

SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE TiO₂ CON NANOFIBRAS DE CARBONO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

Estefanía Blanco¹, Mario Borlaf², Julia María Raez³, María José López-Muñoz³, Rodrigo Moreno¹

¹ Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), C/Kelsen 5, 28049 Madrid, rmoreno@icv.csic.es

² Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Engineering, Empa, Laboratory for High Performance Ceramics, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland

³ Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid.

Resumen: En este trabajo se ha estudiado la síntesis de TiO₂ mediante el método sol-gel coloidal, optimizando el proceso en función de las características de los nanopulvos obtenidos. A continuación, se ha estudiado el efecto de la adición de nanofibras de carbono en la síntesis y en las características físicoquímicas de los soles y xerogeles. Para ello se ha controlado el tamaño de partícula, potencial zeta y la viscosidad de los diferentes soles. Los criogeles se han obtenido mediante el secado de los soles por liofilización y se han caracterizado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Finalmente, la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos ha sido determinada mediante la reacción de oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) bajo luz ultravioleta.

Palabras clave: Dióxido de titanio, nanofibras de carbono, fotocatalisis.

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, el dióxido de titanio (TiO₂), también conocido como titania, es un material cerámico de gran interés gracias a sus excelentes propiedades y sus diversas aplicaciones en una gran variedad de sectores. Es un material muy estable, no tóxico y barato, lo cual hace que se encuentre en utensilios de la vida cotidiana como blanqueante en dentífricos y pinturas, protector solar, en productos de cosmética, como sustrato de recubrimientos que se utilizan en materiales de fibra óptica, televisores, auto-esterilizantes, etc [1]. Muchas de estas aplicaciones se basan en sus propiedades ópticas y estructurales.

La titania se puede encontrar en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo. Es un óxido semiconductor, cuya diferencia energética entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), la llamada banda prohibida o “band gap” en inglés, oscila entre 3.0 y 3.2 eV, lo que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético [1,2] La irradiación de TiO₂ con luz UVA da lugar a la formación de pares electrón_{BC}-hueco_{BV}, fundamentales para que tenga lugar el proceso fotocatalítico. La rápida recombinación de estas cargas fotogeneradas, sin embargo, da lugar a una disminución de la eficiencia fotocatalítica del semiconductor. Una de las estrategias para evitar dicha recombinación es soportar la titania sobre materiales carbonáceos, capaces de incrementar la conductividad eléctrica y al mismo tiempo, desplazar el “band gap” del TiO₂ a la región visible, lo que resulta de interés para poder utilizar la radiación solar como fuente de irradiación.

Unos de los derivados carbonáceos más usados son los nanotubos de carbono (CNTs), cuyas propiedades permiten obtener materiales nanoestructurados con

nuevas propiedades, baja masa y excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo, la baja tasa de producción y un precio muy elevado limitan sus aplicaciones, por lo que se plantea como alternativa el uso de nanofibras de carbono (CNFs) [3]. Las CNFs presentan formas cilíndricas similares a los CNTs, con diámetro entre 100-200 nm y una longitud de hasta 500 μm diferenciándose estructuralmente de los CNTs en la forma en la que se apilan las láminas de grafito. Cabe destacar tanto su porosidad, en el rango de los macro- y mesoporos, como su estructura cristalina, que las dota de una elevada conductividad eléctrica y térmica, además de una elevada resistencia química [4,5].

El método sol-gel coloidal se basa en la hidrólisis rápida de precursores metálicos, que normalmente son sales inorgánicas (M_aX_b), orgánicas (acetatos, oxalatos, alcóxidos, etc) o, incluso, compuestos organometálicos, en presencia de un catalizador (ácido o básico). En este caso, lo que se obtiene inicialmente son agregados de nanopartículas del orden de las micras que gracias al proceso de peptización se van rompiendo hasta obtener un tamaño nanométrico [1,6].

En este trabajo se describe la síntesis de materiales nanoparticulados de TiO₂ con nanofibras de carbono mediante el método sol-gel coloidal. Tanto las características de los soles como las de los criogeles obtenidos por liofilización de los respectivos soles han sido evaluados mediante medidas de viscosidad, tamaño de partícula, fases presentes y actividad fotocatalítica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Para la síntesis de TiO₂ se emplearon como reactivos isopropóxido de titanio (IV) (97%, Sigma – Aldrich, Alemania), ácido nítrico (65%, Merck, Alemania) y agua Milli-Q. La relación molar agua:alcóxido utilizada fue

100:1, $H^+/Ti(iPrO)_4 = 0.2$ y la temperatura de síntesis 50 °C. En el caso de los soles con CNFs se estudiaron proporciones 1, 2 y 5% en peso con respecto a la titania. Los criogeles se obtuvieron a partir del secado de los soles mediante liofilización a -50 °C a vacío (Cryodos 50, Telstar, España) durante 24 h previa congelación en un rotavapor usando N_2 líquido.

El tamaño de partícula y el potencial zeta se determinaron mediante las técnicas de difracción láser y velocimetría láser Doppler, respectivamente, usando un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, Reino Unido). Para las medidas de potencial zeta se utilizó como electrolito inerte una disolución acuosa de $KCl 10^{-2}$ M donde se diluyeron los soles 100 veces, variando el pH con HCl y NaOH 0,1 M.

La estabilidad de los soles fue medida con el equipo Turbiscan Classic MA 2000 (Formulation, Francia) el cual se basa en medidas de Dispersión Múltiple de la Luz (en inglés "Multiple Light Scattering, MLS") en el infrarrojo cercano.

Para las medidas de ATD-TG se emplearon los equipos DTA7 y TGA7 (Perkin Elmer, EEUU), respectivamente. Las velocidades de calentamiento fueron de 10 °C/min en ambos casos y la atmósfera de trabajo fue aire. El intervalo de temperatura estudiado fue desde 25 hasta 1000 °C.

La estructura cristalina fue determinada por Difracción de Rayos X (DRX, Bruker D8 Advance, Alemania). La microestructura de los criogeles fue observada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, JEOL JEM 2200 FS, Japón).

Finalmente, las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 1 L de capacidad irradiado con una lámpara de descarga de mercurio de presión media de 150 W (Heraeus TQ-150, $\lambda_{max} = 365$ nm), con una concentración inicial de 5 ppm de As(III) y una carga de catalizador de 0,1 g/L.

3. RESULTADOS

Caracterización de los soles

El tamaño de partícula se midió tras el proceso de peptización, durante el cual se produce la rotura de los agregados formados por la rápida hidrólisis del isopropóxido de titanio(IV), hasta la obtención de agregados nanométricos constituidos por algunas partículas unitarias. En la **Figura 1** se observan las distribuciones de tamaño de soles con distinta concentración de CNFs, en las cuales se aprecia una distribución bimodal con una contribución mayoritaria en el rango nanométrico y otra de menor intensidad en el rango micrométrico, en torno a 4-5 μm . El primer pico podría estar asociado a las nanopartículas de titania (~20 nm en el sol sin CNFs) [6], mientras que el segundo puede corresponderse a la formación de aglomerados de

las mismas o de las propias nanofibras, cuyo carácter hidrófobo favorece su agregación.

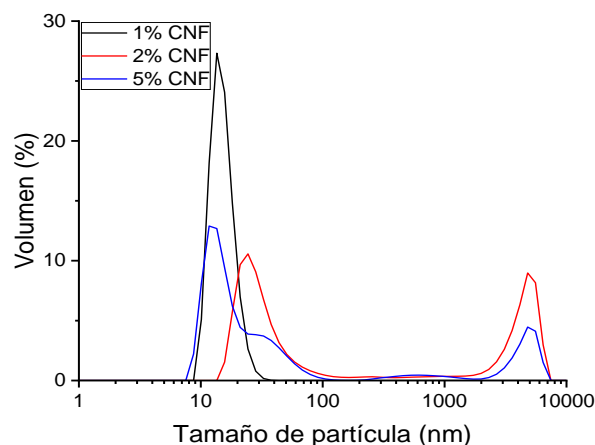


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula en % volumen de soles de TiO_2 con adiciones de 1, 2 y 5% en peso de CNFs.

En la **figura 2** se observan las curvas de transmisión de los diferentes soles peptizados. En ningún caso se observan procesos de sedimentación, indicando que los soles son estables y que el proceso de peptización ha finalizado. Además, cuando la concentración de CNFs aumenta, la transmisión disminuye, ya que el sol absorbe más luz.

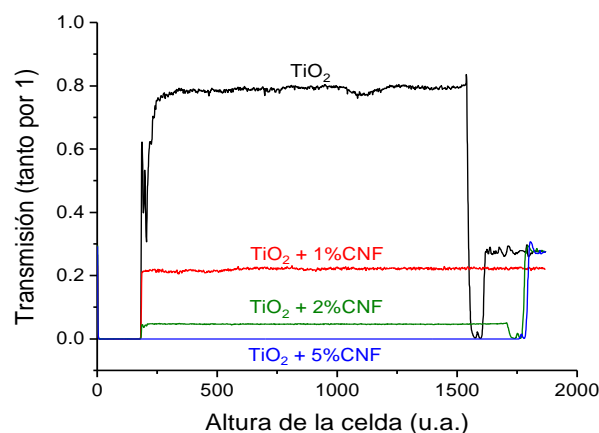


Figura 2 Medida de transmisión de los soles de TiO_2 y TiO_2 con 1, 2 y 5% en peso de CNFs.

En la **Figura 3** se representan las curvas de potencial zeta en función del pH del sol de titania, de las CNFs y del sol de titania con 5% de CNFs. En este último caso, el punto isoeléctrico (PIE) se da a $pH 5,8 \pm 0,2$, valor mayor que el de $TiO_2 (5,5 \pm 0,2)$ y el de las CNFs ($5,2 \pm 0,2$). Teniendo en cuenta el error en la medida, no se puede afirmar que las nanopartículas de titania se adsorban sobre la superficie de las CNFs. En todos los casos la zona de pH de mayor estabilidad es la correspondiente a $pH > 8$, aunque en el caso de suspensiones con nanofibras los valores absolutos de potencial zeta son relativamente bajos, poniendo de manifiesto la dificultad de su dispersión y su hidrofobicidad.

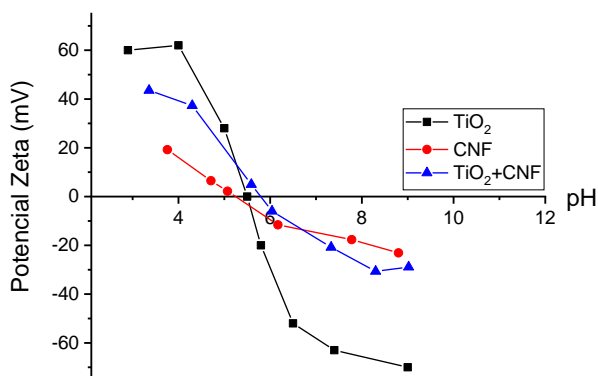


Figura 3. Potencial zeta vs pH del sol de titanía, de las CNF y del sol con 5% CNFs.

Caracterización de los Criogeles

Como producto de síntesis se obtuvo anatasa como fase mayoritaria con trazas de brookita (DRX no mostrados). Entre ambas fases, la anatasa es la más empleada para aplicaciones fotocatalíticas debido a que suele presentar una mayor actividad. En la **Tabla 1** se muestran los valores de superficie específica (S_E) de los criogeles con diferentes contenidos de CNFs sin ningún tratamiento térmico (excepto el correspondiente al proceso de desgasificación a 200 °C durante 120 min empleado para su medida). Se aprecia un incremento en la superficie específica con respecto a la del criogel de TiO₂ aunque se mantiene al aumentar la cantidad de CNFs.

Tabla 1. Superficie específica de los xerogeles con diferentes contenidos de CNFs.

TiO ₂ + CNFs	0%	1%	2%	5%
S_E (m ² /g)	173	243	257	215

En la **Figura 4** se presentan imágenes de TEM del criogel de TiO₂ con 5% de CNF. En ellas se pueden observar las CNFs en forma de aglomerados de gran tamaño. Dado que se dispersan en un sol de alcóxidos no se puede emplear un tratamiento prolongado con sonda de ultrasonidos porque produce la descomposición del sol que conduce a su gelificación.

Para medir la actividad fotocatalítica de los materiales preparados se ha estudiado la reacción de oxidación de As(III) a As(V) en agua. El interés de esta reacción es que el As(III) es mucho más tóxico y tiene mayor movilidad que As(V) por lo que el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico siempre requiere una etapa inicial de oxidación de arsenito a arseniato [7]. En la **Figura 5** se han representado los perfiles de conversión obtenidos para el óxido de titanio con 1 y 5% CNFs. En ambos casos se puede observar que el As(III) se elimina tras unos tiempos de irradiación parecidos, indicando que la reacción depende solamente de las nanopartículas de titanía. Además, otro dato interesante es que al final de la reacción no se cumple el balance de materia respecto a

arsénico, sino que casi un 60% de As queda adsorbido en el fotocatalizador, hecho que ayudaría a la eliminación global de este elemento de las aguas contaminadas.

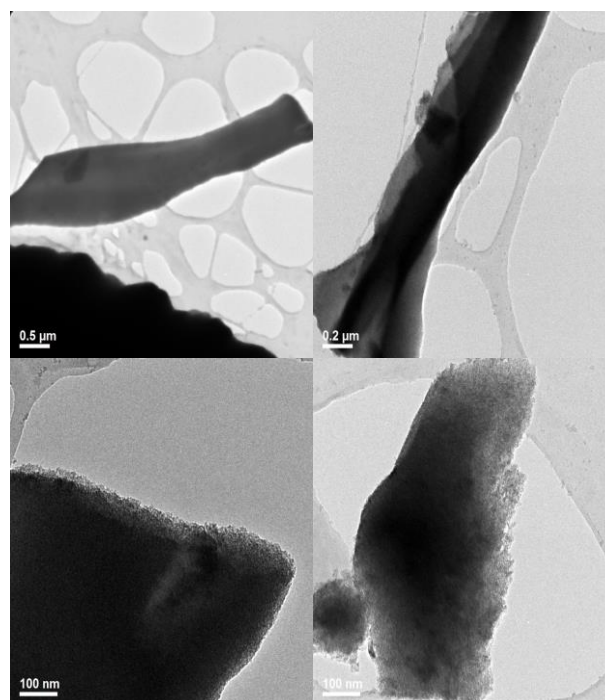


Figura 4. Imágenes de MET del criogel TiO₂ +5% CNFs.

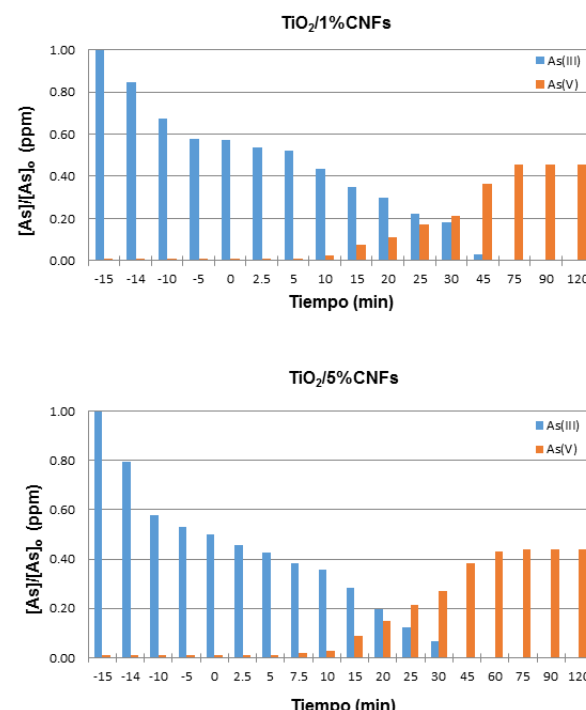


Figura 5. Perfiles de oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) en función del tiempo.

4. CONCLUSIONES.

El PIE del sol de titanía (5,5) es parecido al del sol con 5% de CNFs (5,8), lo que no permite confirmar que las

nanopartículas de TiO₂ están adsorbidas sobre la superficie de las CNFs. Tras el secado, el producto de síntesis obtenido es TiO₂ con anatasa como fase mayoritaria.

En cuanto a la actividad fotocatalítica, no se observan grandes diferencias entre las muestras con 1 y 5% CNFs, indicando que una mayor cantidad CNFs no da lugar a una mejora de dicha actividad. Además, casi un 60% del arsénico inicialmente presente en la disolución se queda adsorbido en el catalizador, por lo que estos materiales podrían ser usados en la fabricación de membranas para su empleo en procesos de descontaminación de aguas.

5. REFERENCIAS.

- [1] M. Borlaf. "Síntesis de Xerogeles y Preparación de Recubrimientos Nanoparticulados de TiO₂- Anatasa Dopada con Er³⁺ o Eu³⁺ para aplicaciones Fotoluminiscentes". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2013.
- [2] M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, A. L. Ortiz. "Effect of Er³⁺ doping on the thermal stability of TiO₂ nanoparticulate xerogels". *J. Nanoparticle Res.*, 15 [6] 1752-1761 (2013).
- [3] V. Carrillo. "Obtención de materiales de ZrO₂ con nanofibras de carbono y óxido de grafeno por colaje en cinta". Trabajo Fin de Grado. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2014.
- [4] D. Rodríguez Vidal, I. García-Cano, J. C. Fariñas, R. Moreno. "Rheological behaviour of submicron mullite-carbon nanofiber suspensions for Atmospheric Plasma Spraying coatings". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 [2] 475-483 (2014).
- [5] D. Sebastián del Río. "Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores". Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [6] M. T. Colomer, J. Guzmán, R. Moreno. "Determination of Peptization Time of Particulate Sols Using Optical Techniques: Titania as a Case Study". *Chem. Mater.* 20 [12] 4161-66 (2008).
- [7] M.J. López-Muñoz, A. Arencibia, Y. Segura, J.M. Ruez "Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO₂ and zero-valent iron". *Catalysis Today* 280 [1] 149-154 (2017).