



## SÍNTESIS SOL GEL DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADAS CON IONES DE TIERRAS RARAS

**Anatolio Martínez Jiménez**

*UAM-Azacapotzalco*

*amartinez@azc.uam.mx*

**Laura Nadxieli Palacios Grijalva**

*Instituto Tecnológico de Tlalnepantla*

*laura.pg@tlalnepantla.tecnm.mx*

**Ricardo Adrián Matías Bravo**

*Instituto Tecnológico de Tlalnepantla*

*115251342 @tlalnepantla.tecnm.mx*

### Abstract

*El dióxido de titanio nano particulado es de gran interés tecnológico pues se puede utilizar en diversas aplicaciones industriales. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de  $TiO_2$  en fase anatasa mediante el método de sol-gel. Los tamaños de partícula del  $TiO_2$  dopado con Gd, Yb, Sm, Nd se ven afectadas dependiendo el ion de tierra rara que se incorporó. Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos X.*

*Palabras clave: Sol gel, tierras raras, oxido de titanio, fotocatalisis*

Las aguas residuales han sido durante mucho tiempo uno de los problemas más comunes en cuestión de contaminación ambiental y deterioro de la flora y fauna acuática. Los seres humanos y la industria han contribuido a la contaminación por medio de la industria textil mediante el desecho de colorantes, tales como el anaranjado de metilo los cuales tiene como principal característica su durabilidad y resistencia al sol, por ende, se han buscado alternativas para su reducción y/o erradicación de las aguas residuales.

Uno de los procesos verdes más prometedores gracias a su infinidad de aportaciones obtenidas durante sus aplicaciones, se basa en la catálisis heterogénea, específicamente con el uso de  $TiO_2$ , el cual, debido a su eficiencia, se ha vuelto uno de los catalizadores más utilizados, así mismo ha encontrado aplicaciones tan diversas como en campo de las energías renovables como la producción de hidrogeno (Chiarello *et al.* 2017) y en celdas solares



híbridas (Lira-Cantu *et al.* 2010). El  $\text{TiO}_2$  posee una gran estabilidad química y física, además de ser no tóxico, esto aunado a su gran disponibilidad reducen los costos asociados a su producción (Jedsukontorn *et al.* 2018).

El  $\text{TiO}_2$  tiene 3 principales estructuras cristalinas, anatasa, rutilo, y brokita, cada estructura polimórfica cuenta con una banda electrónica, sin embargo, es sensible en la región ultravioleta y en una pequeña fracción del visible (Huang *et al.* 2020). Gran parte del interés científico sobre la  $\text{TiO}_2$  se ha enfocado en aplicaciones fotocatalíticas y recientemente en aplicaciones optoelectrónicas. En lo referente a la fotocatalisis del  $\text{TiO}_2$  ésta en general implica la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso siendo estimulada por radiación electromagnética con longitudes de onda inferiores a los 380 nm, es decir luz UV. Al utilizar radiación con mayor energía que la banda prohibida del material, los electrones en la banda de valencia pueden ser excitado, dejando un hueco con una carga positiva en la banda de valencia. (Estrada-Flores *et al.* 2020).

Un gran desafío que se tiene con la fotocatalisis heterogénea es aumentar la respuesta del  $\text{TiO}_2$  en la región visible, llamando la atención el contaminarla con iones metálicos, específicamente tierras raras buscando con ello disminuir su banda prohibida, así este trabajo se avoca a estudiar el efecto de la presencia de los iones  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , sobre la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ , así como su morfología.

Dentro de la amplia variedad de metodologías para la obtención de nuevos materiales, uno de los más utilizados es el sol-gel, el cual tiene importantes ventajas, ya que

permite la obtención de materiales con alta pureza y control de propiedades (Li *et al.* 2015), además de que no se requiere de una alta infraestructura y permite trabajar a temperatura ambiente y presión atmosférica, en comparación con algunos métodos tradicionales (Rubio *et al.* 2015).

Dentro de las ventajas que pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales, destaca el que se pueden obtener diferentes tipos de morfologías, como películas, fibras, esferas, etc., todas de tamaño nanométrico en función de las condiciones de síntesis y los reactivos de partida.

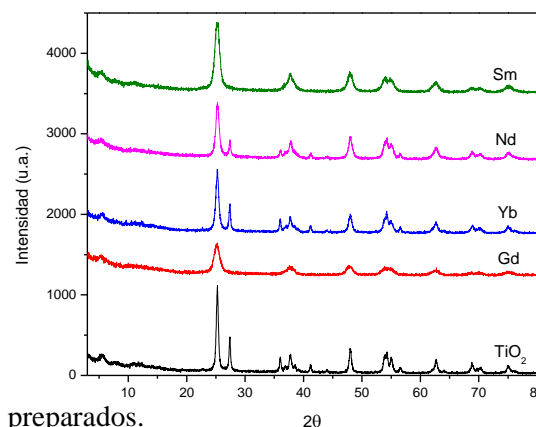
### Descripción del Método

Los reactivos de partida utilizado en la síntesis son Tetraisopropóxido de Titanio TTIP ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , Sigma Aldrich 97%), sales de tierras raras Nitrato de Neodimio Hexahidratado ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich 99.99%), Nitrato de Samario Hexahidratado ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich 99.9%), Cloruro de Iterbio Hexahidratado ( $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich 99.9%), Nitrato de Gadolinio Hexahidratado ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich 99.9%), Alcohol Etilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , J. T. Baker 99.9%), Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ , Merck 37%), y agua desionizada.

El método empleado para la síntesis del  $\text{TiO}_2$  dopado con tierras raras de Neodimio, Samario, Iterbio y Gadolinio fue sol-gel, en la figura 1, se muestran los diferentes pasos del método, donde se parte de la incorporación de las sales de Nd, Sm, Yb y Gd en una solución de TTIP/Alcohol, hasta llegar a la formación del gel y el tratamiento térmico final que consiste en secarlo en horno a 70 °C durante 24 h, para después calcinarlo a 500 °C.

Las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nd, Sm, Yb y Gd fueron caracterizadas por difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica. Para la difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Philips X'Pert Instrument utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  de  $1.5045 \text{ \AA}$  y un barrido  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $60^\circ$  y para la microscopía de fuerza atómica, se utilizó un microscopio multimodo de sonda de barrido Digital Instruments (Bruker) con controlador nanoscope IIIa en el modo de contacto intermitente. El barrido de la superficie se realizó con una punta de silicio monolítico con valores nominales de radio, frecuencia de resonancia y constante de fuerza de  $10 \text{ nm}$ ,  $300 \text{ kHz}$  y  $40 \text{ N/m}$ , respectivamente.

El análisis de los patrones obtenidos por difracción de rayos X mostrados en la figura 2, al ser comparados con la carta de difracción (JCPDS número 21-1272), revela la presencia de la fase anatasa con los planos (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5) en los materiales



preparados.

Figura 2. Difractogramas de  $\text{TiO}_2$  con distintos iones lantánidos

Los difractogramas permiten observar que tanto el gadolinio como el samario provocan una pérdida de cristalinidad en el material a la vez que favorecen la presencia de la fase anatasa. Por su parte tanto la  $\text{TiO}_2$  en su estado puro como en combinación de iterbio y neodimio presentan una combinación de fases, de anatasa y rutilo, siendo más intenso para el dióxido de titanio puro y menos intenso ante la presencia del neodimio.

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica muestran partículas en general bien definidas, cuyo tamaño promedio oscila de los  $59$  a los  $104 \text{ nm}$ , determinado de un muestreo estadístico de  $20$  mediciones por material, la relación calculada para cada material sintetizado ha sido tabulado en la tabla 1.

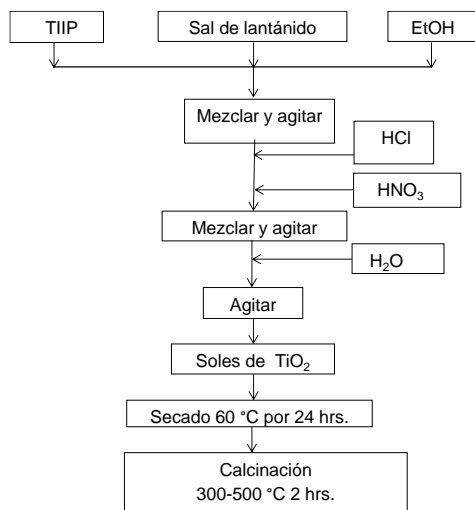
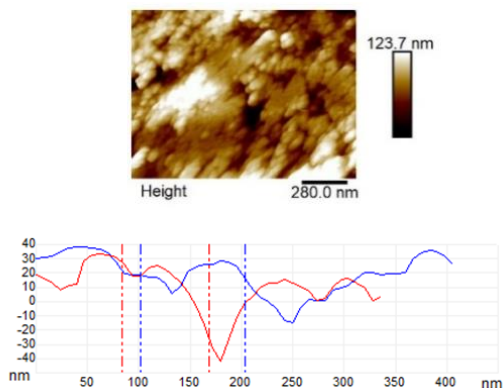


Figura 1. Representación gráfica del método de síntesis de la  $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ .

**Tabla 1.** Tamaño promedio de partícula de los materiales sintetizados.

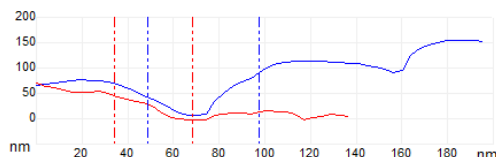
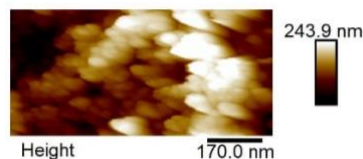
Material	Tamaño de Partícula (nm)
TiO <sub>2</sub>	89
TiO <sub>2</sub> -Gd	67
TiO <sub>2</sub> -Yb	59
TiO <sub>2</sub> -Nd	104
TiO <sub>2</sub> -Sm	72

En la figura 3 se muestra la morfología del TiO<sub>2</sub>, la gráfica corresponde a un par de cortes transversales, en general se observan partículas con una distribución homogénea y el promedio de mediciones arrojó un diámetro de 89 nm.



**Figura 3.** Imagen de microscopía de fuerza atómica de TiO<sub>2</sub>.

Para el material mostrado en la figura 4 que corresponde a la morfología del TiO<sub>2</sub>, contaminado con la tierra rara gadolinio se obtuvo un diámetro promedio de 67 nm, de igual forma la gráfica de la derecha corresponde a un par de cortes transversales realizados sobre la imagen obtenida, en general se observan partículas con una distribución homogénea.



**Figura 4.** Imagen de microscopía de fuerza atómica de TiO<sub>2</sub>:Gd.

La figura 5 corresponde a la morfología presentada por la muestra a la cual se le añadió iterbio, para este caso se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 59 nm, el valor más pequeño observado de todas las tierras raras utilizadas, en general se observan partículas con una distribución homogénea aunque hay algunas aglomeraciones, así mismo la duplicidad en algunas característica de la imagen son indicativo de la contaminación de la punta, lo cual fue considerado al momento de realizar las mediciones respectivas a fin de no afectar el valor reportado.

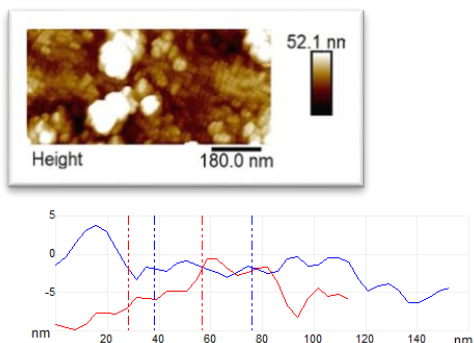


Figura 5. Imagen de microscopía de fuerza atómica de  $\text{TiO}_2$

La figura 6 que corresponde con el uso de neodimio en la síntesis, muestra una distribución regular de agregados conformados por partículas más pequeñas, cuyo tamaño promedio fue de 104 nm, el más grande de todos los registrados.

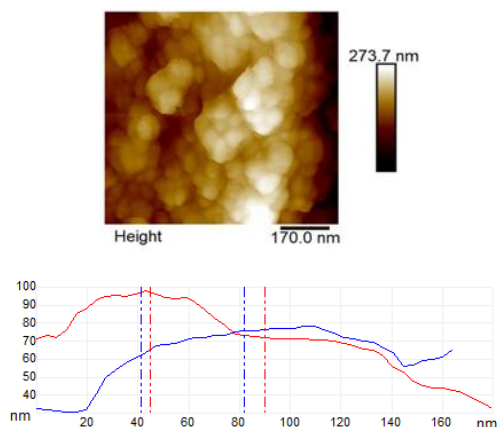


Figura 6. Imagen de microscopía de fuerza atómica de  $\text{TiO}_2:\text{Nd}$ .

Finalmente, la figura 7 corresponde a la presencia de la tierra rara samario, con un tamaño de partícula promedio de 72 nm, se observan agregados de partículas con una distribución homogénea.

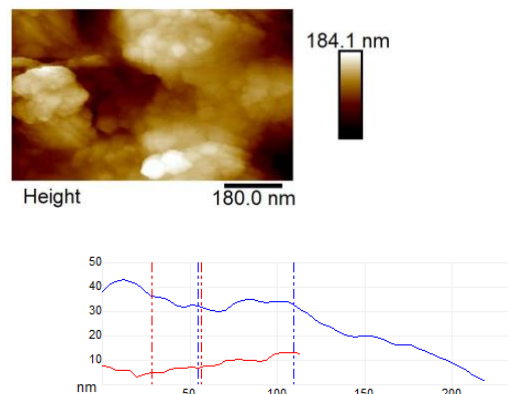


Figura 7. Imagen de microscopía de fuerza atómica de  $\text{TiO}_2:\text{Sm}$ .

### Discusión de Resultados

En este trabajo de investigación se analizó el efecto de la presencia de las tierras raras neodimio, samario, iterbio y gadolinio en la estructura cristalina y morfología del óxido de titanio, observándose que el samario y el gadolinio favorecen la fase anatasa, no así el iterbio y el neodimio que al igual que la titania pura presentan adicionalmente la fase rutilo.

Por su parte al análisis morfológico muestra distribuciones de tamaño de partícula homogéneas en la mayoría de los casos y agregados de partículas ante la presencia de tierras raras.

### Conclusiones

La presencia de tierras raras tiene un efecto sobre:

Estructura cristalina del material sintetizado, favoreciendo la fase anatasa cuando se utiliza samario y gadolinio.

Favorece la formación de agregados de partículas, a la vez que tiene un efecto sobre su valor promedio, logrando una reducción en comparación con la titania pura, salvo el caso del neodimio que mostró un valor superior.



## Referencias

- Chiarello, G. L., M. V. Dozzi, E. Selliy. (2017) "TiO<sub>2</sub>-based materials for photocatalytic hydrogen production," *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 26, No. 2.
- Estrada-Flores, S., A. Martínez-Luévanos, C. M. Perez-Berumen, L. A. García-Cerda, T. E. Flores-Guia. (2020) "Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> obtained by sol-gel method assisted with ionic and nonionic surfactants," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 59, No. 5.
- Huang, C. W., B. S. Nguyen, D. V. N. Vo, S. Nanda, V. H. Nguyen.(2020) "Photocatalytic reforming for a sustainable hydrogen production over titania-based photocatalysts," *New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen*.
- Jedsukontorn, T., T. Ueno, N. Saito, M. Hunsom. (2018) "Narrowing band gap energy of defective black TiO<sub>2</sub> fabricated by solution plasma process and its photocatalytic activity on glycerol transformation," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 757.
- Li, Z, Y. Zhu, L. Wang, J. Wang, Q. Guo, J. Li, "A. (2015) Facile method for the structure control of TiO<sub>2</sub> particles at low temperature," *Applied Surface Science*, Vol. 355.
- Lira-Cantu, M., M. K. Siddiki, D. Muñoz-Rojas, R. Amade, N. I. González-Pech. (2010) "Nb-TiO<sub>2</sub>/polymer hybrid solar cells with photovoltaic response under inert atmosphere conditions," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 94, No. 7.
- Rubio C. R., F. Guitián, J. R. Salgueiro, A. Gil. (2015) "Anatase and rutile TiO<sub>2</sub> monodisperse microspheres by rapid thermal annealing: A method to avoid sintering at high temperatures," *Materials Letters*, Vol. 141.