

Efecto del método de síntesis en la morfología del TiO₂/Grafeno

Laura Nadxieli Palacios-Grijalva^{a,b,*}, Anatolio Martínez-Jiménez^a, Verenice Bautista-Arce^a, Armando Ruíz-Calderón^b.

^aUniversidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, DCBI-Ciencias Básicas, Área de Física Atómica Molecular Aplicada. San Pablo 180, D.F. 02200 MEXICO.

^bInstituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Instituto Tecnológico s/n, Tlalnepantla, Estado de México, 54070 MEXICO.

*E-mail: nadxielip@hotmail.com.

Recibido 30 Agosto 2013, Aceptado 04 Septiembre 2013

Resumen

En este trabajo se muestra la síntesis de TiO₂ por el método de sol gel, utilizando como precursor el isopropóxido de titanio (TTIP) y por precipitación con el precursor de tetracloruro de titanio (TiCl₄). La síntesis del óxido de grafito se llevó a cabo aplicando el método de Hummer modificado. La incorporación de este material a la síntesis de TiO₂ se realizó por dos tratamientos: hidrotérmico y microondas. Los materiales fueron caracterizados por AFM y DRX. Lo que nos permitió observar las ventajas del método de sol gel sobre el método por precipitación.

Palabras clave: Grafeno, TiO₂, sol gel, precipitación, TTIP, TiCl₄, microondas.

Abstract

This paper describes the synthesis of TiO₂ by the sol gel method using as precursor titanium isopropoxide (TTIP) and by precipitation method the precursor of titanium tetrachloride (TiCl₄). The graphite oxide synthesis was carried out using the modified Hummer method. The addition of graphene to the TiO₂ was performed by two different treatments: hydrothermal and microwave. The materials were characterized by AFM and XRD. This allowed to observe the advantages of the sol-gel method on the precipitation method.

Keywords: Graphene, TiO₂, sol gel, precipitation, TTIP, TiCl₄, microwave.

1. Introducción

El grafeno ha atraído mucha atención en los últimos años debido a las excelentes propiedades que exhibe, y es considerado como un material muy prometedor en gran número de aplicaciones. Entre sus propiedades podemos destacar una gran resistencia mecánica, al menos 200 veces superior al acero, así como una elasticidad alta [1], además de una conductividad térmica y eléctrica alta [2]. Con propiedades que lo ubican entre semiconductor y metal, en el que los electrones se mueven con mayor facilidad, al menos cien veces más rápido que en el silicio, pero presenta la ventaja de calentarse menos que éste al conducir los electrones [3], es transparente y absorbe alrededor del 3 % de la luz incidente, puede absorber la luz en cualquier longitud de onda en el espectro electromagnético desde el ultravioleta hasta longitudes de onda visibles e infrarrojo lejano [4].

El grafeno es una lámina monoatómica plana de átomos de carbono de un solo átomo de espesor, en las que dichos átomos se encuentran colocados en una red hexagonal plana, unidos mediante enlaces covalentes. Cuando las capas de grafeno se apilan una sobre otra dan origen al grafito.

Aunque el grafeno se conoció desde hace más de 8 décadas, se le prestó poca importancia ya que Landau argumentaba que los cristales bidimensionales eran inestables termodinámicamente y no podían existir [5], no fue sino hasta en el 2004 que Novoselov y Geim fueron capaces de obtener e identificar por vez primera láminas individuales de Grafeno por una técnica muy

simple: la exfoliación mecánica a partir de hojuelas de grafito [6]. Seis años después, los científicos rusos ganaron el premio Nobel en Física por sus aportaciones a la ciencia básica relacionadas con las propiedades de ese cristal de carbono bidimensional.

Por otro lado el TiO₂ ha sido ampliamente utilizado como pigmento, en protectores solares, en pinturas, pomadas, etc. Se han dedicado grandes esfuerzos a la investigación de TiO₂, lo que ha llevado a muchas aplicaciones prometedoras en áreas como energía fotovoltaica y la fotocatalisis. Aplicaciones que están estrechamente relacionadas con sus propiedades ópticas. Sin embargo, el uso eficiente de TiO₂ a veces fue impedido por su banda prohibida. El intervalo de banda mayor de TiO₂ se encuentra en el régimen de UV (3,2 eV para la fase anatasa), que es solo una pequeña fracción de la energía del sol (<10%). Por lo tanto, uno de los objetivos de mejora del rendimiento de TiO₂ es para aumentar su actividad óptica desplazando el inicio de la respuesta de la radiación UV a la región visible y una forma de lograr este objetivo es el dopaje de TiO₂. [7].

El presente trabajo es una contribución al desarrollo de nuevos materiales a partir de Grafeno y TiO₂ con aplicación en celdas solares, con la finalidad de obtener celdas solares de mayor eficiencia. Así mismo, plantea la posibilidad de obtener materiales más flexibles y de menor peso en comparación con las tradicionales celdas de silicio.



2. Parte experimental.

a) Síntesis de Óxido de Grafito.

La síntesis de óxido de grafito se llevó a cabo a partir del método de Hummers modificado [8], el cual parte de una solución de H₂SO₄, NaNO₃ y grafito a una temperatura de 0° , a la cual se le agregó KMnO₄ y H₂O para llevar a cabo una reacción de oxidación durante 2 hrs a temperatura ambiente. Posteriormente a una temperatura de 98 °C se le adicionó H₂O₂ para eliminarlos remanentes de la oxidación. La suspensión se lavó con H₂O desionizada y HCl al 5%. Finalmente se secó en el rotavapor a 50°C hasta obtener el óxido de grafito. Figura 1



Figura 1. Tratamiento por microondas, a) Grafeno/TiO₂ (TTIP) y b) Grafeno-TiO₂(TiCl₄)

b) Síntesis de Óxido de titanio con tetraisopropóxido de titanio (TTIP) e incorporación del óxido de grafito.

Se empleó la metodología de sol gel a partir de TTIP como precursor y 2-propanol, HCl y HNO₃ como catalizadores y H₂O como agente gelante. El gel formado se secó a 60 °C por 24 h, posteriormente se calcinó a 300 y 500 °C durante 2 hrs con rampa de calentamiento de 5 °C/min, obteniéndose así un sólido.

La incorporación de óxido de grafito/TiO₂ se llevó a cabo por dos tratamientos: hidrotérmico y microondas.

i) En el tratamiento hidrotérmico: óxido de grafito se diluyó en H₂O y se sonicó durante 1 h, a la solución se le añadió etanol (EtOH) y se introdujo junto con el TiO₂ a 300 y 500 °C en reactores de plástico de 1 L, la solución se mantuvo a 120 °C por 24 h. En la tabla 1 se presentan las muestras obtenidas de TiO₂/Grafeno, especificando sus pesos con respecto al tiempo de sonicación al final del proceso.

Tiempo de μ W Grafeno/TiO ₂	Tiempo de sonicación del óxido de grafito.			
	30 min	1 h	1.5 hrs	2 hrs
10 min	0.24 g	0.2073 g	0.1623	0.2442 g

Tabla 1. Muestras de Grafeno/TiO₂ obtenidas por el método de sol gel, utilizando TTIP como precursor.

ii) En el tratamiento por microondas, óxido de grafito se sonicó a los tiempos de 30 min, 1 h, 1.5 y 2 hrs en H₂O, enseguida se le adicionó EtOH y se incorporó el TiO₂ calcinado a 500 °C, se ajustó el pH básico con ayuda de NaOH (Hidróxido de sodio) a la solución y se colocó en un microondas marca CEM modelo Discover SP con las siguientes condiciones (150 °C, 150 W, 10 min), finalmente la solución se secó por filtración. Tabla 2.

Tiempo de calcinación de TiO ₂	Tiempo de sonicación del óxido de grafito			
	30 min	1 h	1.5 hrs	2 hrs
300 °C	0.9985 g	0.9856 g	1.1368 g	1.0058 g
500 °C	0.9156 g	1.0001 g	0.9532 g	0.9800 g

Tabla 2. Muestras de Grafeno/TiO₂ variando el tiempo de sonicación utilizando TTIP como precursor con 10 min de exposición de

c) Síntesis de óxido de titanio con tetracloruro de titanio (TiCl₄) e incorporación del óxido de grafito.

El TiO₂ se sintetizó por el método de precipitación utilizando como precursor TiCl₄ y se incorporó con el óxido de grafito a partir de dos tratamientos: precipitación y microondas.

Se partió de óxido de grafito el cual fue sonicado por 1 h en H₂O, enseguida se le adicionó cuidadosamente TiCl₄ y la solución se sonicó 2 hrs más, posteriormente se permitió un envejecimiento de la solución manteniéndola a 90 °C por 24 hrs. Finalmente se centrifugó a 2000 rev/min por 30 min, para facilitar la remoción del HCl y se secó en el rotavapor con EtOH hasta obtener un sólido oscuro.

En el tratamiento por microondas, se partió de óxido de grafito con sonicación de 1 h en H₂O, para posteriormente adicionarle TiCl₄, la solución se dejó en sonicación durante 2 h más, enseguida se ajustó el pH con NaOH, la solución fue introducida al microondas a una temperatura 150 °C y potencia de 150 W durante 5, 10, 15, 20 y 25 min, finalmente las soluciones fueron secadas por filtración. En la tabla 3 se presentan las muestras obtenidas.

Tiempo de sonicación del óxido de grafito.	Tiempo de exposición a microondas del Grafeno/TiO ₂				
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
1 h	0.4892 g	0.1362 g	0.2361 g	0.2224 g	0.3601 g

Tabla 3. Muestras de Grafeno/TiO₂ utilizando TiCl₄ por microondas

3. Resultados y Discusión

La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips modelo X'pert MPD con tubo de Cu y K α de 1.5045 Å. La morfología se

estudió con un microscopio de sonda de barrido Digital Instruments y controlador NanoScope III, empleando microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La Figura 2 muestra los patrones de difracción que corresponden al óxido de grafito (GO) y Grafeno/TiO₂ sintetizado por sol gel y empleando los tratamientos: hidrotérmico, microondas y envejecimiento. Se observa en cada uno de ellos los picos característicos del TiO₂ en su fase anatasa, y los picos pertenecientes al óxido de grafito, a excepción del preparado por el método de precipitación (envejecimiento), en el que no se observan todos los picos.

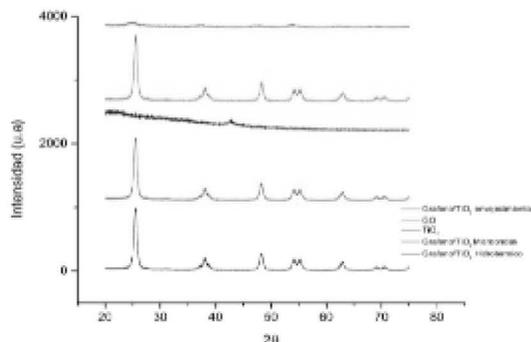


Figura 2. Patrones de DRX de las muestras de Grafeno/TiO₂ por diversas metodologías y Óxido de Grafito.

La figura 3 corresponde a el difractograma de muestras de TiO₂/Grafeno sintetizadas por sol gel, aplicándoles un tratamiento hidrotérmico con diferentes temperaturas de calcinación 300°C con una fase anatasa y 500°C con aparición de la fase rutilo.

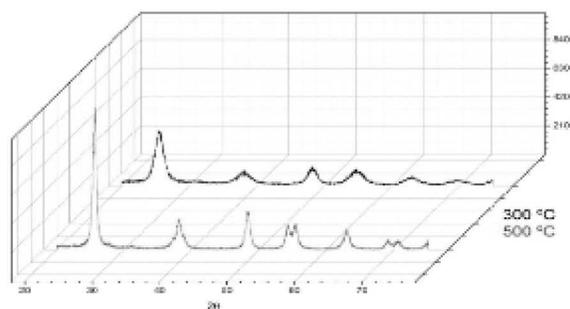


Figura 3. Patrones de DRX de Grafeno/TiO₂ calcinada a 300 °C y 500°C.

En la Figura 4 se observa la superficie del óxido de grafito analizado por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), sintetizado por Hummers modificado, el cual presenta una superficie irregular donde no existe un tamaño de grano definido.

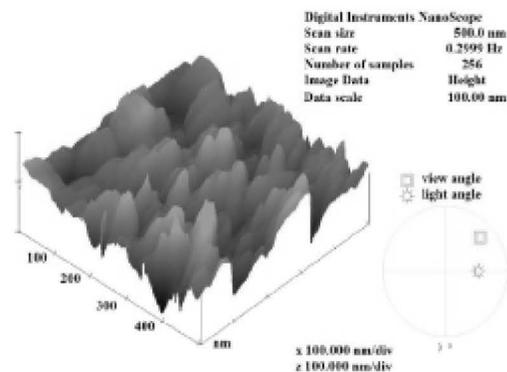


Figura 4. AFM de a). Óxido de grafito

En la Figura 5a y 5b muestran el TiO₂ sintetizado por el método de sol gel y calcinado a 300°C con un tamaño de grano 68.78 nm y el TiO₂ calcinado a 500°C con un tamaño de grano de 45.98 nm, por tanto la calcinación a mayor temperatura genera tamaños de grano más pequeño.

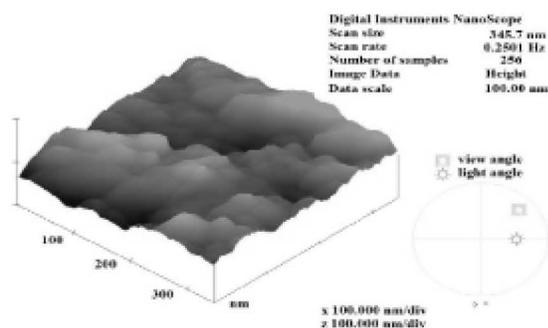


Figura 5a. AFM de TiO₂ calcinada a 300 °C

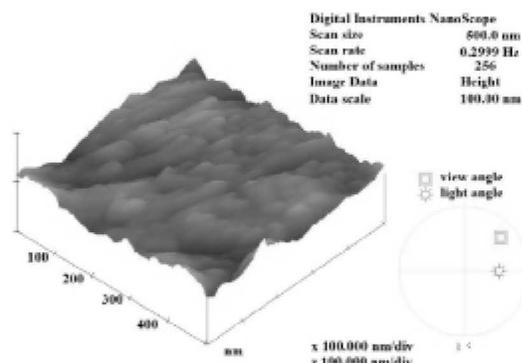


Figura 5b. AFM de TiO₂ calcinada a 500 °C

En la Figura 6a y 6b se presentan las micrografías de Grafeno/TiO₂ por el método de sol gel y tratamiento hidrotérmico calcinadas a 300 y 500 °C. Se puede observar que el tamaño de grano disminuye conforme la temperatura de calcinación aumenta.

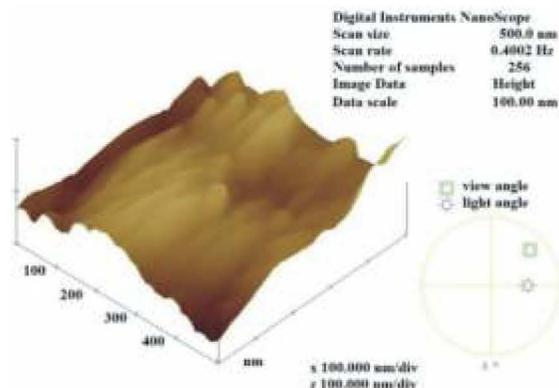


Figura 6a. Superficie homogénea de la muestra calcinada a 500°C por tratamiento hidrotérmico

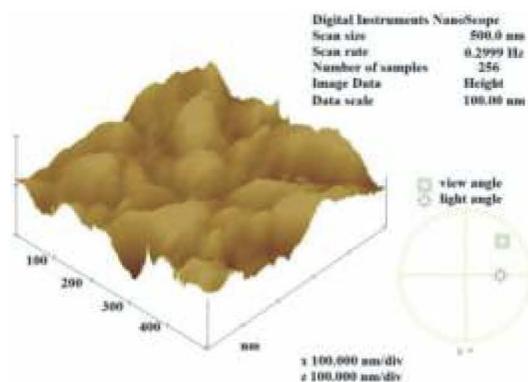


Figura 6b. Micrografía de la muestra calcinada a 300 °C y tratamiento hidrotérmico con un tamaño de grano de 48.19nm.

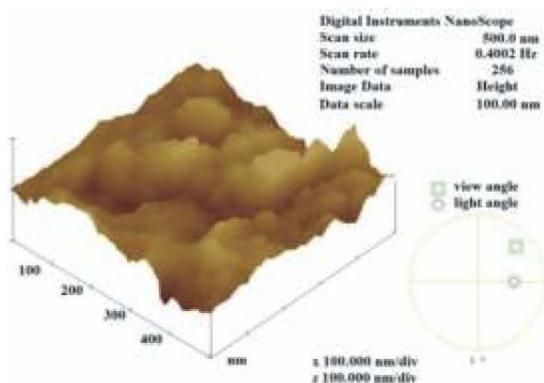


Figura 6c. Micrografía de la muestra calcinada a 500 °C por tratamiento de microondas.

La micrografía de la Figura 7 muestra una superficie regular de una muestra de TiO₂/Grafeno por método sol gel pero por microondas, la cual genera tamaños de grano de 18nm siendo estos, los más pequeños respecto al tratamiento hidrotérmico.

En la Figura 7a se presenta la micrografía de TiO₂/Grafeno utilizando como precursor (TiCl₄), y con tratamiento por precipitación (envejecimiento), lo que se observó fue una superficie irregular donde los tamaños de partícula están poco definidos (figura 7a) en contraste con el tratamiento por microondas donde la superficie es más homogénea y tamaño de grano de 21.66 nm, figura 7b.

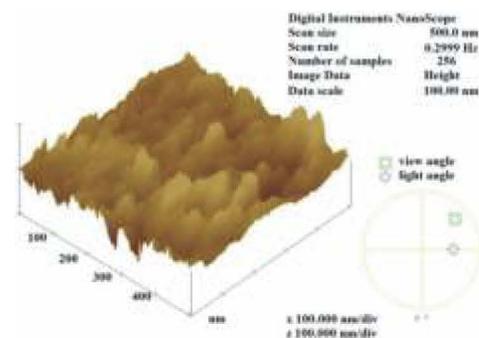


Figura 7a Micrografía de TiO₂/grafeno -TiCl₄ por precipitación.

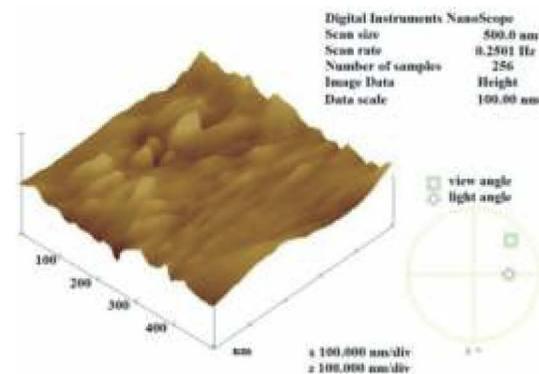


Figura 7b. Micrografía de TiO₂/grafeno -TiCl₄ por 10 min. en microondas.

4. Conclusiones

Se logró sintetizar Grafeno/TiO₂ mediante los métodos de sol gel y precipitación, con tratamientos hidrotérmico, microondas y precipitación (envejecimiento). Las micrografías de AFM muestran que el tratamiento de microondas nos proporciona tamaños de grano más pequeños en comparación con los otros tratamientos, se observó también que las superficies son más regulares en los tratamientos hidrotérmicos y microondas en contraste con el método por precipitación. Por lo que respecta a la temperatura de calcinación es recomendable si deseamos tamaños de grano pequeños y superficies regulares calcinar a altas temperaturas. Finalmente para la

preparación de la Titania se recomienda usar el método de sol gel usando como precursor TIIP, ya esto permite controlar mejor la síntesis de los materiales.

5. Agradecimientos.

Los autores agradecen a M. Maubert del área de Química de Materiales (UAM-Azc) por la obtención de los DRX.

6. Referencias

1. Lee, C. *Science*. **2008**, 321, 385
2. Peres. *Reviews of Modern Physics*.**2010**, 82, 2673-2700
3. Palacios,T.
<http://www.20minutos.es/noticia/1799506/0/grafeno/material/futuras-crisis/>.(accesado 23 abril 2013)
4. Ferrari, A.C.; Novoselov, K.S. *Nature Communications*.**2011**, 458
5. Landau, L.; *Physik Z., Sowjetunion*. **1937**, 11, 26.
6. Novoselov, K.S.; Geim, A.K. *Electric Field Effect in Atomically thin carbon films science*.**2004**, 306,666-669
7. Chen, X.; Liu, L.; Yu, P-Y.*Chem. Rev*. **2007**, 107, 2891-2959.
8. Hummers W.S.; Offeman, *JACS*. **1958**, 80, 1339.