

Efectos del tiempo de peptización en la síntesis sol-gel de nanohilos de TiO₂, su caracterización óptica, electrónica y microestructural

Vilca Tirado^a vilca_tc@yahoo.es, Alcides López^{a,b} alopez@ipen.gob.pe,
Juan Rodríguez^{a,b} jrodriguez@ipen.gob.pe

^a Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

^b Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

Resumen

Se han sintetizado nanopartículas de TiO₂ en forma de hilos a partir de Isopropóxido de titanio por sol-gel usando HClO₄ como catalizador y temperatura de hidrólisis de 75 °C. Con el tiempo los nanohilos obtenidos tuvieron de 5 a 40 nm de diámetro y de 80 a 1000 nm de longitud. La espectrofotometría (UV-Vis) muestra un máximo de absorbancia común a 300 nm disminuyendo a mayores longitudes de onda y con el incremento del tiempo, el ancho de banda de energía prohibida está entre 3.20 y 3.42 eV mayor a los valores usuales debido al confinamiento cuántico con tendencia a disminuir con el tiempo. El análisis morfológico obtenido por microscopía electrónica de transmisión muestra de forma notable que la mayor velocidad de cambio de crecimiento se produce alrededor de las 15 horas de peptización. El análisis por FTIR muestra que al cabo de 6 horas de peptización ocurre un desplazamiento de la banda centrada a 970 cm⁻¹ hacia menores frecuencias, resultado originado por la aparición del sub-óxido Ti₉O₁₇. El análisis cristalográfico por difracción de rayos-X y de electrones presentan la anatasa y mezcla anatasa-rutilo dependiendo del tiempo.

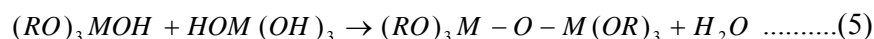
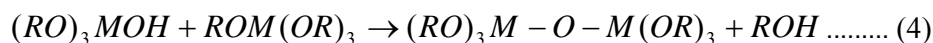
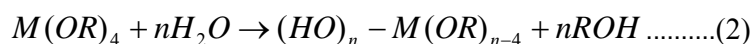
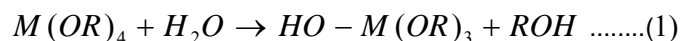
Palabras clave: Nanoestructuras, Nanohilos, Sol-gel, TiO₂, Mic. Electrónica de transmisión.

1 Introducción

En años recientes, las estructuras nanocristalinas de dióxido de titanio han sido estudiadas como fotocatalizadores [1], celdas fotovoltaicas [2], sensores de gas [3]. Dispositivos electrocrómicos [4,5], superficies antibacterianas, superficies con auto limpieza, etc. En estas, se ha visto que sus propiedades opto electrónicas y foto catalíticas dependen fuertemente de la fase cristalina, del tamaño y forma del grano principalmente [6]. Existen diferentes formas de preparación, crecimiento espontáneo, evaporación (o disolución)-condensación crecimiento en fases vapor-liquido-sólido, crecimiento en solución-liquido-sólido, recristalización inducida por esfuerzos, síntesis basados en moldes, electro deposición, deposición electroforética, etc.

De ellas el proceso sol-gel es uno de los más versátiles y accesibles, el proceso sol-gel, llamado también síntesis de química húmeda, que consiste básicamente en la formación de redes tridimensionales inorgánicas por medio de reacciones químicas en la solución y a bajas temperaturas [7,8]. A este nivel las interacciones son dominadas por fuerzas electrostáticas [9], produciendo además reacciones de hidrólisis y condensación simultáneamente, en el paso inicial de la hidrólisis, un grupo alkóxido (OR) es substituido por un grupo hidroxilo (OH) a través de la substitución nucleofílica de la reacción con agua (reacción 1). El grupo oxidrilo en el centro del metal es aún más reactivo que el alkóxido y puede originar una amplia gama de productos como:

a) Alkóxido metálico y una molécula de



b) Metales compuestos que pueden sufrir hidrólisis hasta que substituyen a todos los grupos alcoxidos por hidroxilos (reacciones 2 y 3).

c) Los grupos hidroxilo pueden experimentar una reacción de condensación con los grupos alcoxido de un segundo alcoxido metálico (reacción 4) y producir un enlace M-O-M y una molécula del alcohol (ROH).

d). Finalmente, los grupos hidroxilo pueden experimentar una reacción de condensación con otro grupo hidroxilo para producir un enlace M-O-M y una molécula de agua (reacción 5).

La condensación forma “clusters” de óxidos metálicos e hidróxidos a menudo unidos con grupos orgánicos originados por una hidrólisis incompleta. El tamaño y la forma de la partícula pueden ser variados cambiando los catalizadores y el tiempo de envejecimiento [10].

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO₂ en forma de hilos a partir de Isopropoxido de titanio por sol-gel usando HClO₄ como catalizador.

2 Técnicas experimentales

2.1 Medidas Físicoquímicas

El proceso de centrifugado se llevó a cabo con un equipo IEC Clinical, a 750 rev/s por una hora. El pH de los coloides fueron medidos usando un equipo Sartorius profesional Meter PP-20. La transmitancia óptica de las soluciones coloidales se midió usando un espectrómetro UV-visible en el rango de 400 a 800 nm. La Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se midió usando un espectrofotómetro FTIR-8300 Shimadzu, las muestras fueron analizadas entre 500 y 4000 cm⁻¹ usando reflectancia difusa. La caracterización morfológica y microestructural se llevó a cabo por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) haciendo uso de un microscopio electrónico de barrido transmisión Philips STEM-400 en los modos de imagen y difracción de electrones operando a 80 kV y una longitud de cámara de 908 mm. La difracción de rayos-X (DRX) se hizo usando un difractómetro Rigaku modelo Miniflex

con radiación K_α del Cu a 30kV/15mA con un barrido (2θ) de 20 a 60° y pasos de 0.04°.

2.2 Preparación de la solución coloidal

La solución coloidal se preparó a partir de HClO₄ con concentración de 0.25 mol/L, luego se agregó por goteo 25 ml de Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (TIP) durante 1 hora con agitación simultánea. Al momento de mezclar el precursor presenta una pequeña dispersión en el rango visible, pero a medida que aumenta el tiempo de peptización se observa un color azulado.

Las concentraciones molares de [H₂O]/[TIP] y [HClO₄]/[TIP] fueron 97.5 M y 0.59 M respectivamente, la hidrólisis en baño de agua fría fue a 25 °C por 2 h. La toma de muestras se inicia cuando la temperatura de la solución coloidal llega a 75 °C (en casi 1 hora); cuando se usa el HClO₄ como catalizador no se ve el color blanco observado al usarse ácido nítrico; lo que indica que la peptización se inicia inmediatamente, se separaron muestras a 0, 1, 3, 6, 20, 30 y 54 horas, los parámetros de cada muestra se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de las soluciones coloidales con [TIP]: 0.48 mol/l y pH inicial = 0.60.

Muestra Serie A	pH de peptización	Temp (°C)	T (h)
A1	0.55	75	0
A2	0.65	75	1
A3	0.45	75	3
A4	0.30	75	6
A5	0.29	75	20
A6	0.29	75	30
A7	0.27	75	54

Todas las soluciones coloidales permanecen estables durante varias semanas.

3 Resultados y discusión

3.1 Espectroscopía UV-Visible

Para medir el espectro UV-visible se procedió a centrifugar las soluciones coloidales a 750 rev/min, esta muestra fue diluida en agua destilada y colocada en una celda de cuarzo de un centímetro de espesor para su análisis, como muestra de referencia se usó agua destilada, el pH después de la dilución fue ~6. Para medir la concentración se procedió a establecer una curva de

calibración y las concentraciones resultantes fueron de aproximadamente 200 ppm para todos los casos, los espectros de cada muestra se muestran superpuestos en la figura 1, como se puede observar, para diferentes tiempos de peptización los espectros no muestran mayor diferencia con respecto a la banda de máxima absorbancia (300-305 nm).

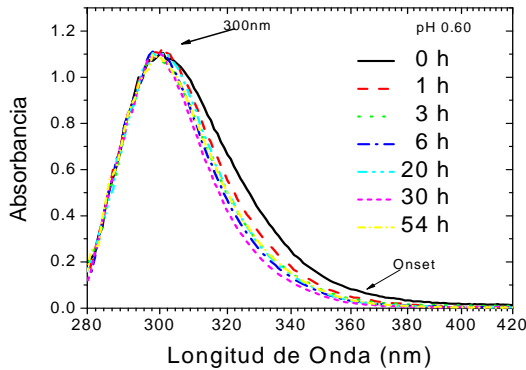


Figura 1. Espectro UV-Visible para las diferentes soluciones coloidales con pH inicial de 0.60 y peptizadas a diferentes tiempos.

3.2 Espectrofotometría Infrarroja Por Transformada De Fourier (FTIR)

Las soluciones coloidales a diferentes concentraciones y a diferentes tiempos fueron depositadas sobre un sustrato conductor de oxido de estaño dopado con fluor formándose una película de color blanco, estas fueron deshidratadas a 65 °C por 1 hora en atmósfera de aire. En la figura 2 podemos apreciar que la banda comprendida entre 770 y 1130 cm^{-1} son características de la formación de los enlaces O-Ti-O [11], también se observa un pico débil a 1510 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O tipo stretching presente en los grupos orgánicos del alcoxido de titanio (-OC₃H₇). El pico a 1650 cm^{-1} es característicos de los enlaces O-H de las moléculas de agua adsorbidas, en el rango de 1850 a 3600 cm^{-1} se hace difícil de discernir los picos, sin embargo se identifica el doble enlace O=C=O tipo Stretching del C₂O presentes en la atmósfera.

Se observa una marcada diferencia con respecto a la banda de O-Ti-O, la muestra que

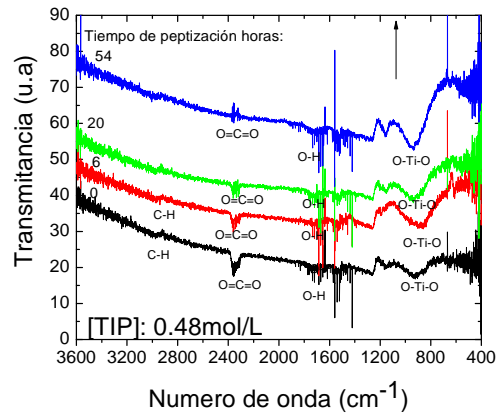


Figura 2. Espectros FTIR del TiO₂ a 1, 6, 20 y 54 horas de peptización depositados sobre sustrato conductor y deshidratados a 65° para una concentración de 0.48 mol/L.

tiene mayor tiempo de peptización revela una banda mas pronunciada con respecto a la de menor tiempo; para 6 horas se aprecia un desplazamiento del pico del enlace O-Ti-O a menores frecuencias (alrededor de 940 cm^{-1}).

3.3 Cálculo del ancho de Banda Prohibida (Band-Gap)

Para hallar el ancho de banda de energía prohibida se procedió a hallar la concentración de las diversas muestras obteniéndose valores de 200 ppm. Usando la ecuación para el coeficiente de absorción de acuerdo a la Teoría de Mie [12] se tiene:

$$\alpha = \frac{2.303 \rho x 1000 A}{l c M} \dots \dots \dots (6)$$

- Donde ρ : Es la densidad; 3.9 g/cm^3
- A : Representa la absorbancia óptica.
- l : Longitud de la celda = 1cm;
- c : Concentración (M).
- Peso molecular = 79.9 g/mol

Para calcular el ancho de banda de la energía prohibida, con el modelo de transiciones indirectas [13], se usa la ecuación:

$$ahv = A(hv - E_g)^2 \dots \dots (7)$$

Donde A es una constante dependiente del material. h : Constante de Planck y v: Frecuencia. La variación de $(ahv)^2$ con respecto a la energía (hv) se puede apreciar en la figura 3.

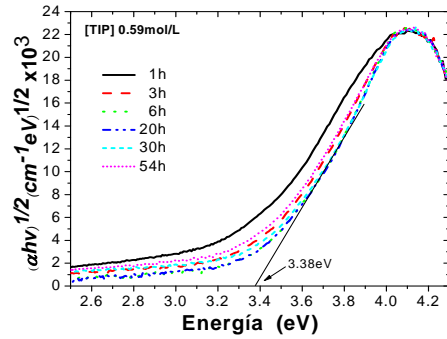


Figura 3. Variación de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a la energía $(h\nu)$ para diferentes tiempos de peptización.

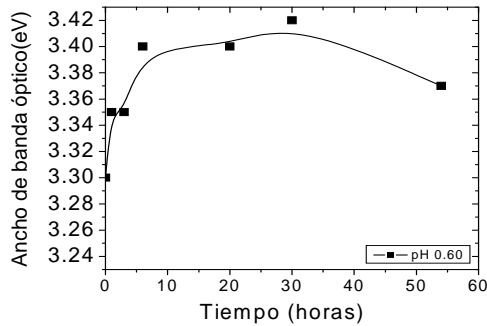


Figura 4. Variación de la energía de la banda prohibida para partículas con diferentes tiempos de peptización y pH inicial 0.6.

En la figura 4 apreciamos los cambios que experimentan las energías de la banda prohibida al evolucionar con el tiempo de peptización, se observa que todas las muestras tienen un aumento significativo del ancho de la energía de la banda prohibida, podría ser debido al confinamiento cuántico de las nanopartículas de TiO_2 ,

adicionalmente la modificación estructural durante el envejecimiento, podría ser la causante de la variación del ancho de banda óptico

Tabla 2. Ancho de banda de la energía prohibida para las diferentes muestras $\text{pH}_{\text{inic}} 0.60$

Muestra Serie 1	E_g (eV)	Tiempo (horas)
A1	3.30	0
A2	3.35	1
A3	3.35	3
A4	3.40	6
A5	3.40	20
A6	3.42	30
A7	3.37	54

3.4 Caracterización morfológica y microestructural

3.4.1 Preparación de la muestra para la caracterización

Para la caracterización por Microscopía Electrónica de transmisión (TEM), se diluye una gota del precipitado en 20 ml de agua destilada, y una gota de esta solución es depositada sobre una membrana de parlodion sujeta a una rejilla de cobre, dejándose evaporar a temperatura ambiente por varias horas.

Para la caracterización por Difracción de Rayos-X (XRD), la solución transparente se separa usando una pipeta y el precipitado es depositado sobre un sustrato de vidrio para luego dejarse secar a temperatura ambiente.

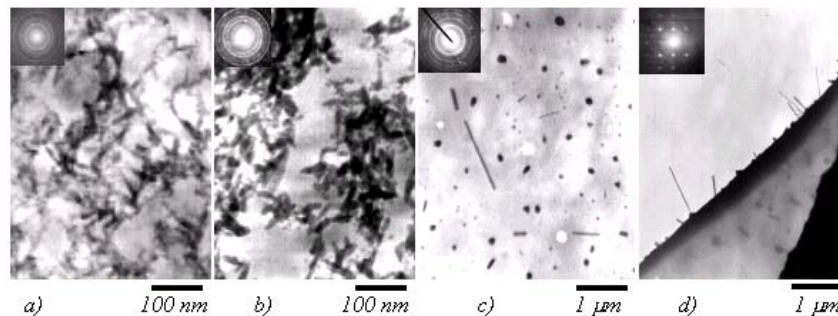


Figura 5. Micrografías MET que muestran la morfología del TiO_2 con su respectivo patrón de difracción de electrones obtenidos. a) 2; b) 6; c) 20 y d) 30 horas de peptización respectivamente.

Para hallar el porcentaje de fases hacemos uso de la ecuación:

$$X_A = [1 + 1.26(I_R/I_A)]^{-1} \dots\dots(8)$$

Donde I_A e I_R representan la intensidad de los picos para la anatasa y rutilo respectivamente.

X_A representa la fracción de anatasa.

Para hallar el tamaño de grano se usó la fórmula de Scherrer:

$$L = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \dots\dots\dots(9)$$

con $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

La figura 6 presenta los patrones de difracción de rayos-X de las muestras con 0, 6 y 20 horas de peptización: Como se observa a 0 horas la muestra se nota bastante amorfa y solo aparecen escasos indicios de la fase anatasa, con un cuasi pico de difracción a 25° , después de 6 horas se aprecian picos correspondiente a la fase anatasa con un tamaño de grano de 20 nm y un pico alrededor de 24° correspondiente al subóxido Ti_8O_{17} con índices (007).

Tabla 3. Datos experimentales de las distancias interplanares obtenidas por Dif. de Electrones comparadas con las distancias de la International Centre for Diffraction Data JCPDS-1997.

2 horas		6 horas	
d (Å)	Fases	d (Å)	Fases
3.79	Ti_7O_{13}	3.18	R
2.90	B	2.91	B
2.56	R	2.52	R
1.98	R	2.16	R
1.73	A, B	1.99	B
20 horas		30 horas	
d (Å)	Fases	d (Å)	Fases
4.30	Ti_6O_{11}	3.51	A
2.93	B	2.37	A, B
2.57	R	1.92	A
2.34	A	1.47	A
2.07	R	1.38	A B

A. Anatasa, R: Rutilo, B: Broquita

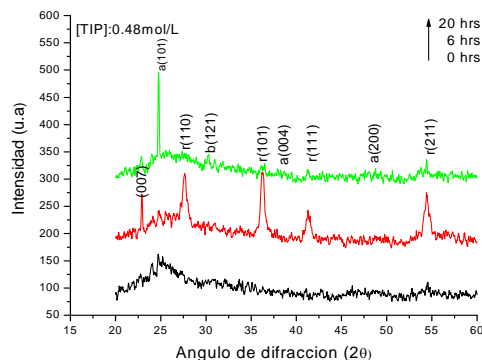


Figura 6. Serie de patrones de difracción de Rayos-X de las muestras sometidas a diferentes tiempos de peptización.

3.4.2 Efecto de la concentración y la temperatura de hidrólisis

Después de 20 horas la fase predominante es el rutilo con 70 % aproximadamente con un tamaño de grano de 10 nm, aparece con un ángulo 2θ de 27.3° y con índices de Miller (110) también está presente un pico de difracción a 24° con índices (007) correspondiente al subóxido Ti_9O_{17} .

Como se puede observar, el tiempo de peptización tiene un efecto importante sobre la morfología de las partículas, también sobre las fases cristalinas y el ancho de la banda de energía prohibida. A menudo, para lograr un crecimiento anisotrópico de las partículas se recurren a solventes orgánicos (llamados surfactantes) tales como acetilacetona (acac), ácido oleico y otros, pero también se puede controlar la forma de estas con el tiempo y el tipo de anión usado; al parecer este no solamente tiene el efecto de ser un catalizador sino además ejercer influencia sobre el crecimiento producido por la adsorción sobre las partículas en general, muchos parámetros tales como temperatura, tiempo, crecimiento cinético vs termodinámico y un selectivo proceso de adhesión de moléculas (surfactantes) se usan para lograr un crecimiento anisotrópico de los nanocristales [14,15], como se puede observar en las imágenes por TEM en la figura 5. Las nanopartículas adquieren longitudes pronunciadas con respecto a su ancho a medida que evolucionan con el tiempo de peptización, se observa que a 2 horas, estas tienen formas alargadas de 5 nm de diámetro y 80 nm de longitud, el patrón de

difracción muestra distancias interplanares correspondientes a la anatasa, pero después de 6 horas no se observa un aumento longitudinal ni diametral, las distancias interplanares de estas corresponden a la fase anatasa y broquita; después de 20 horas, además de nanohilos de tamaños variados (con longitudes promedio de 800 nm y diámetro de 40 nm) algunos de estos no son muy perceptibles aquí y aparecen otras formas geométricas (triangulares, obalados) pero predominando las estructuras unidimensionales y rectas, pero después de 30 horas se observan nanohilos de 40 nm de diámetro y 800 nm de longitud en promedio idénticas a los obtenidos a 20 horas, las distancias interplanares halladas corresponden a la fase anatasa. La figura 7 no muestra como la relación longitud/diámetro de los nanohilos van en aumento a medida que transcurre el tiempo, la velocidad de cambio de hace mayor alrededor de las 15 horas y a partir de las 20 horas dicha relación tiende a estabilizarse.

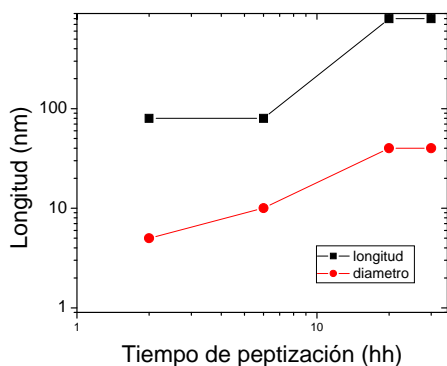


Figura 7. Evolución de la relación longitud/diámetro de los nanohilos en función del tiempo de peptización.

Tabla 4. Tamaño de grano, partículas, fases cristalinas y porcentajes tomadas por TEM y XRD en función del incremento del tiempo.

Tiem (h)	Diám	Diám	Fases	Anatasa
	(nm)	Partic. (nm)	XRD y	(%)
	XRD	TEM	TEM	XRD
0	10	-	Rutilo suboxido	30%
2	-	5	Anatasa	-
6	20	10	Anatasa	100%
20	25	30	Anatasa	100%
30	-	35	Anatasa	-

4 Conclusiones

El tiempo de peptización tiene un efecto importante sobre las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, ya que al incrementarse, la absorvancia óptica se reduce, probablemente debido al crecimiento de las partículas que causan mayor dispersión. Por FTIR se observa una marcada diferencia con respecto a la banda del enlace O-Ti-O, la muestra que tiene mayor tiempo de peptización revela una banda más pronunciada con respecto a la de menor tiempo; para 6 horas se aprecia un desplazamiento del pico del enlace O-Ti-O a menores frecuencias (alrededor de 940 cm^{-1}) este cambio podría estar influenciado por la presencia del sub-óxido Ti_9O_{17} que se observa con la DRX. En el análisis por DRX se observan cambios tanto en la cristalinidad, el cambio de fases y el tamaño de los granos en concordancia con la caracterización por difracción de electrones como morfológico de resolución nanométrica.

Las propiedades electrónicas observadas en la variación de la energía del ancho de banda óptica están de acuerdo a lo esperado, los valores altos de estas energías, comparados con los valores reportados en la literatura científica se deben en gran parte al confinamiento cuántico producido por los tamaños nanométricos de los granos, esta variación mostrada en la figura 4, señala además un valor menor de dicha energía en una fase temprana de peptización, lo cual

puede deberse tanto a la amorficidad del material como a las fases de los sub-óxidos del TiO₂, entre 6 y 20 horas muestra una energía máxima y estable, para luego ir decayendo lentamente, hecho que puede explicarse por el crecimiento del grano, esta tendencia es la esperada porque al crecer el grano el material tiende a comportarse como partícula grande donde la energía es menor.

La evolución morfológica es notable, observándose que la mayor velocidad de cambio se produce alrededor de las 15 horas (figura 7). Este resultado tiene relevancia porque se han logrado sintetizar nanohilos de TiO₂ a diferentes fases y a bajas temperaturas, usualmente no reportadas en la literatura científica.

5 Agradecimientos

Al Dr. Julio Santiago, a la Lic. Kety León, a los Ings. Mario Mendoza y Javier Gago del IPEN, al Mg. Hugo Alarcón, a los Licenciados Germán Cómima y Clemente Luyo de la Fac. de Ciencias de la UNI, al Lic. Jim Flores de la Fac. de Ciencias de la UNMSM.

6 Referencias

[1] Christensen PA, Curtis TP, Egerton TA, Kosa SAM, Tinlin JR. *Appl. Catal. B.* 2003; 41: 371.
 [2] O'Regan B, Gratzel M. *Nature.* 1991; 353: 737.

[3] Gouma Pi, Mills MJ, Sandhage KH. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000; 83: 1007.
 [4] Bach U, Corr D, Lupo D, Pichot F, Ryan M. *Adv. Mater.* 2002; 14: 845.
 [5] Muhammed N. Tahir, Patrick Theato, Patrick Oberle, Gannadij Melnyk, SimonFaiss, Ute Kolb, et.al. *Langmuir.* 2006; 22(12): 5209-5212.
 [6] B. Fei, Zhaoxiang, Jhon H Xin, IEE Zhang and Geoffrey Paang. *Nanotechnology.* 2006; 17: 1927-1931.
 [7] Graham TJ. *Chem. Soc.* 1864; 17: 318.
 [8] Roy R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969; 52: 344.
 [9] Brinker J, Scherer GW. *The physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-Gel Science.* New York: Academic Press; 1990. Chap. 1.
 [10] Brinker CJ, Sherrer GW. *To sol-gel Science: the physics and Chemistry of sol-gel processing.* San Diego: Academic Press; 1990. Chap. 3.
 [11] Shanon RD, Pask JA. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986; 48: 391.
 [12] Cassagneau T, Fendler JH, Mallouk TE. *Langmuir.* 2000; 16: 241-246.
 [13] Kormann C, Bahnemann DW, Hoffman MR. *J. Phys. Chem.* 1988; 92: 5196.
 [14] Sang-Min Lee, Sung-Nam Chao, Cheon J. *Adv. Mater.* 2003; 15(5).
 [15] Joo J, Soon Gu Kwon, Taekyung Yu, Cho M, Lee J, Yoon J, Hyeon T. *J. Phys. Chem. B.* 2005; 109: 15297-15302.