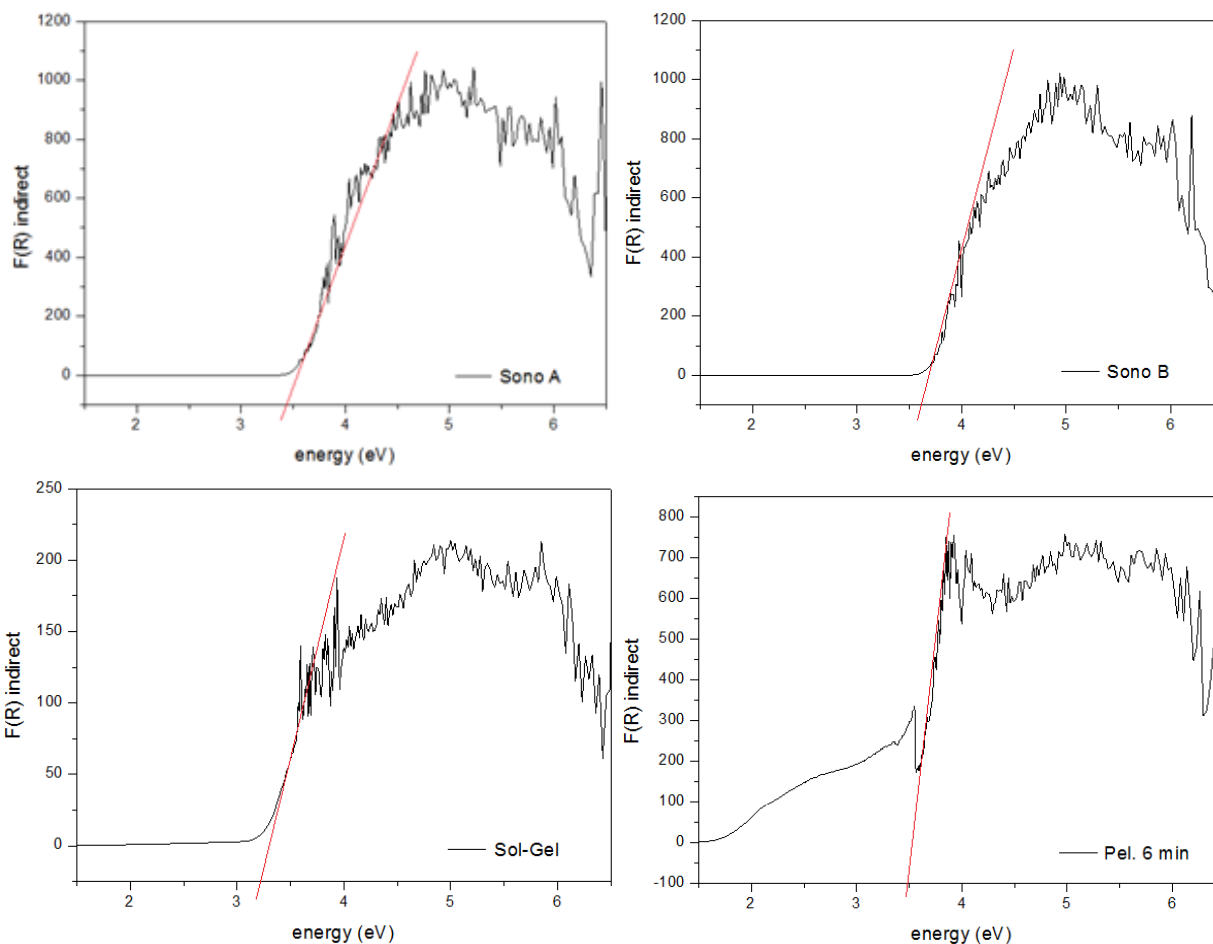
**Figura 5.** Difractograma de rayos X del TiO<sub>2</sub> (película) con un depósito de 6 minutos.

Al TiO<sub>2</sub> sintetizado también se le realizó la prueba de emisión y excitación de fluorescencia para semiconductores. Se observó que el TiO<sub>2</sub> obtenido mediante la síntesis sonoquímica (Sono A) presenta la mayor emisión a los 425 nm y la mayor excitación a los 255 nm, lo cual es característico para este tipo de semiconductores. Más aún, la muestra que presentó la menor intensidad de excitación y de emisión fue la obtenida por la técnica Sol-Gel. El comportamiento que mostraron los diferentes materiales se presenta en la Figura 6.



**Figura 6.** Patrones de fluorescencia para el TiO<sub>2</sub> en A) Excitación y B) Emisión.

El TiO<sub>2</sub> sintetizado fue analizado mediante espectroscopia UV-Vis (reflectancia). Mediante la transformada de Kubelka-Munk se obtienen los valores de la banda prohibida ( $E_g$ ) característica de estos semiconductores. La Figura 7 muestra los espectros UV-Vis de los materiales sintetizados (polvos y película delgada).



**Figura 7.** Análisis de Kubelka-Munk de la película y polvos de  $\text{TiO}_2$  para la transición indirecta. La intersección de la línea roja con el eje de energía es el valor de la brecha de energía prohibida.

Los resultados obtenidos para la brecha de energía prohibida a través de la transformada de Kubelka-Munk se muestran en la Tabla 1. Los materiales sintetizados están considerados como semiconductores debido a que sus valores de energía de banda prohibida son menores a 4 eV. La energía de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  anatasa es de 3.2 eV (reportado en la literatura), por lo cual, mediante los métodos de síntesis empleados se obtienen materiales con  $E_g$  cercanos al valor que se ha reportado en trabajos anteriores (González et al., 2011).

Tabla 1. Valor de la Energía de la Banda Prohibida del TiO<sub>2</sub> para la transición directa e indirecta.

Método	T. Directa (eV)	T. Indirecta (eV)
Sono A	3.44	3.41
Sono B	3.51	3.53
Sol-Gel	3.55	3.20
Pel. 6 min	3.73	3.56

Para la prueba de FTIR se demostró que los materiales presentan un patrón correspondiente a las estructuras de compuestos con titanio. La mayoría de las bandas en los espectros FTIR son semejantes, independientemente del método de síntesis utilizado; es decir, se localizan en la misma posición pero la intensidad es ligeramente distinta. Los polvos obtenidos por sonoquímica se acercan más al pico característico de la estructura anatasa, en cambio, el espectro del TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel presenta un ligero desplazamiento hacia la derecha del espectro debido a la presencia de TiO<sub>2</sub> en fase rutilo.

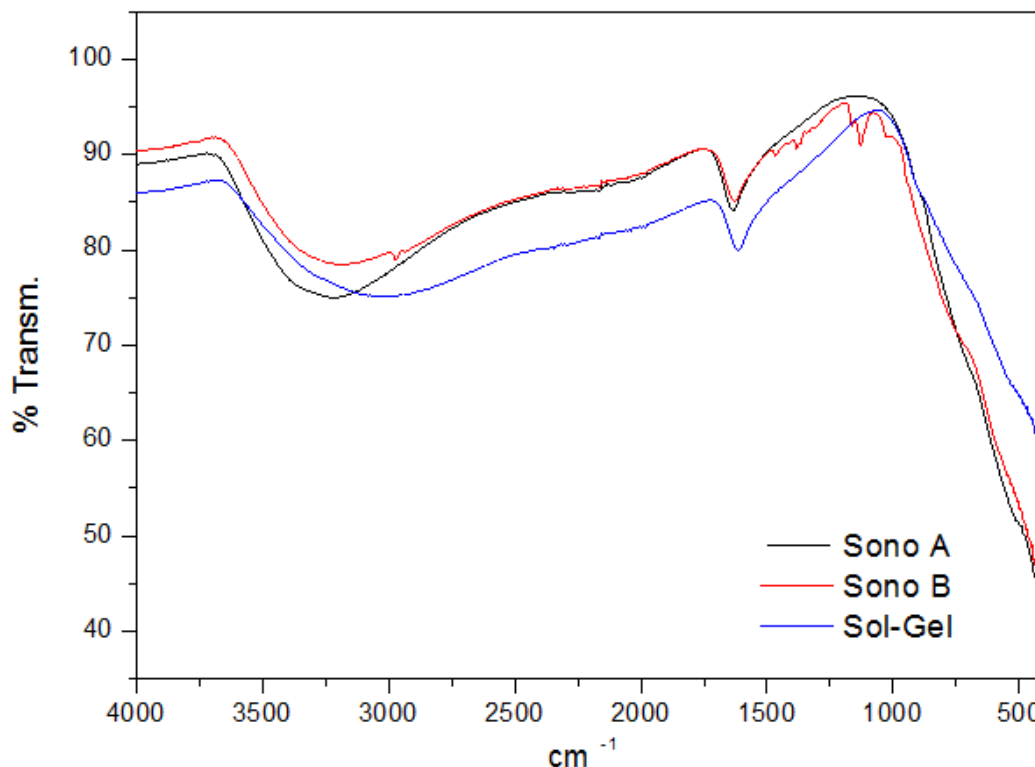


Figura 8. Espectros de FTIR de los polvos sintetizados de TiO<sub>2</sub>.

Los materiales sintetizados por el método sonoquímico presentan propiedades del TiO<sub>2</sub> anatasa, mejores que los que arroja el método Sol-Gel. Adicionalmente, las muestras Sono a y Sono B se obtuvieron en un tiempo menor que la muestra Sol-Gel, además de que el método sonoquímico no es costoso para la síntesis de polvos de TiO<sub>2</sub>.



## CONCLUSIONES

La síntesis por sonoquímica no requiere de tiempos largos ni de condiciones drásticas de síntesis, por lo que constituye un método idóneo para la producción de materiales con propiedades físicas y químicas inusuales. Estas características las proporciona la implosión de las burbujas en el líquido. A este proceso se denomina como cavitación acústica. En el caso del método de síntesis sol-gel se tiene una técnica sencilla, pues no se requiere un equipo sofisticado ni condiciones especiales, comparado con el método de sonoquímica. Sin embargo, el método sol-gel tiene tiempos de secado superiores, ya que se requirió un tiempo de 48 horas para obtener el material.

En el caso del método de rocío pirolítico se requiere de un equipo especializado para llevar a cabo la deposición del material en el sustrato bajo ciertas condiciones y parámetros, pero el método es relativamente sencillo para obtener películas delgadas. El método de síntesis de TiO<sub>2</sub> mediante rocío pirolítico asegura que se obtendrán depósitos de TiO<sub>2</sub> en la fase deseada.

Las pruebas realizadas a los polvos y a la película delgada muestran que se obtuvo la fase anatasa mediante las técnicas Sonoquímica y Rocío Pirolítico, mientras que el método Sol-Gel produce polvos que son una mezcla de las fases anatasa (predominantemente) y rutilo, por lo cual presenta una brecha de energía prohibida para transición indirecta de 3.2 eV, menor que la E<sub>g</sub> para el TiO<sub>2</sub> anatasa obtenido mediante Sonoquímica y Rocío Pirolítico. El método de síntesis determina las fases presentes del TiO<sub>2</sub>, así como la forma física (película delgada o polvos).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán y al Dr. Marcos May Lozano de la UAM – Azcapotzalco por el apoyo brindado para desarrollo de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Cargnello Matteo, Gordon Thomas R., Murray Christopher B., (2014), Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals, *Chemical Reviews*, 114, 9319–9345.
- Cheng-Ling L., Hsing-Lu Huang, Jung-Hsiung Shena, Kuang-Kuo Wang, Dershin Gana, (2015), The formation of anatase TiO<sub>2</sub> from TiO nanocrystals in sol-gel process, *Ceramics International* 41 5041–5048.
- Gredanken Aharon, (2004), Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 11, 47-55.
- González R. L., Hernández P. I., Robles H. F.C., (2011), Effect of coarsening of sonochemical synthesized anatase on BET surface characteristics, *Chemical Engineering Science* 66, 721–728.
- INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España), (2010), Fichas Internacionales de Seguridad Química – Óxido de Titanio.
- Mann S., Burkett S. L., Davis S. A., Fowler C. E., Mendelson N. H., Sims S. D., Walsh D., Whilton N. T., (1997), Sol-Gel Synthesis of Organized Matter, *Chem. Mater.*, 9, 2300-2310.
- Muruganandham M., Swaminathan M. (2006), TiO<sub>2</sub>-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* B135, 78–86.
- Ying-Chien C., Chih-Yu C., (2009), Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Environmental Chemical Letter*, Vol. 7, 347-352.