

Síntesis y refinamiento estructural de nanopartículas pseudoelipsoidales uniformes de TiO₂ anatasa

(Recibido: 06/05/2016; Aceptado: 01/07/2016)

Mariñoso Pascual J. M.; Gómez Lopera S. A.
Dep. de Física Aplicada. Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT)
Campus Alfonso XIII, 30203 Cartagena (Spain)
Teléfono: +34 968 32 55 99 Fax: +34 968 32 53 37
Email: jm.mariñoso@upct.es

Resumen. En este trabajo se han sintetizado nanopartículas pseudoelipsoidales uniformes de TiO₂ anatasa por el método gel-sol asistido con semillas, en proporción [semillas]/[isopropóxido de titanio]=0.01. Los análisis EDX y DRX muestran la estructura cristalina de TiO₂ en su fase anatasa y las observaciones en MET proporcionan un valor medio para el semieje mayor de las nanopartículas de 17.4±0.3 nm y se confirma la distancia interplanar de la anatasa. Con ayuda del software FULLPROF, siguiendo el método Rietveld, se ha refinado su estructura cristalina a partir de los difractogramas RX, resultando un tamaño medio aparente de cristalito de 10.0860±0.0001 nm.

Palabras clave. Anatasa; gel-sol; nanopartículas; refinamiento; semillado

Abstract. In this work uniform anatase TiO₂ nanoparticles were synthesized by gel-sol method assisted with seeds according to [seeds]/[titanium isopropoxide] = 0.01. EDX and XRD analysis showed crystal structure of anatase TiO₂ and TEM observations showed the average major semi-axis of nanoparticles is 17.4±0.3 nm and confirmed interplanar distance of anatase. Rietveld refinement of crystal structure was achieved by FULLPROF software from XRD pattern and a crystallite average apparent size of 10 nm was obtained.

Keywords. Anatase; gel-sol; nanoparticles; refinement; seeding

1. Introducción

En los últimos años el TiO₂ ha sido un elemento muy utilizado en diversos campos de alto valor medioambiental por su biocompatibilidad, ser el producto más utilizado en fotocátalisis para la purificación del agua, su uso en la conversión del CO₂, autolavado de cristales, así como su extendida utilidad como semiconductor tipo *n* en células fotovoltaicas (Wang *et al.*, 2014). En este último caso, es necesario algún tipo de pigmento o punto cuántico para reducir la anchura de la banda prohibida que presenta el TiO₂ en fase anatasa (unos 3.2 eV). Este material es muy utilizado en células solares sensibilizadas con colorante (DSSC), donde podemos encontrar su uso con nanopartículas o con otras geometrías nanoestructuradas, como por ejemplo nanovarillas (Nam, Ju, Boo, 2014). En otros trabajos, sobre el dióxido de titanio se hace crecer diversos materiales, como puede ser ZnO dopado con Litio (Ma, Huang, 2015) que bajo la forma de nanovarillas aumentan el rendimiento de estas células. La mejora de estas células solares debido al uso de distintas geometrías tiene que ver con la reducción de la recombinación de portadores, como algunos autores proponen al comparar nanopartículas de dióxido de titanio anatasa con nanohilos (Bakhsayesh, Mohammadi, Fray, 2012). También han sido ampliamente estudiados los sistemas con punto cuántico (QD) bajo distintas geometrías, por ejemplo, (Buatong, Tang, Pon-On, 2015) los puntos cuánticos son depositados sobre estructuras en forma de flores. El dopado es también utilizado para

mejorar las características fotocatalíticas de los materiales, como es el caso de TiO₂ dopado con Cerio (Reli *et al.*, 2015). Dentro de los métodos de síntesis más conocidos como son hidrólisis, hidrotermal, solvotermal y sol-gel, el que mejor control tiene sobre el tamaño de las nanopartículas y consigue a su vez gran uniformidad y pureza, es el método sol-gel, que es el empleado en este trabajo. Se caracteriza por dos fases: una primera etapa de hidrólisis, y una segunda de policondensación, y es en esta fase donde se establecen enlaces de oxígenos con moléculas precursoras, para finalmente obtener hidróxidos u óxidos. Algunos autores modifican la ruta sol-gel (Parra *et al.*, 2008) para poder obtener un control fino sobre las reacciones de hidrólisis y de condensación. En nuestro caso utilizamos el método de síntesis gel-sol de Sugimoto, Zhou y Muramatsu (2003), que es una modificación de una habitual ruta sol-gel. Una de las diferencias radica en que proporciona partículas generalmente monodispersas aprovechando la fase condensada del gel de hidróxido como matriz de crecimiento de las partículas inhibiendo su coagulación. En cuanto a los análisis de cristalinidad de estos sistemas, podemos encontrar estudios de refinamiento (Rangel-Vázquez, 2014), como herramienta teórica sobre cálculo de parámetros cristalinos, como son los parámetros de red y de la celda unidad. La herramienta empleada en el refinamiento es el programa FULLPROF, que puede utilizarse para refinar estructuras obtenidas por difracción de rayos-X y difracción de neutrones, como por ejemplo el utilizado para la determinación

de espinelas LiMn_2O_4 , de uso común en baterías (Rodríguez-Carvajal, 1998).

2. Método Experimental

Todos los reactivos utilizados en la síntesis se adquirieron a la casa Sigma-Aldrich y el agua empleada es de calidad I Milli-Q.

2.1. Síntesis

Se siguió el procedimiento gel-sol descrito por Sugimoto, Zhou y Muramatsu (2003) para confeccionar nanopartículas en forma pseudoelipsoidal (pH aproximado de 9) y bajo una proporción molar de semillas respecto a isopropóxido de titanio de $[\text{semillas}]/[\text{TIPO}] = 0.01$. Para la síntesis de las semillas se utilizó isopropóxido de titanio (TIPO) líquido como precursor, con una pureza del 99%. Se obtuvo una disolución de Ti^{4+} al 0.25 mol dm^{-3} en 25 cm^3 que fue ajustada a 1.3 de pH mediante una disolución tampón de HClO_4 , y posteriormente envejecido en un horno durante 24 h a 100°C . Para la fabricación de las nanopartículas, fue tomada una suspensión coloidal de relación molar de semillas frente al precursor $[\text{semillas}]/[\text{TIPO}]$ al 0.01 y dispersada mediante ultrasonidos durante 30 minutos. Se preparó una relación molar con trietanolamina (TEOA) como estabilizador al 99.999% de pureza e isopropóxido de titanio $\text{TIPO:TEOA} = 1.1:1.0$ en la mitad de volumen de suspensión final y al 0.5 mol dm^{-3} de Ti^{4+} , y fue mezclada con la suspensión de semillas y sometida a un agitador magnético durante media hora. A la suspensión se le añadió TEOA hasta conseguir una relación molar $\text{TIPO:TEOA} = 1:2$ y obtener 25 cm^3 de volumen, que se ajustó a un valor aproximado de pH de 9. Finalmente la suspensión fue introducida en un horno para ser envejecida hasta la completa formación del gel a 100°C durante 24 h, y posteriormente, a 140°C durante 72 h, dándose lugar la nucleación y crecimiento de las nanopartículas.

2.2. Estudio de Difracción de rayos-X

A la muestra en polvo obtenida de la síntesis se le realizó un análisis por difracción de rayos-X con el objetivo de hacer un estudio teórico sobre la cristalinidad del sistema mediante un refinamiento Rietveld. El espectro se obtuvo bajo radiación $\text{CuK}\alpha$ a $40 \text{ kV} \times 3 \text{ mA}$ del difractómetro de muestras en polvo (Bruker D8 Advanced Instrument, Alemania), equipado con una primera rejilla Soller de 1 mm , una pantalla de dispersión, y una segunda rejilla de 8 mm a 2.5° y un filtro de Níquel. Los experimentos se desarrollaron barriendo en 2θ de 10° a 70° con un paso de 0.02° , a un segundo por paso temporal. El refinamiento fue realizado utilizando el software FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 2001). Para obtener la función instrumental, se hizo uso de una muestra de Corindón altamente cristalina. Unos treinta puntos se eligieron como background y se seleccionó una interpolación lineal para generar la función de background. Como función de ajuste a los picos experimentales, fue utilizada la forma de la función pico Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt

con divergencia axial asimétrica (TCH), que trata de imitar a una función Voigt exacta e incluye el tratamiento de Finger. En el proceso de refinamiento se les permitieron variar al factor de escala, los puntos de background, parámetros de celda, parámetros de la función anchura a media altura (FWHM), parámetros de forma, posiciones atómicas y factores isotérmicos, todos ellos bajo el modo de trabajo de búsqueda de perfil.

2.3. Análisis EDX y observaciones MET

Se realizó un estudio por Energía dispersiva de rayos-X (EDX) en un microscopio de barrido (MEB) marca HITACHI S-3500N (hasta 30 kV de aceleración máxima), equipado con un analizador que toma una resolución de 128 eV en el pico $\text{K}\alpha$ del Mn a la mitad de su altura. Finalmente se tomaron unas fotografías haciendo uso del microscopio electrónico de transmisión (MET), realizado con el instrumento JEOL JEM-2100 (200 kV de aceleración máxima, filamento de LaB_6).

3. Resultados y discusión

El estudio por EDX mostró especies de titanio y de oxígeno en la muestra. El espectro obtenido por difracción de rayos-X nos indica que se obtuvo una muestra con alta cristalinidad. A partir de un análisis preliminar de los difractogramas obtenidos por rayos-X, realizado con el programa DIFRACC.EVA v.3.0 de Bruker AXS (2013), sugerimos como única fase para el estudio del refinamiento la asociada con la anatasa (grupo espacial $I4_1/amd$, sistema tetragonal). Los parámetros de bondad del refinamiento nos garantizan que se consiguió un ajuste adecuado ($R_p = 15.0$, $R_{wp} = 12.6$, $Re = 9.52$, $\chi^2 = 1.77$), tal y como se puede apreciar en la Fig. 1.

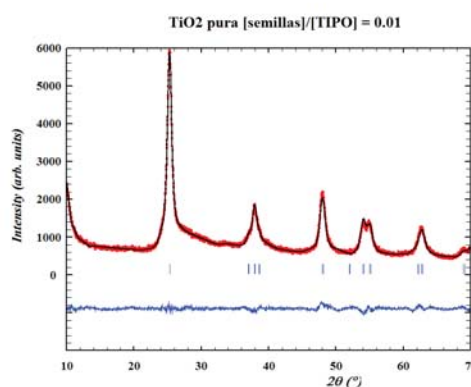


Fig. 1. Refinamiento Rietveld de la estructura de TiO_2 en fase anatasa con relación molar de semillas con el precursor $[\text{semillas}]/[\text{TIPO}]$ al 0.01. La línea inferior muestra el valor diferencia entre los puntos de ajuste y los puntos experimentales.

Los parámetros de red obtenidos están en buen acuerdo con la estructura anatasa ($a = 3.7881 (2)$, $b = 9.4839 (6)$), como recogen algunos autores (Weirich *et al.*, 2000). Las posiciones de los átomos en la celda unidad para cada especie atómica, el volumen de la celda unidad, el tamaño medio aparente por cristalito y la tensión promedio aparente (con sus desviaciones

típicas entre paréntesis) quedan recogidas en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados del Refinamiento.

	Valores
Ti (4a)	(0, 3/4, 1/8)
O (8e)	(0,1/4,0.08618 (33))
Vol [Å^3]	136.093(0.015)
Tamaño[Å]	100.86 (0.00)
Tensión[%%]	42.7116 (0.0221)

De las fotografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (Fig. 2), se realizó un estudio sobre el tamaño de las nanopartículas.

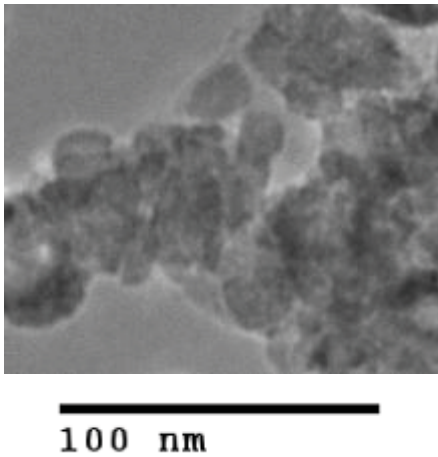


Fig. 2. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa con relación molar de semillas con el precursor [semillas]/[TIPO] al 0.01.

Para un conjunto grande de nanopartículas fueron medidos sus semiejes mayores como tamaño de referencia, y estos datos se recogieron en un histograma (ver Fig. 3). La función de distribución normal logarítmica se ajustó adecuadamente al histograma dibujado. Dicha función distribución toma la siguiente forma

$$f(x; x_c, w) = Ae^{-\frac{\ln^2(\frac{x}{x_c})}{2w^2}} \quad (1)$$

donde A es el ancho, x_c el valor medio y w la anchura a media altura. El tamaño medio obtenido de la distribución, como semieje mayor, nos dio un valor de 17.4 ± 0.3 nm. Sobre las fotografías obtenidas del microscopio electrónico de transmisión (MET) se identificaron los planos principales de la anatasa, así como otros autores realizaron en sus trabajos (Baek *et al.*, 2009). Se midió la distancia interplanar de los planos cristalinos apreciados en la figura (ver Fig. 4), y se observó que coincide con la distancia de los planos principales (101) de la Anatasa, cuyo valor fue confirmado por los estudios de refinamiento (0.35 nm).

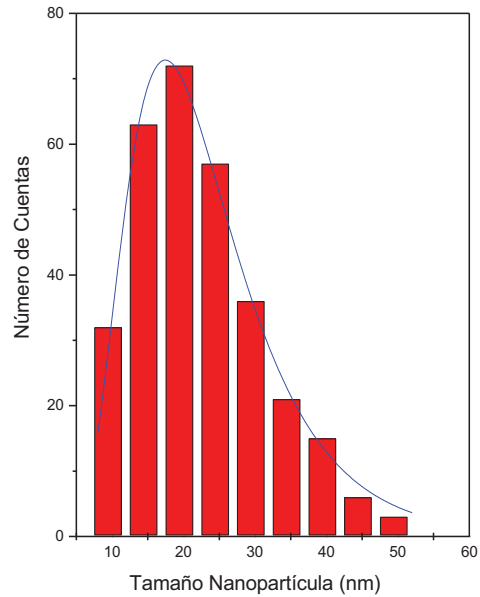


Fig. 3. Histograma del semieje mayor por nanopartícula de TiO₂ en fase anatasa con relación molar de semillas con el precursor [semillas]/[TIPO] al 0.01, y distribución normal logarítmica.

Utilizando el concepto de polidispersión que recoge Hunter (2001), obtenemos que el sistema es monodisperso. La fórmula de polidispersión viene dada por

$$P_d = \left(1 + \frac{\sigma}{d}\right)^{1/2} \quad (2)$$

donde P_d es la polidispersión, σ la desviación típica y d el diámetro medio (semieje mayor) de la función distribución. La polidispersión da un valor 1.0086, menor del 1% de variación respecto de la unidad, es decir, es altamente monodisperso.

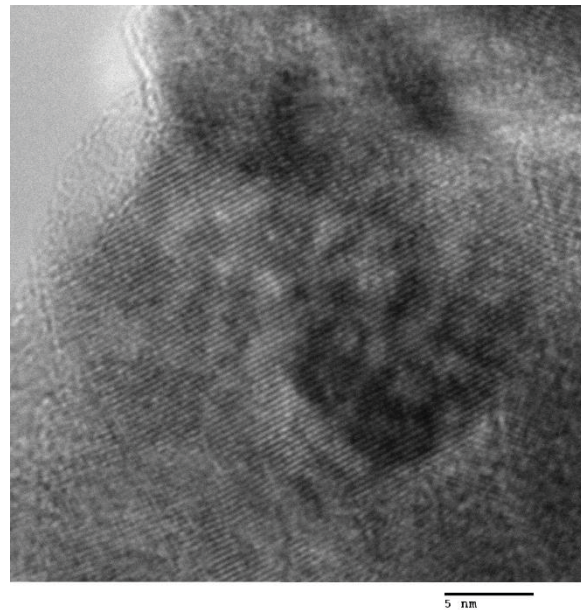


Fig. 4. Planos cristalinos principales de TiO₂ en fase anatasa con relación molar de semillas con el precursor [semillas]/[TIPO] al 0.01.

4. Conclusiones

Se ha logrado sintetizar con éxito nanopartículas uniformes de TiO_2 en fase anatasa utilizando el método gel-sol asistido con semillas, con una relación molar respecto a isopropóxido de titanio (TIPO) de $[\text{semillas}]/[\text{TIPO}] = 0.01$. El análisis EDX confirma la presencia de especies de titanio y oxígeno y el estudio DRX que se ha obtenido la estructura de TiO_2 en fase anatasa con grupo espacial cristalográfico I41/amd. Las observaciones en MET confirman que se trata de nanopartículas pseudoelipsoidales monodispersas con un valor medio de 17.4 ± 0.3 nm para el semieje mayor. Los planos atómicos de los cristales observados se han identificado como correspondientes al plano principal (101) de la anatasa. El refinamiento Rietveld de la estructura cristalina a partir de los difractogramas RX proporciona un tamaño medio aparente de cristalito de 10.0860 ± 0.0001 nm lo que sugiere que cada nanopartícula está formada por uno o dos cristalitos.

Referencias

- [1] Bruker AXS, “DIFRACC.EVA v.3.0”. Copyright 2013.
- [2] Bakhsayesh, A.M., Mohammadi, M.R., Fray D.J. (2012) “Controlling electron transport rate and recombination process of TiO_2 dye-sensitized solar cells by design of double-layer films with different arrangement modes”. *Electrochimica Acta*, 384-391, vol 78.
- [3] Buatong, N., Tang I-M., Pon-On, W. (2015) “Quantum dot-sensitized solar cells having 3D- TiO_2 flower-like structures on the surface of titania nanorods with CuS counter electrode”. *Nanoscale Research Letters*, 146, vol 10.
- [4] Baek, I.C., Vithal, M., Chang, J.A., Yum, J.H., Nazeerudin, Md.K., Grätzel, M., Chung, Y.C., Sang, I.S. (2009) “Facile preparation of large aspect ratio ellipsoidal anatase TiO_2 nanoparticles and their application to dye-sensitized solar cell”. *Electrochemistry Communications*, 909-912, vol 11.
- [5] Hunter, R.J. (2001). *Foundations of colloid science* 2, Ed. Oxford University Press, New York.
- [6] Ma, Q-I., Huang, Y. M. (2015) “Improved photovoltaic performance of dye sensitized solar cell by decorating TiO_2 photoanode with Li-doped ZnO nanorods”. *Materials Letters*, 171-173, vol 148.
- [7] Nam, S-H., Ju, D-W., Boo, J-H. (2014) “Comparison of Photovoltaic of TiO_2 Electrodes Prepared with Nanoparticles and Nanorods”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9406-9410, vol 14.
- [8] Rodríguez-Carvajal, J. (2001). “Recent developments of the program FULLPROF”. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, 12-19, vol 26.
- [9] Rodríguez-Carvajal, J., Rouse, G., Masquelier, C., Hervieu, M. (1998) “Electronic Crystallization in a Lithium Battery Material: Columnar Ordering of Electrons and Holes in the Spinel LiMn_2O_4 ”. *Physical Review Letters*, 21, vol 81.
- [10] Rangel-Vázquez, I., Del Ángel, G., Bertin, V., González, F., Vázquez-Zavala, A., Arrieta, A., Padilla, J.M., Barrera, A., Ramos-Ramirez, E. (2014) “Synthesis and characterization of Sn doped TiO_2 photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”. *Journal of Alloys and Compounds*, S144-S149, vol 643.
- [11] Reli, M., Ambrozová, N., Sihor, M., Matejová, L., Capek, L., Obalová, L., Matej, Z., Kotarba, A., Koci, K. (2015) “Novel Cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 108-116, vol 178.
- [12] Sugimoto, T., Zhou, X., Muramatsu, A. (2003) “Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43-52, vol 259.
- [13] Parra, R., Góes, M.S., Castro, M.S., Longo, E., Bueno, P.R., Varela, J.A. (2008) “Reaction Pathway to the synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid”. *Chemistry of Materials*, 143-150, vol 20.
- [14] Weirich, Th.E., Winterer, S., Seifried, S., Hahn, H., Fuess, H. (2000) “Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO_2 ”. *Ultramicroscopy*, 263-270, vol 81.
- [15] Wang, Y., He, Y., Lai, Q., Fan, M. (2014) “Review of the progress in preparing nano TiO_2 : An important environmental engineering material”. *Journal of Environmental Science*, 2139-2177, vol 26.