

# Síntesis y Caracterización de $\text{TiO}_2$ dopado con Nitrógeno.

Eliana G. Pérez<sup>1,2</sup> & Edgardo L. Sham<sup>1,2</sup>

(1) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química INIQUI CONICET.*

*sham@unsa.edu.ar*

(2) *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*

*perezelianaguadalupe@gmail.com*

**RESUMEN:** En este trabajo se sintetizó dióxido de titanio o titania dopado con nitrógeno, mediante mezcla mecánica de un oxohidróxido de titanio y urea. Las muestras se calcinaron a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora en aire obteniéndose fase anatasa en todos los casos. Las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopía de reflectancia difusa y difracción de rayos X. La banda de energía prohibida (band gap) fue determinada por el método de Kubelka Munk. Las muestras dopadas con nitrógeno presentan una disminución en el band gap y un tamaño de partícula menor que la titania sin dopar. La fotoactividad de los catalizadores activados con luz visible, fue estudiada a partir de la degradación de un colorante artificial (tartrazina).

## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 $\text{TiO}_2$

En los últimos años se han incrementado las investigaciones y los desarrollos en el área de fotocatalisis. La fotocatalisis usando materiales semiconductores ha encontrado un creciente interés como alternativa para resolver los problemas de contaminación ambiental. Una de las mayores aplicaciones de esta tecnología es la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas Malato (2009).

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en comparación con otros semiconductores, es el más utilizado tanto en investigación como en aplicaciones prácticas en tecnologías avanzadas de oxidación, debido a su elevada actividad, inercia química, nula toxicidad y bajo costo. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  puro sólo se activa bajo luz ultravioleta (UV) debido a que su band gap es de 3,2 eV (para la forma cristalina anatasa), lo que limita su aplicación práctica en la región visible obteniéndose una baja eficiencia de acuerdo con Fujishima (2000,2006).

### 1.2 $\text{TiO}_2$ dopado

Para mejorar la capacidad de absorción de  $\text{TiO}_2$  en la región visible, varias estrategias se han desarrollado, como sensibilización con colorantes según Chatterjee (2002) y Cho (2001), dopado

con metales y no metales tales como S, B, C y N de acuerdo con el review de Pelaez (2012).

De estas estrategias,  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno ha sido considerada una de las formas más prometedoras para desarrollar un fotocatalizador sensible a la luz visible de acuerdo a lo concluido por Asahi (2001).

A los fines de analizar los cambios en la absorción y en la estructura cristalina se ha sintetizado  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno por medio de mezcla mecánica de un oxohidróxido de titanio y urea. El precursor de titania fue obtenido por la técnica sol-gel mediante hidrólisis lenta del isopropóxido de titanio, el cual es mezclado con urea en una relación molar N/Ti = 2.

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 *Reactivos*

Isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , 97%) de Aldrich Argentina, alcohol iso-propílico y urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}$ ) de laboratorios Cicarelli.

### 2.2 *Síntesis de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ dopado con nitrógeno*

La  $\text{TiO}_2$  fue preparada por hidrólisis muy lenta (HL), a partir de isopropóxido de titanio, utilizando como medio de hidrólisis la humedad presente en la atmósfera. El proceso de hidrólisis bajo estas condiciones es muy lento, por lo que insume un tiempo de varios meses. Parte de este

sólido se humedeció con agua bidestilada y se sometió a agitación ultrasónica durante 60 minutos. Posteriormente se dejó secar en estufa 24 horas a 65°C (HL-S).

Para el dopado de TiO<sub>2</sub> con nitrógeno se pesaron las cantidades necesarias de urea para obtener una relación teórica N/Ti = 2. Luego se mezclaron, HL y HL-S con urea, en un mortero, con el fin de homogeneizar la mezcla y obtener una

distribución de tamaño de partículas más estrecha. La calcinación de las mezclas se llevó a cabo en un horno eléctrico tubular, con una velocidad de calentamiento de 15°C/min. La calcinación se realizó en aire estático a 400 °C, con un tiempo de residencia de una hora. El enfriamiento de las muestras fue lento.

Las muestras obtenidas luego de calcar fueron codificadas como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Codificación de las muestras sintetizadas.

Código	Significado
HL 400	Hidrolisis lenta calcinada a 400°C
HL-D 400	Hidrolisis lenta dopada calcinada a 400°C
HL-S-D 400	Hidrolisis lenta sonicada, dopada y calcinada a 400°C

### 2.3 Caracterización

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras fueron medidas en un espectrofotómetro UV-vis equipado con una esfera de integración utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia. El rango de análisis fue de 200 a 800 nm. La función de Kubelka Munk fue usada para transformar los datos de reflectancia difusa en coeficientes de absorción y para obtener el valor de Band Gap. Los difractogramas fueron adquiridos en un equipo Philips PW 1710, usando radiación de cobre (CuK $\alpha$ ) en un rango de 2 $\theta$  de 10-60°.

#### Test Fotocatalítico

La degradación fotocatalítica de una disolución acuosa de tartrazina, fue estudiada utilizando los sólidos obtenidos, los cuales se dispersan en la disolución y se irradian con luz visible. Los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente en un reactor discontinuo termostatzado. Una lámpara de halogenuro metálico fue usada como fuente de

luz y un filtro UV (solución de NaNO<sub>2</sub> 5M) fue empleado para eliminar la radiación < 400 nm.

La concentración del catalizador y la concentración inicial de la solución de tartrazina fueron 1g/L y 1x10<sup>-5</sup> M respectivamente. Antes de irradiar con luz, la suspensión se agito bajo oscuridad durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. La suspensión se mantuvo agitada mecánicamente para evitar aglomeración del catalizador y mantener un lecho fluidizado.

La concentración de tartrazina fue medida en un espectrofotómetro UV-visible.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) de HL 400, HL-D 400 y HL-S-D 400 se muestran en la Fig. 1. Los mismos no pueden ser directamente asociados al espectro de absorción de los sólidos por la gran contribución de la dispersión al espectro de reflectancia difusa.

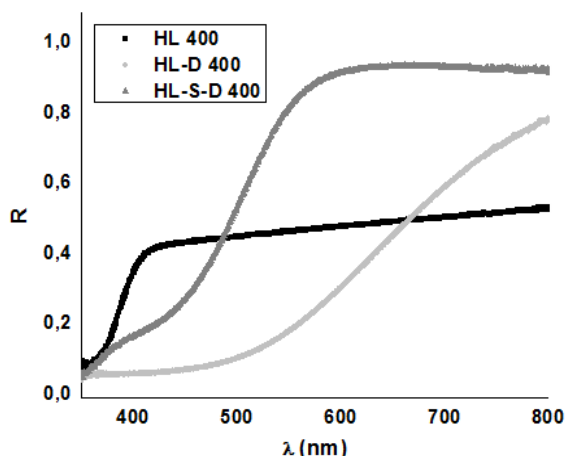


Figura 1. DRS de HL 400, HL-D 400 y HL-S-D 400.

La función remisión de Kubelka Munk  $F(R_\infty)$  o  $K/S$ , para películas de espesor infinito con baja transmitancia óptica, permite la conversión de los datos de reflectancia en un espectro equivalente de absorción.  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y de dispersión del sólido en cuestión. La reflectancia de sulfato de bario fue usada como referencia, por lo tanto:

$$R_\infty = R_{\text{Muestra}} / R_{\text{Referencia}} \quad (1)$$

$$F(R_\infty) = K/S = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty \quad (2)$$

En la Fig. 2 se muestran los espectros de absorción obtenidos a partir de la función de Kubelka Munk calculado con la ecuación (2).

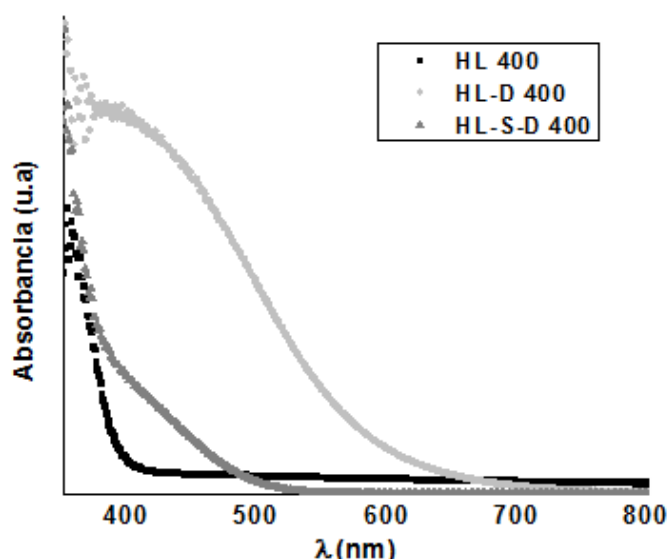


Figura 2. Espectros de absorción de HL 400, HL-D 400 y HL-S-D 400.

HL 400 absorbe principalmente a  $\lambda$  menores a 400 nm. Las muestras que fueron dopadas con nitrógeno absorben en el visible. HL-D 400 absorbe desde 400 nm hasta 700 nm aproximadamente, mientras que HL-S-D 400 absorbe hasta 500 nm. La absorción es menor en el sólido que fue sonicado. Esto se debe a que en el proceso de sonicación al terminar la reacción de hidrólisis y liberación de eventuales grupos O-R del alcóxido, no queda carbón en el sólido, lo que contribuiría con la absorción de luz visible a mayores longitudes de onda.

La función de Kubelka Munk también fue usada para determinar el band gap de las muestras. Considerando la teoría de interbandas de absorción óptica, el coeficiente de absorción de un semiconductor puede ser expresado como:

$$[F(R_\infty)hv]^n = A(hv - E_g) \quad (3)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62608 \times 10^{-34}$  Js),  $v$  es la frecuencia de la luz ( $s^{-1}$ ),  $A$  es una constante,  $E_g$  es el band gap de transiciones permitidas (eV) y  $n$  es un número que caracteriza el proceso de transición. Para un semiconductor indirecto como  $TiO_2$ ,  $n$  es igual a 0,5. Por lo tanto, la función transformada de Kubelka Munk puede ser construida graficando  $[F(R_\infty)hv]^{0.5}$  vs  $hv$  para obtener el band gap de los sólidos. Para ello, la curva es ajustada en la parte lineal y la intercepción con el eje X da el valor de band gap. En la tabla 2 se presentan los valores de band gap y sus correspondientes longitudes de onda.

Tabla 2. Valores de  $E_g$  y sus correspondientes  $\lambda$

Muestra	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
HL 400	3.00	413
HL-D 400	1.79	693
HL-S-D 400 (Fase 1)	2.26	549
HL-S-D 400 (Fase 2)	2.90	428

HL-S-D 400 presenta dos bordes de absorción, el de menor longitud de onda (Fase 2) corresponde a la titania misma y el de mayor longitud de onda a la titania modificada (Fase 1).

### 3.2 Difracción de Rayos X

En la Fig. 3 se muestran los difractogramas de HL 400, HL-D 400 y HL-S-D 400. Se puede ver

claramente que todos los picos de difracción son los característicos de la fase cristalina de titanio anatasa. PDF (TiO<sub>2</sub>- anatasa 21-1272). HL-400 presenta picos de difracción agudos indicando alto grado de cristalización, mientras que HL-D 400 e HL-S-D 400 son más anchos y de menor intensidad. Esto se atribuye a la incorporación del dopante, que disminuye la cristalización. Como se observa en la figura

ampliada en la Fig. 3, los picos de las muestras dopadas corren a menores valores de 2θ con respecto a la muestra no dopada. Esto sugiere que el nitrógeno está incorporado en la estructura en HL-D 400 e HL-S-D 400 y causa distorsión en la red de la estructura cristalina anatasa. Los valores de 2θ correspondientes al plano (101) de la fase anatasa se muestran en la tabla 3.

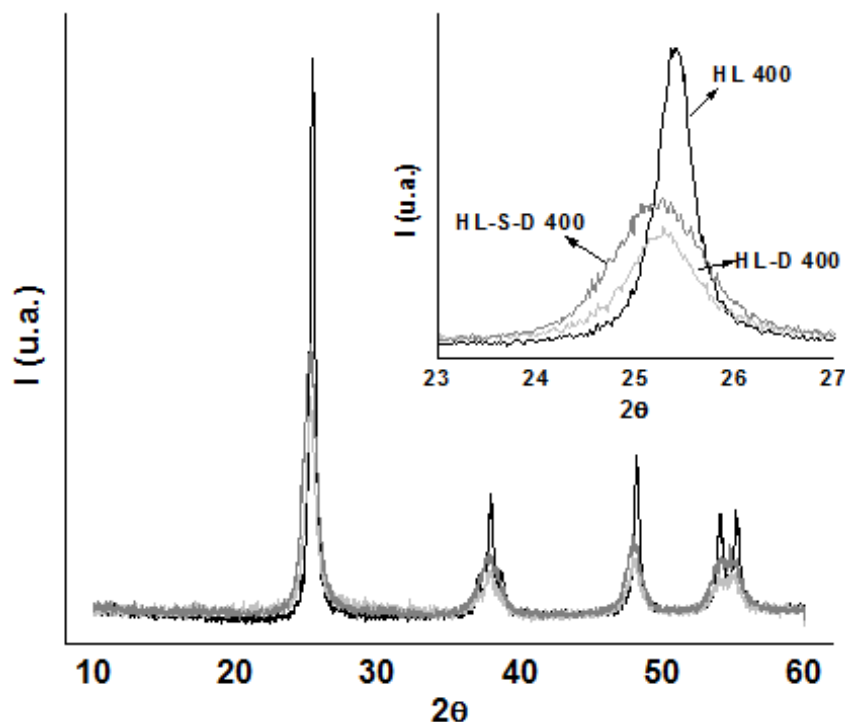


Figura 3. XRD de HL 400, HL-D 400 y HL-S-D 400.

La determinación del tamaño de cristal de los sólidos se hizo usando la ecuación de Scherrer:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (4)$$

donde D es el tamaño del cristal, K es una constante adimensional, 2θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda del rayo X y β es el ancho del pico de difracción correspondiente

al medio de la intensidad máxima. Los valores de β y θ son tomados del pico de difracción (101) de la fase cristalina anatasa. Los tamaños de los cristales de las muestras calculados por la fórmula de Scherrer se muestran en la tabla 3. Los sólidos dopados tienen menor tamaño de partículas, lo que indica que la incorporación de nitrógeno, disminuye el tamaño de partícula que está en acuerdo con la bibliografía Alexandrescu (2009).

Tabla 3. Angulo de difracción y tamaño de partícula

Muestra	2θ	Φ (nm)
HL 400	25.40	19.5
HL-D 400	25.27	9.7
HL-S-D 400	25.23	7.6

### 3.4 Test Fotocatalítico

En la Fig. 4 se muestran las curvas de degradación, expresadas como porcentajes de degradación de tartrazina en función del tiempo, que se calcula con la ecuación (5).

$$D(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (5)$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial de la solución luego de alcanzado el equilibrio adsorción-desorción en la oscuridad y C es la concentración de la solución en el tiempo de reacción t.

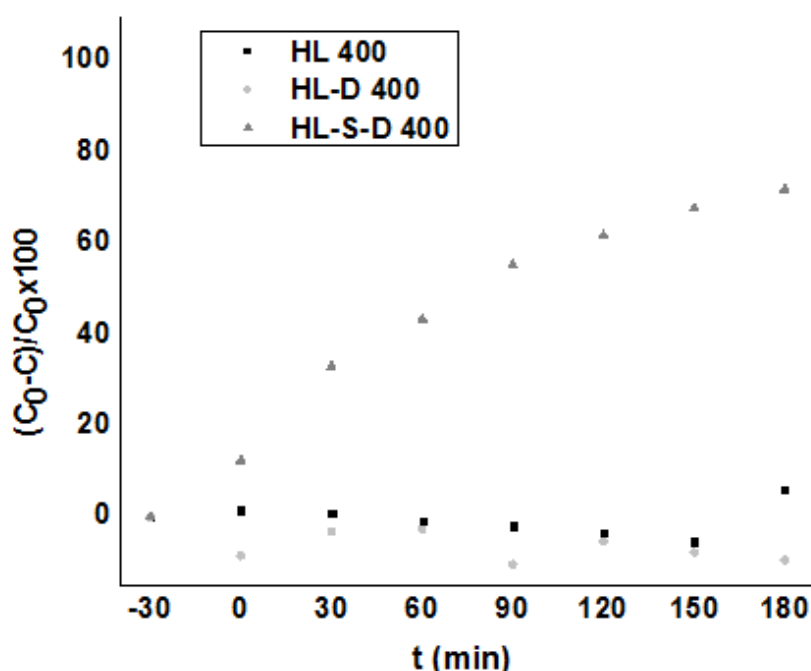


Figura 5. Curvas de degradación de tartrazina

La mayor fotoactividad mostrada para el sólido HL-S-D 400 en la degradación de tartrazina puede ser atribuida a su bajo valor de band gap. HL-D 400 no presenta actividad fotocatalítica a pesar de que es el sólido con menor band gap. Esto puede deberse a la presencia de carbono, proveniente de la hidrólisis lenta del precursor de TiO<sub>2</sub>.

Si bien HL-400, es el sólido más cristalino, la baja absorción en el rango visible conduce a una baja actividad fotocatalítica, alcanzando 6% de degradación luego de 180 min.

#### 4. CONCLUSIÓN

Se logró sintetizar TiO<sub>2</sub> modificado con nitrógeno a través de la mezcla mecánica de un oxohidróxido de titanio y urea. Los sólidos dopados obtenidos presentan un color amarillo (HL-S-D 400) y un color marrón (HL-D 400), mostrando los espectros de reflectancia que efectivamente se extendió la absorción al rango visible. La incorporación de nitrógeno en la red cristalina de TiO<sub>2</sub> produce corrimientos en el pico de difracción correspondiente al plano (101) de la fase anatasa, disminuye la intensidad de los mismos y los hace más anchos, indicando distorsión en la red cristalina, disminución del grado de cristalización y del tamaño de partícula por la incorporación de nitrógeno.

El sólido HL-S-D 400 presenta la mayor actividad fotocatalítica, debido al bajo valor de band gap comparado con HL-400, presenta cierto grado de cristalinidad y bajo contenido de

carbono, porque fue sometido a sonicación antes de ser dopado.

HL-400 degrada muy poco debido a que la absorción en el visible es despreciable. HL-D 400 no es activa fotocatalíticamente. Si bien, es cristalina y absorbe más que HL-S-D 400, la presencia de carbono, debido a la hidrólisis lenta, disminuye el rendimiento porque actúa como centro de recombinación del par hueco-electrón.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- Malato S., P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco & W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147, 1–59, 2009.
- Fujishima A., T.N. Rao & D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21, 2000.
- Fujishima A., X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie*, 9, 750–760, 2006.
- Chatterjee D. & A. Mahata, Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO<sub>2</sub> surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153, 199–204, 2002.
- Alexandrescu R., M. Scarisoreanu, I. Morjan, R. Birjega, C. Fleaca, C. Luculescu, I. Soare, O. Cretu, C.C. Negrila, N. Lazarescu & V. Ciupina, Preparation and characterization of

nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the laser pyrolysis of N<sub>2</sub>O-containing gas mixtures, *Applied Surface Science*, 255, 5373–5377, 2009.

Cho W. & W. Choi, Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>, *Environmental Science Technology*, 35, 966-970, 2001.

Pelaez M., N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari & D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349, 2012.

Asahi R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki & Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Oxides, *Science*, 293, 269-271, 2001.