

# COMPARACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE TiO<sub>2</sub> SINTETIZADOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS Y LA RUTA CONVENCIONAL EN EL MÉTODO SOL-GEL

*Luis Lopez<sup>a</sup>, Luz Quispe<sup>b</sup>, Pedro Crespo<sup>b</sup>, Marta Litter<sup>c</sup>, Saúl Cabrera<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Instituto de Gas Natural (I.G.N.), <sup>b</sup> Laboratorio de Energías Alternativas y Ciencia de Materiales, Instituto de Investigaciones Químicas (I.I.Q.). Universidad Mayor de San Andrés Campus Universitario, Cota-Cota. Calle No. 27, La Paz-Bolivia.

<sup>c</sup> Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires-Argentina.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Sol-Gel method, Atrane Route, Titanatrane, Alkoxide, Structure-Morphology

## ABSTRACT

Powder of TiO<sub>2</sub> was synthesized by the “route of the atranes” (new precursory Titanatrane) and for the conventional route (precursory alkoxide, Tetrabutyl Titanato) both through sol-gel method, burned at 400, 500 and 600°C. The structural characterization and morphological by technical DRX, TOC, SEM and DRS are related with the temperature of burned and precursor to define the properties of the TiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>2</sub> obtained using Titanatrano precursory presents amorphous particles with microdomains crystalline in anatase phase, high organic content (394 ppm C/TiO<sub>2</sub> up to 400°C), narrow distribution in the average size of particle and quasi spherical morphology. The TiO<sub>2</sub> obtained using Alkoxide precursory present amorphous particles with crystalline microdominios in phases anatase and brookite at 400 and 500°C, and in phases anatase and rutile at 600°C, low organic content ( $\approx$  5 ppm C/TiO<sub>2</sub>), wide distribution in the average size of particle and irregular morphology. The magnitudes of the values in Bg correspond to the phases crystalline of anatase (400, 500 and 600°C both precursors) and rutile (600°C Alkoxide). The differences in the properties of TiO<sub>2</sub> are explained in function to the behaviours of the precursors in the process sol-gel and in the process of burned.

Corresponding author: [saulcabreram@hotmail.com](mailto:saulcabreram@hotmail.com)

## RESUMEN

TiO<sub>2</sub> en polvo fue sintetizado por la ruta de los atranos (nuevo precursor Titanatrano) y por la ruta convencional (precursor alcóxido Tetrabutyl Titanato) ambos por el método sol-gel, calcinados a 400, 500 y 600°C. La caracterización estructural y morfológica a través de las técnicas DRX, TOC, SEM y DRS se relaciona con la temperatura de calcinación y el precursor para definir las propiedades del TiO<sub>2</sub>. El TiO<sub>2</sub> obtenido a partir del precursor Titanatrano presenta partículas amorfas con microdominios cristalinos en fase anatasa, alto contenido orgánico (394 ppm C/TiO<sub>2</sub> hasta 400°C), estrecha distribución en el tamaño medio de partícula y morfología cuasi esférica. El TiO<sub>2</sub> obtenido a partir del precursor Alcóxido presenta partículas amorfas con microdominios cristalinos en fases anatasa y brookita a 400 y 500°C, y en fases anatasa y rutilo a 600°C, bajo contenido orgánico ( $\approx$  5 ppm C/TiO<sub>2</sub>), ancha distribución en el tamaño medio de partícula y morfología irregular. Las magnitudes de los valores de Bg corresponden a las fases cristalinas anatasa (400, 500 y 600°C ambos precursores) y rutilo (600°C Alcóxido). Las diferencias en las propiedades del TiO<sub>2</sub> son explicadas en función al comportamiento de los precursores en el proceso sol-gel y en el proceso de calcinación.

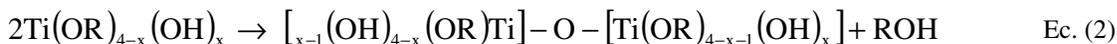
## INTRODUCCION

El TiO<sub>2</sub> ha sido usado ampliamente en procesos fotocatalíticos<sup>1,2</sup> para la remediación ambiental en medio acuoso<sup>3,4</sup> y gaseoso<sup>5,6</sup>. Sus propiedades dependen en gran medida del proceso de síntesis<sup>7-11</sup> siendo el método sol-gel el que presenta mayores ventajas ya que posibilita el control de las propiedades en el producto final, a través de las reacciones de hidrólisis y condensación<sup>12-15</sup>.

Reacción de hidrólisis:



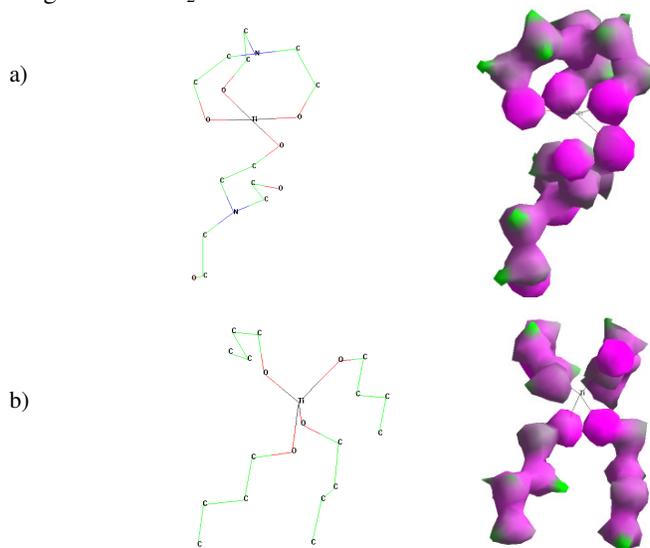
Reacción de condensación:



## RESULTADOS, DISCUSION

### Estrategia de Síntesis

Alcóxidos de Titanio  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , donde R es típicamente un grupo alcoxi (R= Me, Et, But, etc.), son especies altamente reactivas debido a la electronegatividad del grupo alcoxi, que hace propensa el ataque nucleofílico sobre el titanio, conduciendo normalmente a la precipitación incontrolada de  $\text{TiO}_2$  al añadirse una mínima cantidad agua<sup>16,17</sup>, de tal forma que sus propiedades estructurales y morfológicas son difícilmente controlables. Modificaciones en la estructura molecular de estos alcóxidos han exhibido diferente reactividad química hacia la hidrólisis<sup>18</sup>. Se ha observado que la adición de ácido acético al n-butóxido de titanio previene la hidrólisis e incrementa el tiempo de gelación<sup>19</sup>, debido al efecto estérico del grupo acetato ( $\text{OAc}^-$ ) que se comporta como ligante bidentado del titanio. Desde entonces, se desarrollan nuevos precursores con ligantes bi y tri dentados, resalta entre ellos los denominados "atranos"<sup>20,21</sup> que tiene como ligante la trietanolamina haciendo que sus tres brazos quelantes encapsulen al titanio e inhiban fuertemente su hidrólisis incluso en exceso de agua<sup>22,23</sup> (Figura N° 1), permitiendo mayor control de las propiedades estructurales y morfológicas del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura N°1** Estructura molecular y potencial electrostático isosuperficial; a) precursor Titanatrano y b) Tetrabutyl Titanato, precursor Alcóxido.

La Figura N°1 muestra la absorción (reflectancia difusa convertida por la función de remisión Schuster-Kubelka-Munk<sup>24</sup>) de los productos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por la ruta de los atranos ( $\text{TX-TiO}_2$ , X=400,500,600) y la ruta convencional ( $\text{AX-TiO}_2$ , X=400,500,600). Todos tienen el mismo borde de absorción óptico el cual se inicia con el Bg de la fase anatasa (377nm). En la curva del producto obtenido a partir del precursor alcóxido y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{A600-TiO}_2$ ), se observa una banda solapada a mayor longitud de onda, relacionado a la fase rutilo (Bg, 401nm)<sup>25</sup>. El producto  $\text{T400-TiO}_2$  absorbe radiación de longitudes de onda superiores al borde de absorción óptico.

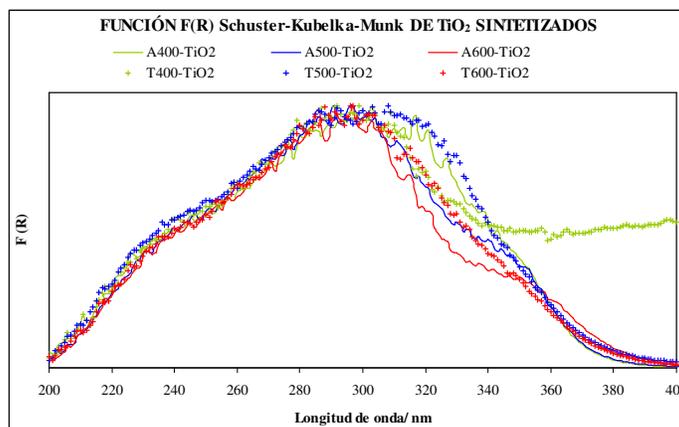


Figura N° 2 Función de Remisión F(R) Schuster-Kubelka-Munk en función de la longitud onda para los TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de los precursores Alcóxido (Tetrabutyl Titanato) y Titanatranato.

Los DRX de los productos obtenidos por la ruta de los atranos (Figura N° 3, a) muestran un aumento regular de la cristalinidad con el incremento de la temperatura de calcinación de los TiO<sub>2</sub>, donde los microdominios cristalinos están formados por estructuras tipo anatasa. Los productos obtenidos por la ruta convencional (Figura N° 3, b) también muestran mayor cristalinidad a mayor temperatura de calcinación, sin embargo, los microdominios cristalinos están formados por una mezcla de fases; a 400 y 500°C fase anatasa como mayoritaria y fase brookita como minoritaria, a 600°C fase anatasa como mayoritaria y rutilo como minoritario.

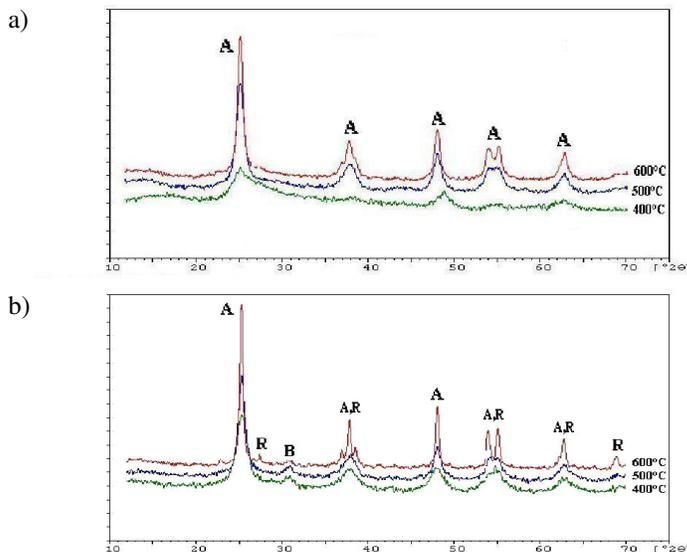


Figura N° 3 DRX de los TiO<sub>2</sub> sintetizados por la ruta; a) atranos y b) convencional.

La cuantificación del tamaño promedio de microdominio cristalino en función de la temperatura de calcinación (Tabla N° 1) muestra que en ambos precursores los microdominios crecen a mayor temperatura de calcinación.

Temperatura Calcínación	Precursor	
	TITANATRANO	ALCÓXIDO
400°C	40 ± 12 Å	88 ± 22 Å
500°C	132 ± 13 Å	158 ± 16 Å
600°C	176 ± 18 Å	198 ± 20 Å

Tabla N° 1 Tamaño promedio de microdominio cristalino de los TiO<sub>2</sub>.

El  $\text{TiO}_2$  obtenido a  $400^\circ\text{C}$  a partir del precursor Titanatrano ( $\text{T400-TiO}_2$ ) presenta el menor tamaño de microdominio cristalino y su crecimiento a  $500^\circ\text{C}$  ( $\text{T500-TiO}_2$ ) es superior al observado en la ruta convencional ( $\text{A400-TiO}_2$  y  $\text{T500-TiO}_2$ , respectivamente). Esto se debe a la presencia elevada de materia orgánica en las partículas de  $\text{T400-TiO}_2$  (Figura N° 4) que bloquea el crecimiento cristalino, a partir de su eliminación a  $500^\circ\text{C}$  existe regular aumento del tamaño promedio de microdominio cristalino.

En la Figura N° 4 se observa que los productos sintetizados por la ruta de los atranos contienen mayor cantidad de materia orgánica que los sintetizados por la ruta convencional. Dado el lento proceso de hidrólisis y condensación en el precursor titanatrano, es posible la retención de trietanolamina (Ec. (1)) en el gel de titanio. A diferencia del precursor alcóxido donde su rápida hidrólisis y ausencia de gelificación no captura al alcohol butílico (Ec. (1)) en las partículas coloidales de  $\text{TiO}_2$  (soles).

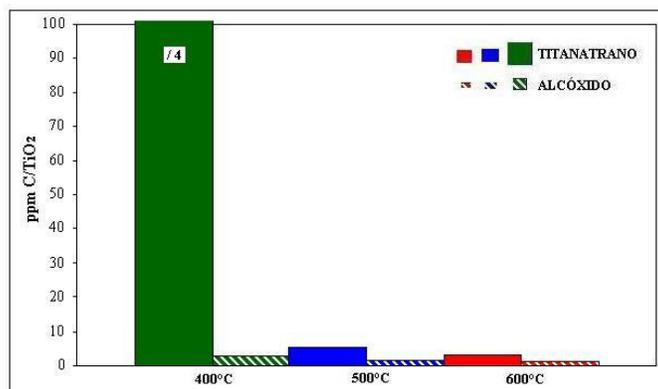


Figura N° 4 Carbono Total (orgánico e inorgánico) en las partículas de  $\text{TiO}_2$  en función a la temperatura de calcinación.

La hidrólisis instantánea del Alcóxido provoca la formación de una distribución ancha en el tamaño de las partículas y morfología irregular (Figura No. 5, a)), en cambio la hidrólisis retardada del Titanatrano conduce a la formación de partículas con una distribución de tamaño corta y morfología cuasi esférica (Figura N° 5, b).

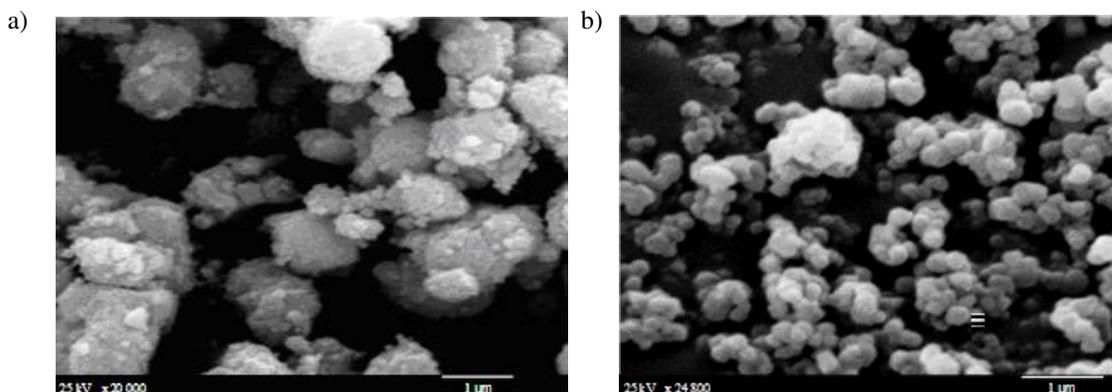


Figura N° 5 Microimágenes SEM de  $\text{TiO}_2$  sintetizados a  $500^\circ\text{C}$  a partir de los precursores; a) Alcóxido (Tetrabutyl Titanato) y b) Titanatrano.

El tamaño medio de partícula (Tabla N° 2) indica un comportamiento opuesto de los precursores con el aumento de la temperatura de calcinación, ya que en la síntesis a partir del precursor Titanatrano se obtienen partículas grandes a baja temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ) y en el precursor Alcóxido se las obtiene a alta temperatura ( $600^\circ\text{C}$ ). En el caso del precursor atrano el elevado contenido orgánico a  $400^\circ\text{C}$  hace que el tamaño medio de partícula sea grande (Figura N° 6, a)), al ser eliminado ( $500^\circ\text{C}$ ) se rompen y quiebran en partículas diez veces más pequeñas (Figura N° 5, b)

manteniendo el tamaño hasta 600°C. Para el precursor alcóxido dado el bajo contenido orgánico a 400 y 500°C, no hay efecto del carbono y el tamaño medio de partícula es pequeño (Figura N° 5, a), sin embargo, a 600°C se observa la sinterización de las partículas (Figura N° 6, b) que aumenta seis veces el tamaño medio de partícula.

Temperatura Calcificación	Precursor	
	TITANATRANO	ALCÓXIDO
400°C	50000 ± 20000Å	3000 ± 2000Å
500°C	5000 ± 1000Å	3000 ± 1000Å
600°C	5000 ± 700Å	20000 ± 3000Å

Tabla N° 2 Tamaño medio de partícula por SEM de los TiO<sub>2</sub> sintetizados.

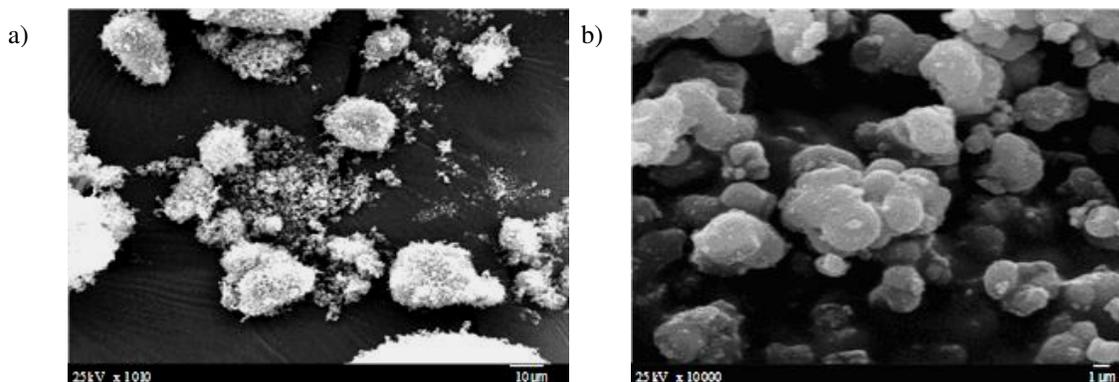


Figura N° 6 Microimágenes SEM de TiO<sub>2</sub> a 400 y 600°C obtenidos a partir de los precursores a) Titanatrano y b) Alcóxido (Tetrabutil Titanato), respectivamente.

## SECCION EXPERIMENTAL

### Síntesis de TiO<sub>2</sub> a partir de Titanatrano y Tetrabutil Titanato

La síntesis de TiO<sub>2</sub> por ambos precursores han sido realizados de la misma manera con el objeto que los resultados sean comparables, para ello se realizaron modificaciones a los procesos de síntesis (Figura No. 7) conocidos para cada precursor, en el caso del Titanatrano (ruta de los atranos) se tomó como base el procedimiento seguido por Cabrera et. al.<sup>21,22</sup> y para el Tetrabutil Titanato (ruta convencional) el reportado por Kim y Lee<sup>26</sup>.

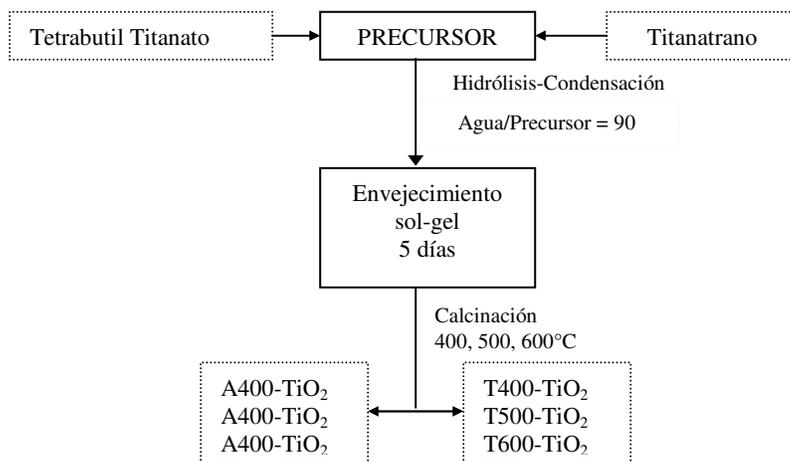


Figura N° 7 Diagrama de flujo de la síntesis de TiO<sub>2</sub> a partir de los precursores Titanatrano y Tetrabutil Titanato.

### Caracterización estructural-morfológica de TiO<sub>2</sub>

Los difractos de rayos X (DRX) fue obtenido en el equipo Rigaku Geigerflex con fuente de cobre (Cu/Ka1 = 1.54Å) mediante la técnica de difracción en polvo, la asignación de las señales fueron hechas por comparación a los patrones de indexación<sup>27</sup> utilizando el software APD-minerva<sup>28</sup>. El tamaño promedio de zonas cristalizadas ó microdominios cristalinos fue calculado a través de la ecuación de Scherrer<sup>29</sup>. La cantidad de carbono total (carbono orgánico e inorgánico) fue medido en el equipo Shimadzu TOC-5000A con su acoplamiento SOLID SIMPLE MODULE SSM-5000A. Las microimágenes de microscopia electrónica de barrido fueron obtenidos en el equipo SEM-EDS Philips 515 previa metalización de las muestras con plata, en promedio se tomaron 20 microimágenes de cada TiO<sub>2</sub> en las magnificaciones 200x-24800x. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en el equipo Shimadzu UV-3101 PC con esfera integradora y sulfato de bario como patrón. Los valores de reflectancia fueron convertidos en términos de absorción utilizando la función de remisión (F(R)) de Schuster-Kubelka-Munk<sup>24</sup>, a partir de esta se determinó el ancho de banda prohibida (Bg) por extrapolación de la parte lineal hasta a las abscisas<sup>30</sup>.

### CONCLUSIONES

El proceso de síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel a partir del nuevo precursor Titanatrano (ruta de los atranos) ocurre tras un largo tiempo de gelación, debido principalmente al efecto estérico del ligante trietanolamina que retarda la reacción de hidrólisis, en cambio en el precursor alcóxido (Tetrabutyl Titanato, ruta convencional) ocurre la generación de partículas coloidales a causa de su hidrólisis rápida e incontrolada. El lento proceso de gelación en el precursor Titanatrano retiene mayor cantidad de materia orgánica en las partículas de TiO<sub>2</sub> que las partículas coloidales formadas en el precursor alcóxido (Tetrabutyl Titanato). En ambos casos el contenido orgánico disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación. Ambos precursores forman partículas de TiO<sub>2</sub> amorfas a 400, 500 y 600°C de temperatura de calcinación, sin embargo, hay un crecimiento del tamaño promedio de microdominio cristalino en fase tipo anatasa para el precursor Titanatrano y una mezcla de fases en el precursor Alcoxido (anatasa y brookita a 400 y 500°C, anatasa y rutilo a 600°C), consistente con los resultados de reflectancia difusa. La hidrólisis controlada del precursor Titanatrano genera una distribución estrecha en el tamaño de partículas de TiO<sub>2</sub> y morfología cuasi esférica, la rápida hidrólisis del precursor Alcoxido genera una distribución amplia y morfología irregular de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

### RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a ASDI por el financiamiento del proyecto "Óxidos semiconductores para la remediación ambiental".

### REFERENCIAS

- 1 Tanaka, Y.; Suganuma, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22, 83-89, 2001.
- 2 Navio, J.; Colon, G.; Macias, M.; Real, C.; Litter, M. *Appl. Catal. A* 1999, 177, 111-120.
- 3 Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. *Chem. Rev.* 95, 69-96, 1995.
- 4 Facchin, G. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 18, 29-59, 2000.
- 5 Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. *Chem. Rev.* 95, 69-96, 1995.
- 6 Ollis, D.; Al-Ekabi, H. *Eds. Elsevier, Amsterdam*, 481-494, 1993.
- 7 Tanabe, K.; Rodenas, E.; Hattori, H.; Yamaguchi, T.; Tanaka, Y.; Toyoshima, I.; Shokubai 21,214, 1979.
- 8 Makoto, T.; Mizukami, F.; Niwa, S.; Kiyozumi, Y.; Maeda, K.; Komppa, V.; *J. Mater. Chem.* 4, 585-589, 1994.
- 9 Rajeshwar, K.; Chenthamarakshan, C.; Goeringer, S.; Djukic, M.; *Pure Appl. Chem.* 73, 1849-1860, 2001.
- 10 Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. *J. Mater. Res.* 20, 1063, 2005.
- 11 Pavasupree, S.; Ngamsinlapasathian, S.; Nakajima, M.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 184, 163-169, 2006.
- 12 Brinker, J.; Scherer, G. "Sol-Gel Science", *Academic Press INC. Harcourt Brace Jovanovich*, 1990.
- 13 Yu, J.; Zhao, X.; Du, J.; Chen, W. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17, 163-171, 2000.
- 14 Facchin, G. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 18, 29-59, 2000.
- 15 Tanaka, Y.; Suganuma, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22, 83-89, 2001.
- 16 Baes, C.; Mesmer, R. "Hydrolysis of Cations", *A Wiley-Interscience publication*, USA, 1976.
- 17 SOLAR SAFE WATER. "Tecnologías Solares Para La Desinfección Y Descontaminación Del Agua". Editorial Escuela de Postgrado UNSAM, Argentina, 2005.
- 18 Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. "Chemical Modification Of Alkoxide Precursors" *J. Non-Cryst. Solids* 100, 65-76, 1988.

- <sup>19</sup> Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C.; Livage, J. "Hydrolysis Of Titanium Alkoxides: Modification Of The Molecular Precursor By Acetic Acid" *J. Non-Cryst. Solids* 89, 206-216, **1987**.
- <sup>20</sup> Cabrera, S.; El Haskouri, J.; Guillen, C.; Latorce, J.; Beltran-Porter, A.; Beltran-Porter, D.; Dolores, M.; Amorós, P. "Generalised Syntheses Of Ordered Mesoporous Oxides; The Atrane Route", *J. Soil Sci.* 2, 405-420, **2000**.
- <sup>21</sup> Cabrera, S. "Química En Medios Organizados Para La Obtención De Nuevas Alúminas, Aluminosilicatos Y Alpos Mesoporosos Con Tamaño De Poro Modulable", *Tesis Doctoral*, Universitat de València, España, **1999**.
- <sup>22</sup> Cabrera, S.; El Haskouri, J.; Beltran-Porter, A.; Beltran-Porter, D.; Dolores, M.; Amorós, P. "Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO<sub>2</sub>" *Solid State Sciences* **2000**, 2, 513-518.
- <sup>23</sup> Cabrera, S.; Salcedo, V.; Pujro, R.; Crespo, P.; Blanco, M.; Estrada, W.; Rodríguez, J.; Rimachi, C. "Silicotitanatos Sintetizados Por La Ruta De Los Atranos Aptos Para La Oxidación Fotocatalítica Del Fenol" *Rev. Bol. Quim.* 24, 33-37, **2007**.
- [<sup>24</sup>] Davydov, A. "Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces", *John Wiley & Sons*, **2003**.
- <sup>25</sup> Rodríguez, J.; Candal, R.; Solis, J.; Estrada, W.; Blesa, M. "El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades Y Limitaciones", *Solar Safe Water*, Argentina, **2005**.
- <sup>26</sup> Kim, J.; Lee, H. "Effect of Surface Hydroxyl Groups of Pure TiO<sub>2</sub> and Modified TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Cyanide", *Korean J. Chem. Eng.* 21, 116-122, **2004**.
- [<sup>27</sup>] JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), "Powder Diffraction Data for Minerals" *first supplement*, Pennsylvania, USA, **1981**.
- [<sup>28</sup>] Philips PW1877 Automated Powder Diffraction and Minerva Minerals Date Base.
- [<sup>29</sup>] Birks, L.; Friedman, H. "Particle Size Determination From X-Ray Line Broadening", *J. Appl. Phys.* 17, 687-692, **1946**.
- [<sup>30</sup>] Vera, C.; Aragón, R. "Evidencia Óptica De Semiconducción Directa en  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>" *anales AFA* 17, 170, **2005**.