



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Síntesis y caracterización de óxidos de titanio dopados con praseodimio.

Martínez M. José Ignacio, Cruz R. Karina, García A. Ricardo, Melo B. José Aarón,
Páramo G. Ulises, Ramos G. Claudia Esmeralda

Resumen.

El presente trabajo muestra la síntesis de dióxido de titanio dopado con praseodimio mediante la técnica sol-gel. El dopaje con praseodimio se realizó con 3 porcentajes molares siendo 0.1, 0.5 y 1 % mol de praseodimio en relación al contenido de Titanio. Estos materiales se calcinaron a 500°C durante 6 h. Los cuatro materiales fueron caracterizados por análisis térmicos, espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y reflectancia difusa. Los resultados muestran que se obtiene la fase anatasa del dióxido de titanio. Los espectros de infrarrojo muestran la presencia de interacciones Ti-O-Ti en el rango de 380 a 520 cm^{-1} y la reflectancia difusa muestra que el material con 1% mol de praseodimio posee la energía de banda prohibida alrededor de 400 nm respecto con los materiales modificados a otras concentraciones de praseodimio.

Palabras clave: dióxido de titanio, praseodimio, reflectancia difusa.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

I. Introducción.

Desde la primera mitad del siglo XX se han realizado estudios acerca de actividad fotocatalítica que tienen algunos materiales sólidos, por ejemplo utilizando TiO_2 se observó que la absorción de luz UV produce especies activas con características oxido-reductoras que causan el fotoblanqueo de colorantes [1]. Unos años después, en 1956 se realizaron pruebas de fotoactividad con disolventes orgánicos tales alcoholes e hidrocarburos haciendo uso de luz UV con un lámpara de Hg, se observó la autooxidación simultáneamente con la formación de agua oxigenada en condiciones normales [2].

Dióxido de titanio nanocrystalino dopado con nitrato de praseodimio [$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$] se ha evaluado en descomposición fotocatalítica de rodamina-B y 4-clorofenol empleando luz visible, en este trabajo se discute que la dispersión del praseodimio en la superficie del dióxido de titanio causó la absorción de luz a 444, 469 482 y 590 nm que se atribuyó a las transiciones de los orbitales 4f del praseodimio que conducen la absorción de luz a longitudes de onda mayores de 400 nm, la modificación en la energía de banda prohibida del semiconductor indujo la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente activos en la región visible [3]. Por otra parte se ha reportado que la modificación del TiO_2 con metales de la serie de los lantánidos mejora la actividad fotocatalítica del material mostrando absorción en la región visible y con ello la posibilidad de aplicación de luz solar para efectuar reacciones fotocatalíticas..



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

En el presente trabajo se reporta la preparación del TiO_2 con diferentes concentraciones de praseodimio con el fin de evaluar su respuesta sobre la energía de banda prohibida y su estructura.

II. Metodología.

Síntesis del óxido de titanio.

La síntesis del óxido de titanio comenzó con la obtención de su precursor, el hidróxido de titanio, cuya preparación fue llevada a cabo por el método sol-gel. Este método consistió en mezclar isopropóxido de titanio con $\frac{3}{4}$ partes de 2-propanol a una relación de alcohol/alcoxido de 9; esta mezcla se realizó con agitación a una temperatura de 65°C durante 1h. Posteriormente se realizó la hidrólisis por goteo lento de una mezcla de la cuarta parte restante de 2-propanol y agua destilada ajustada a una relación molar de agua/alcóxido de 6. El proceso de hidrólisis se complementa en 2 h más de agitación a 65°C . El gel resultante se añejo por 72 horas y se secó a 90°C durante 24 h. Por último el material seco fue calcinado durante 6 h a 500°C , llevándolo a esta temperatura con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Modificación con praseodimio.

La modificación del óxido de titanio con praseodimio se realizó sobre el hidróxido de titanio. Para ello, primeramente se hicieron 3 disoluciones de acetilacetato de praseodimio en 2-propanol en ultrasonido con las cantidades necesarias para introducir 0.1, 0.5 y 1%mol de praseodimio con respecto al contenido de titanio, enseguida se adicionaron 5 gramos de hidróxido de titanio a cada una de las disoluciones preparadas y se agitaron mediante ultrasonido durante 30 minutos. Después de la agitación, estas soluciones se introdujeron a una estufa a 120°C durante 24h para remover el solvente. Por último, estos tres materiales se



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

calcinaron a 500°C durante 6h con una velocidad de calentamiento de 3°C/min en una mufla. En la tabla 1 se despliega la nomenclatura de los materiales preparados de acuerdo al contenido de praseodimio.

Tabla 1. Nomenclatura empleada para identificar las muestras de acuerdo al contenido de praseodimio.

% mol de Praseodimio	Nomenclatura	
	Hidróxidos	Óxidos
0	Ti(OH)4	TiO2
0.1	Ti(OH)4 Pr0.1	TiO2 Pr0.1
0.5	Ti(OH)4 Pr0.5	TiO2 Pr0.5
1	Ti(OH)4 Pr 1	TiO2 Pr 1

III. Resultados.

Análisis térmicos.

En los perfiles de pérdida de peso de la figura 1, se muestran etapas de desalajo de materia correspondientes a los hidróxidos precursores del dióxido de titanio. Entre temperatura ambiente y 150°C se presentan pérdidas de peso en los perfiles de los 4 materiales, atribuida al desprendimiento de humedad fisisorbida y remanentes de solvente que se utilizó en la síntesis. Entre 150°C y 240°C se



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

presenta una pérdida atribuida a la combustión de materia orgánica ocluida en la estructura del hidróxido de titanio.

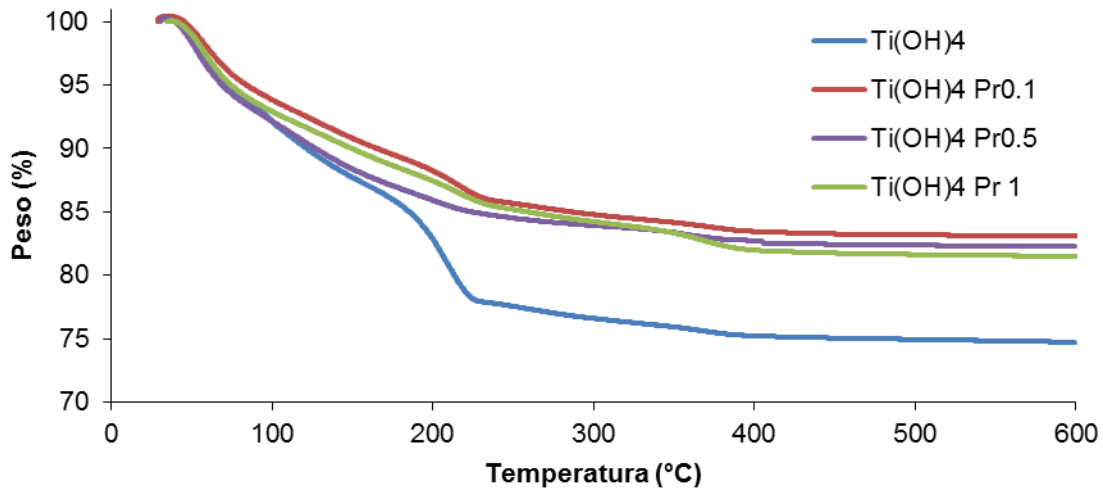


Figura 1. Perfiles TG de los hidróxidos de titanio.

Finalmente, en la figura 2, se observa sobre la curva de la derivada de pérdida de peso una tercera etapa de salida de masa entre 350°C y 420°C atribuida a la deshidroxilación del hidróxido de titanio. En la figura 3 se presentan las curvas DTA de estos materiales, los cuales muestran una señal a 230°C relacionada a la combustión de materia orgánica. A 375°C se observa un pico relacionado a la deshidroxilación del hidróxido de titanio que conduce a la transformación del hidróxido amorfo a óxido de titanio.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

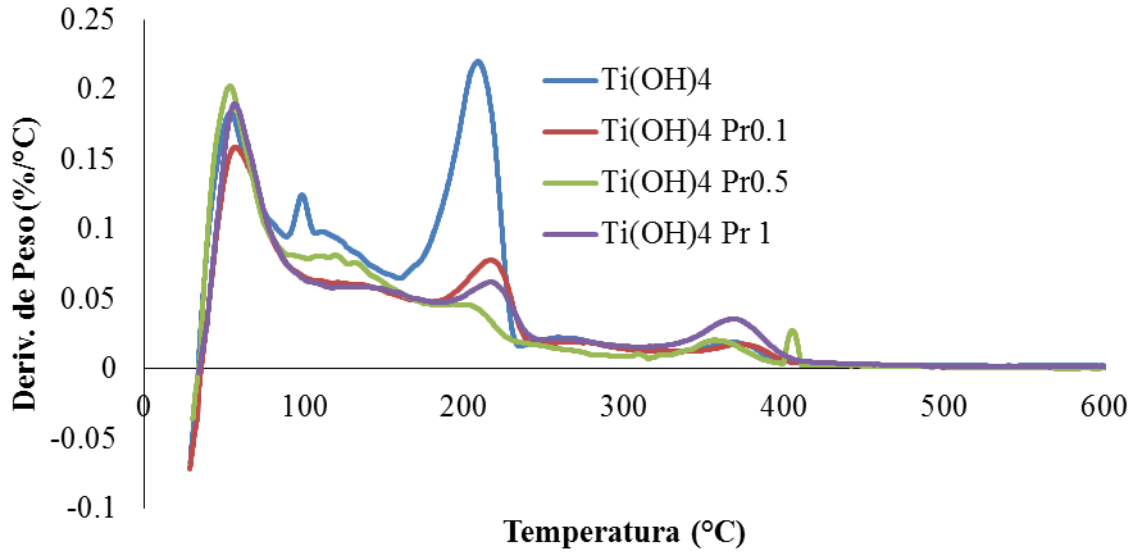
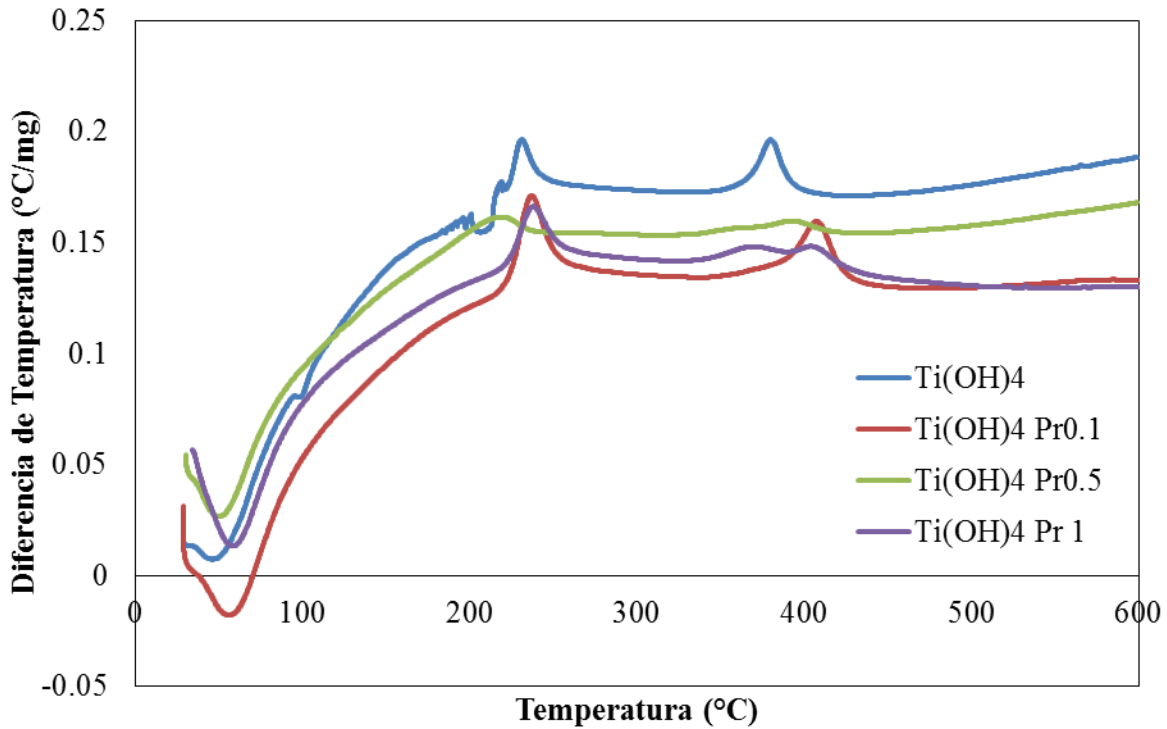


Figura 2. Perfiles DTG de los hidróxidos de titanio.





“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

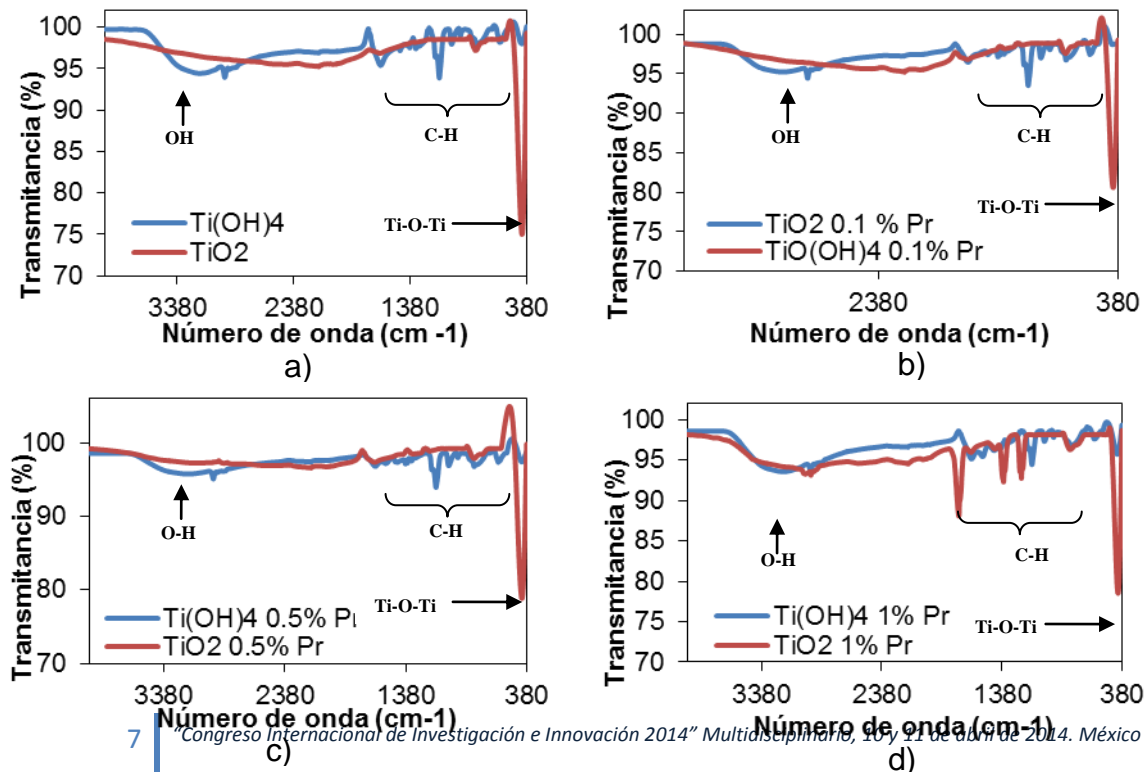
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Figura 3. Perfiles DTA de los hidróxidos de titanio.

Espectros de infrarrojo.

En la figura 4, se presentan los espectros de infrarrojo de los hidróxidos de titanio junto con sus respectivos óxidos. Concentrándose en los espectros de los hidróxidos de titanio, la señal que aparece a los 3200 cm^{-1} es atribuible a un estiramiento O-H y las señales entre 1400 y 600 cm^{-1} son propias de enlaces C-H y C-C, y desaparecen en los espectros de los óxidos de titanio correspondientes a cada hidróxido. La señal y que aparece entre 380 y 520 cm^{-1} que es atribuida a enlaces Ti-O-Ti y permanece después del tratamiento térmico de calcinación. Esto indica que el tratamiento térmico de calcinación empleado en esta síntesis de óxidos de titanio tanto puro y modificados con diferentes concentraciones de Pr, es el adecuado y muy efectivo [4].





“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Figura 4. Espectros de infrarrojo de: a) Hidróxido y óxido de titanio, b) Hidróxido y óxido de titanio con 0.1% mol de Pr, c) Hidróxido y óxido de titanio con 0.5% mol de Pr, d) Hidróxido y óxido de titanio con 0.1% mol de Pr.

Difracción de rayos X.

Los materiales se analizaron mediante difracción de rayos X obteniéndose los difractogramas de la figura 6, la estructura anatasa está presente en todos los materiales y se identifica por sus picos de difracción a 25.2°, 37.7°, 48°, 53.8°, 55° y 62.6° en la escala 2θ [5].

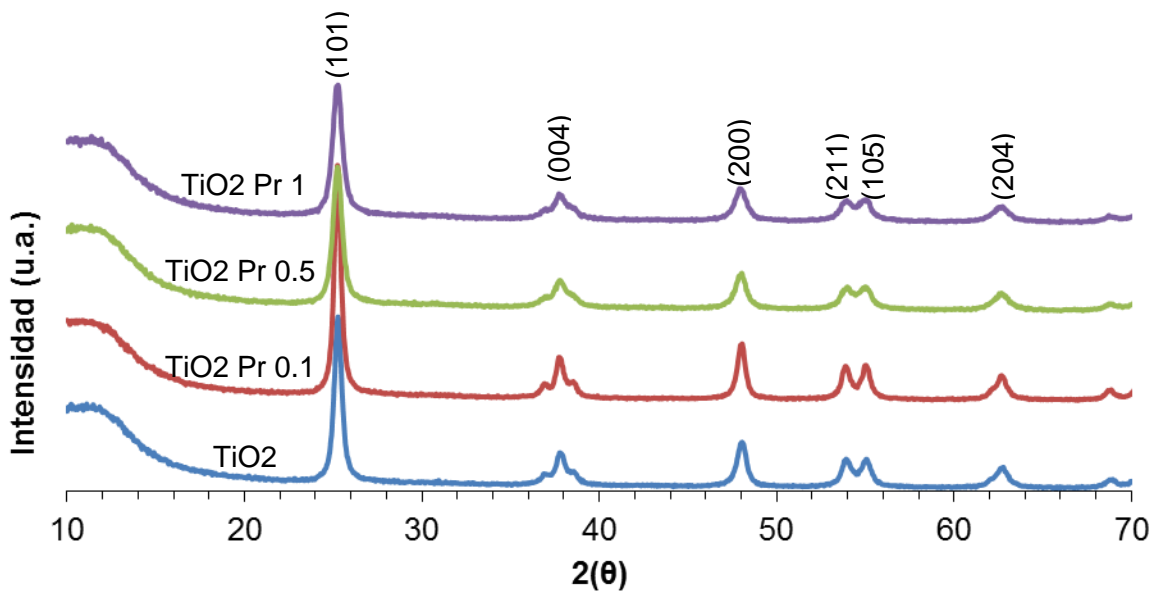


Figura 6. Difractogramas del óxido de titanio y de los óxidos de titanio modificados con praseodimio.

Reflectancia difusa.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

A partir de los espectros de reflectancia difusa de la figura 7, se obtuvieron los valores de energía de banda prohibida de cada uno de los materiales. Los materiales con las las tres cargas de Pr muestran adsorción de luz alrededor de 400 400-405 nm lo que indican la factibilidad de aplicación de luz visible para su activación. El TiO_2 de la marca Degussa P25 absorbe la radiación alrededor de 380 nm por la cual se requiere luz UV para su activación y aplicación fotocatalítica, el corrimiento en la energía de activación observada con los materiales con preseodimio indican que el metal es el responsable de este corrimiento.

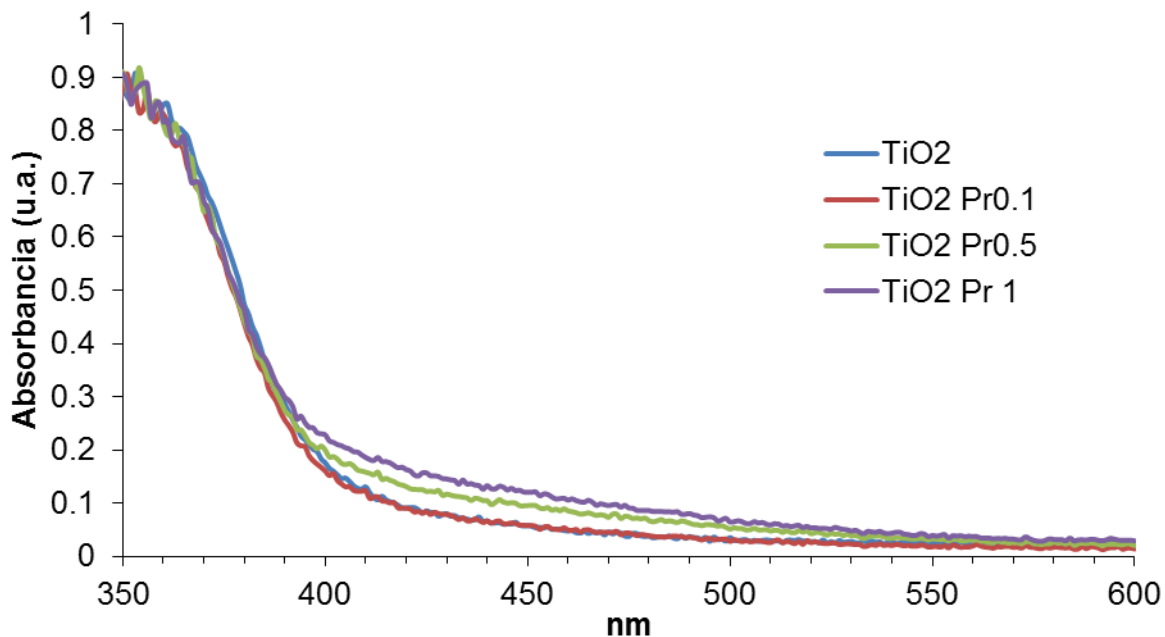


Figura 7. Espectros de reflectancia difusa de los óxidos de titanio, puro y modificados con praseodimio.

En la tabla 2 se muestran los resultados de los cálculos de energía de banda prohibida, donde se observa.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Tabla 2. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados.

Muestra	λ (nm)	Eg (eV)
TiO2	400	3.1
TiO2 Pr0.1	400	3.1
TiO2 Pr0.5	403	3.076923
TiO2 Pr 1	408	3.039216

IV. Conclusiones.

De acuerdo a los resultados de análisis térmico y FTIR se concluye que el proceso de calcinación empleado es adecuado para la obtención de óxidos de titanio libres de materia orgánica. Con la información obtenida mediante la difracción de rayos X se concluye que los materiales calcinados se estabilizan en la fase anatasa y mediante la reflectancia difusa se observó que los materiales con 0.5 y 1% de praseodimio tienen potencial para ser activos con luz visible en la degradación de especies orgánicas.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

V. Referencias.

- [1]. Goodeve C. F., Kitchener J. A., Transactions of the Faraday Society, The mechanism of photosensitization by solids, 1938, 34, 902-908.
- [2]. Kato S., Mashio F., Abstr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan, Autooxidation by TiO_2 as a photocatalyst, 1956, 223.
- [3]. Su W., Chen J., Wu L., Wang X., Fu X., Applied Catalist B: Enviromental, Visible light photocatalysis on praseodymium (III)-nitrate modified TiO_2 prepared by an ultrasound method, 2008, 77, 264-271.
- [4]. A.M. Guzmán, A.M. Fernández, Y. Franco, J.H Bautista, J.E. Rodríguez Páez, Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona, Rev. Acad. Colomb. Cienc. 31(121): 529-536.
- [5]. Yasser Ochoa*, Yamileth Ortegón, Jorge Enrique Rodríguez Páez
- [6]. F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy, Enhanced photocatalytic activity of Ce^{3+} - TiO_2 for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control, Applied Catalysis A: General 285 (2005) 181–189.
- [7]. K. T. Ranjit, I. Willner, S. H. Bossmann, A. M. Braun, Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid, Journal of Catalysis 204, 305–313 (2001).