

# Evaluación de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidas por el método sol-gel

## Evaluation of the photocatalytic activity of T- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures obtained by sol-gel method

### Avaliação da atividade fotocatalítica de nanoestruturas T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido pelo método de sol-gel

Angela Mercedes Raba-Páez<sup>1</sup>, Ciro Falcony-Guajardo<sup>2</sup>, Miryam Rincón-Joya<sup>3</sup>

**Forma de citar:** A. M. Raba-Páez, C. Falcony-Guajardo, M. Rincón-Joya “Evaluación de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidas por el método sol-gel”, *Respuestas*, vol. 21, no. 2, pp. 80-91, 2016.

Recibido:  
Enero 29 de 2016

Aceptado:  
Mayo 31 de 2016

80

### Resumen

**Antecedentes:** La fase T del pentóxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) absorbe energía en la región del ultravioleta lo que lo hace un material promisorio en aplicaciones fotocatalíticas. **Objetivo:** En este trabajo se sintetizó, caracterizó y evaluó la actividad fotocatalítica, en la degradación de Rodamina B, del T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Metodología:** Las muestras fueron preparadas por el método sol-gel siguiendo dos procedimientos diferentes (NH<sub>4</sub>OH y H<sub>2</sub>O); los materiales fueron sinterizados a temperaturas de 650 °C y 750 °C y caracterizados por DRX, MEB y espectroscopias IR e UV-vis. **Resultados:** El NH<sub>4</sub>OH modifica el tamaño cristalino, la energía de banda gap y la porosidad del T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, además inhibe el crecimiento de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en el proceso sol-gel, por lo tanto se ve modificada la cinética para la degradación de Rodamina B. La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras es predominantemente determinada por el equilibrio de absorción y la cinética de la reacción. **Conclusión:** Los resultados de caracterización estructural, morfológica, vibracional y óptica permiten inferir que se obtuvo la cristalización del T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y que a 750 °C el material exhibió una mayor eficiencia en la actividad fotocatalítica.

**Palabras clave:** caracterización, catalizador, fotocatalisis, pentóxido de niobio, sol-gel.

### Abstract

**Background:** T phase of Niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) absorbs energy in the ultraviolet region which makes it a promissory material in photocatalytic applications. **Objective:** In this work the T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was synthesized, characterized and its photocatalytic performance for degradation of Rhodamine B was evaluated. **Methods:** The samples were made by the sol-gel method following two different procedures (NH<sub>4</sub>OH and H<sub>2</sub>O); the materials were sintered at 650 °C and 750 °C temperatures and later characterized by XRD, SEM, IR and UV-vis spectroscopy. **Results:** NH<sub>4</sub>OH modifies the T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystalline size, band-gap energy, and porosity, besides inhibiting the growth of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles in sol-gel process, and therefore the kinetics for Rhodamine B degradation are modified. The photocatalytic activity of the nanostructures is dominantly determined by adsorption equilibrium and reaction kinetics. **Conclusions:** The results of structural, morphological, vibrational and optic characterization allow to conclude that the crystallization of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<sup>1</sup>Magíster en Ciencias-Física  
Profesora e Investigadora  
Departamento de Física  
angelamercedesrp@ufps.edu.co  
ORCID: 0000-0001-8147-6323  
Universidad Francisco de Paula  
Santander  
Cúcuta-Colombia

<sup>2</sup>Doctorado en Física  
Profesor Investigador  
CINVESTAV III-E Departamento  
de Física - Centro de  
Investigación y Estudios  
Avanzados del IPN, Av.  
Instituto Politécnico Nacional  
2508 Col.  
cfalcony@fis.cinvestav.mx  
ORCID: 0000-0001-9986-0809  
San Pedro Zacatenco,  
México D.F.-México

<sup>3</sup>Doctorado en Física  
Profesora e Investigadora  
Departamento de Física  
mrinconj@unal.edu.co  
ORCID: 0000-0002-4209-1698  
Universidad Nacional de  
Colombia sede Bogotá  
Bogotá - Colombia

was achieved, and that the material treated at 750°C showed an increased efficiency in the photocatalytic activity.

**Key words:** characterization, catalyst, photocatalysis, niobium pentoxide, sol-gel.

### Resumo

**Antecedentes:** A fase T do pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) absorve energia na região do ultravioleta tornando-se um material promissor para aplicações catalíticas. **Objetivo:** Neste estudo foi sintetizado, caracterizar e avaliar a actividade fotocatalítica na degradação de Rodamina B, o  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ . **Metodologia:** As amostras foram preparadas pelo método de sol-gel, seguindo dois procedimentos diferentes: ( $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Finalmente as amostras foram sinterizadas a temperaturas de 650 °C e 750 °C para logo ser caracterizadas por: DRX, SEM e espectroscopia de IV e UV-VIS. **Resultados:** O uso do  $\text{NH}_4\text{OH}$  modifica o tamanho dos cristalitos, a energia da banda e a porosidade do  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ , também inibe o crescimento de nanopartículas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no processo sol-gel, por conseguinte, a cinética de degradação de Rodamina B. A é modificado. **Conclusão:** Os resultados da caracterização estrutural, morfológica, vibracional e óptico permitem inferir que foi obtido a cristalização da  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ . Assim, as amostra em 750 °C apresentam uma maior eficiência na actividade fotocatalítica.

**Palavras-chave:** caracterização, catalisador, fotocatalise, pentóxido de niobio, sol-gel.

## 1. Introducción

El pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) es de gran importancia desde el punto de vista tecnológico, ya que presenta absorción de energía en la región del ultravioleta, por lo que este semiconductor se puede usar en la protección de materiales sensibles a esta radiación. El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo cristaliza en la forma TT a alrededor de 773 K y en las formas T y H a temperaturas mayores. Específicamente las notables propiedades físico-químicas de la fase T del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (estructura ortorrómbica) hacen de él un material promisorio en aplicaciones fotocatalíticas [1], debido a que durante el proceso de síntesis es posible lograr el control de variables como la estructura y la morfología [2]. A pesar de la importancia tecnológica de éste sistema nanoparticulado en la literatura no se han reportado muchos métodos de preparación a causa de que los iones  $\text{Nb}^{5+}$  son inestables en soluciones acuosas [3]-[5]. Estudios que emplean el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como fotocatalizador [1] generalmente aplican este material en la

forma micrométrica, obtenido a través de una simple calcinación del óxido comercial [6] o a través de tratamientos con reactivos como el peróxido de hidrógeno, ácidos y bases. Esto resulta ser un inconveniente para la fotocatalisis heterogénea ya que éste fenómeno es superficial dependiente en su mayoría del área superficial de los grupos superficiales adsorbidos (tales como OH-) y por lo tanto dependiente también del tamaño de partícula obtenido. En general, el uso de fotocatalizadores semiconductores para la oxidación aeróbica de moléculas orgánicas tiene ventajas eficientes y prácticas desde el punto de vista económico, ecológico, de reutilidad y durabilidad. Además, para la utilización efectiva de energía procedente de la radiación solar, es necesario desarrollar un material que responda a la luz visible [7], [8].

Para obtener nanoestructuras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se han empleado los métodos sol-gel y de precipitación además del método Pechini. Nanopartículas de pentóxido de niobio han sido sintetizadas empleando como precursor

la sal NbCl<sub>5</sub>, seguido por la oxidación, parte fundamental de la síntesis de niobatos nanoestructurados. En esta vía se ha empleado con bastante éxito el método de precursores poliméricos (método Pechini) en la obtención de óxidos nanométricos [9]. En [10] se prepararon polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por procesamiento hidrotermal usando pentabutoxido de niobio como precursor químico. En tanto que en [11] las nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se obtuvieron a través de un proceso mecanoquímico. En [12] se reporta una técnica básica de producción vía sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hidrolizando un alcóxido de niobio en la presencia de ácido acético, seguido por la calcinación de los geles para producir finalmente la fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En [2] se presenta la preparación de polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a través del método del peróxido oxidante empleando oxalato de niobio amoniacal (NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O) como precursor de partida; estas nanopartículas presentaron fases mezcladas de la estructura ortorrómbica-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y de la fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> $\cdot$ nH<sub>2</sub>O. En [13] se presenta la preparación de polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo preparados por la técnica sol-gel, cuyas estructuras cristalinas fueron analizadas a través de un proceso de tratamiento térmico controlado. Ristic et al. [14] reportó la preparación de polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por el método sol-gel usando Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> como precursor de partida; inicialmente los polvos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron amorfos y al ser sometidos a una temperatura de 500 °C mostraron la fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en tanto que a 650 °C se obtuvo la fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En el trabajo de Uekawa et al. [3] también se reportó la síntesis de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> siguiendo también una ruta sol-gel, estas mostraron estar altamente cristalizadas y un diámetro de 4,5 nm.

En diferentes estudios se ha mostrado que el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presenta propiedades fotocatalíticas como oxidación selectiva de contaminantes orgánicos [15], [16], fotodegradación de tintes orgánicos y producción de hidrógeno [17]. Por ejemplo, la mezcla de los catalizadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

fue probada en dehidrogenación oxidativa de etano a 550 °C [18]. Específicamente nanocristales de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporoso han sido empleados potencialmente en varias aplicaciones, como fotocátalisis, catálisis, sensores y bioelectroquímica, mostrando así la relevancia de su estructura mesoporosa. En [19] se investigó la aplicación de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la producción de hidrógeno fotocatalítico, incorporando en su estructura mesoporos ensamblados de manera específica; la síntesis se realizó por un método modificado de sol-gel con la adición directa de un surfactante mesoporoso. En [20], un trabajo desarrollado previamente, se presentaron los resultados de la evaluación de propiedades fotocatalíticas del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sintetizado por el método Pechini, en procesos fotoinducidos de degradación de Rodamina B y Atrazina.

Se eligió el método sol-gel ya que con éste se obtienen muestras homogéneas tratando los precursores a bajas temperaturas. La principal ventaja del método sol-gel es que los reactivos se mezclan, en la gran mayoría, a nivel atómico, hecho que puede incrementar la velocidad de la reacción y así disminuir la temperatura de síntesis [21]. En este trabajo se prepararon muestras en polvo de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por dos 2 rutas de síntesis del método sol-gel. Se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la estructura de los polvos obtenidos, Microscopía Electrónica de Barrido para analizar su morfología, espectroscopia Infrarroja para estudiar la respuesta vibracional de los óxidos obtenidos y espectroscopia UV-vis para estimar el valor de energía de gap; complementario a esto se midió el área superficial específica mediante fisorción de nitrógeno y propiedades de estabilidad coloidal con dispersión de luz dinámica. Finalmente se analizó la respuesta fotocatalítica de las nanoestructuras frente a las propiedades establecidas mediante las caracterizaciones realizadas. Para esto se estudió la degradación de la Rodamina B (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl) (usada como indicador de

colorantes o colorante, con un pequeño grado de toxicidad) como una función del tiempo bajo la presencia del fotocatalizador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Este tipo de análisis ha sido reportado en [2] para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado por el método del peróxido oxidante, lo que permitió tener un referente y así establecer que los óxidos sintetizados por las rutas sol-gel empleadas, mostraron la capacidad de degradar Rodamina B, desde una reacción redox producida bajo la acción de radiación UV.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Síntesis de materiales

Para la síntesis de materiales se siguió el procedimiento presentado en [14]. Como precursor se usó etóxido de niobio  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  (Alfa Aesar 99,99%) para desarrollar dos rutas de síntesis independientes: (1) se agregó 4,35 g del precursor de niobio a 90 ml de etanol absoluto bajo agitación vigorosa durante 12 horas, posteriormente se adicionó 5 ml de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Panreac 30%) gota a gota, continuando en agitación vigorosa durante 12 horas más; (2) se agregó 4,35 g del precursor de niobio a 90 ml de etanol absoluto bajo agitación vigorosa durante 12 horas, posteriormente se adicionó gota a gota 1 ml de agua destilada, continuando en agitación vigorosa durante 12 horas más. A continuación los sistemas fueron transferidos a discos Petri y sometidos, en plancha, a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante media hora. Luego los sólidos obtenidos se secaron en horno a  $160^\circ\text{C}$  (a una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) por 4 horas, debido a que el gel aún contenía grupos hidroxilo quimisorbidos en la superficie de los poros. Finalmente se prepararon porciones de cada material para ser calcinados a temperaturas de  $650^\circ\text{C}$  ( $5,2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y  $750^\circ\text{C}$  ( $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ) por 2 horas.

### 2.2 Técnicas de caracterización

Para el análisis estructural de las muestras y la determinación de las fases cristalinas se

empleó un Difractómetro Xpert PANalytical Empyrean Serie II Alpha 1 con radiación  $\text{Cu K}_{\alpha 2}$ ,  $\lambda = 1,54442 \text{ \AA}$ , operando a 40 mA, a un paso de  $0,05^\circ$  en 50 segundo, en un rango  $2\theta$  de  $5-80^\circ$ . La identificación de las fases cristalinas se realizó usando el software X'Pert HighScore PANalytical y la identificación del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se realizó contrastando los resultados obtenidos con los almacenados en el Power Diffraction File (PDF). Para realizar el análisis morfológico de los materiales obtenidos se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANA 200, operando a 5,0 kV. Se empleó la espectroscopia IR con el fin de confirmar la ausencia o presencia de especies absorbidas en la superficie de la fase de interés del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Para ello se prepararon pastillas de las muestras con bromuro de potasio de alta pureza y los análisis se realizaron en un Espectrómetro IR Prestige-21 Shimadzu, empleando una resolución de  $8\text{cm}^{-1}$  y 8 corridos. Se determinó la energía de gap de las muestras a  $750^\circ\text{C}$ , de los espectros de reflectancia obtenidos con espectrofotómetro UV-vis Cary 5000 en el modo de reflectancia difusa. Finalmente se realizaron análisis de dispersión dinámica de luz (DLS por su nombre en inglés) para evaluar la estabilidad coloidal de los materiales. Para ello se empleó un equipo Zetasizer Nano Series Malvern Instruments 2EN3600, a temperatura ambiente.

### 2.3 Ensayos fotocatalíticos

Para el análisis de la respuesta fotocatalítica de los óxidos de niobio se empleó un fotoreactor FotoQ200 a temperatura ambiente con una fuente de radiación de mercurio (Hg) a baja presión, con intensidad entre  $0,036 - 0,880 \text{ mW}/\text{cm}^2$  operando a máxima intensidad y longitud de onda de excitación de 254 nm. Se prepararon soluciones de Rodamina B, de 250 mL de Rodamina B acuosa (Merck, 2,5 mg/L, 0,001 g por 500 ml de agua Mili Q), en exposición a la luz directa. Posteriormente se realizó la recolección de muestras de ensayos

fotocatalíticos y medición en absorbancia UV de las mismas; a intervalos de tiempo regulares las muestras fueron recogidas y examinadas en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu-UV1800 en el modo absorbancia) a 554 nm para la Rodamina B, en un barrido de longitud de onda de 200 a 900 nm.

### 3. Resultados y análisis

#### 3.1 Caracterización de materiales

Los análisis de DRX confirman que las temperaturas elegidas son adecuadas para hacer seguimiento a la estabilización y cristalización de la fase T del óxido. Los difractogramas de las muestras obtenidas revelaron que la intensidad y nitidez de todos los picos de difracción se incrementa con el aumento de la temperatura de cristalización, hecho que evidencia la formación de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la fase T. En

la Figura 1 se presentan los patrones DRX de las muestras sintetizadas, sometidas a 650 °C y 750 °C. En los patrones de las muestras cristalizadas a 750 °C se identificó la estructura ortorrómbica debido a la existencia de picos de difracción dominantes acordes con el PDF No. 30-0873 para la fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se infiere que el crecimiento cristalino se vio favorecido cuando la condensación fue catalizada en medio básico. Este comportamiento se atribuye al hecho de que al emplear un catalizador básico probablemente no se complete la hidrólisis y se produzca repentinamente la condensación; la condensación básica produce cadenas poliméricas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, conduciendo a la formación de especies más compactas, es decir, partículas de menor tamaño. Los tamaños cristalinos, determinados con la ecuación de Scherrer, se presentan en la Tabla I.

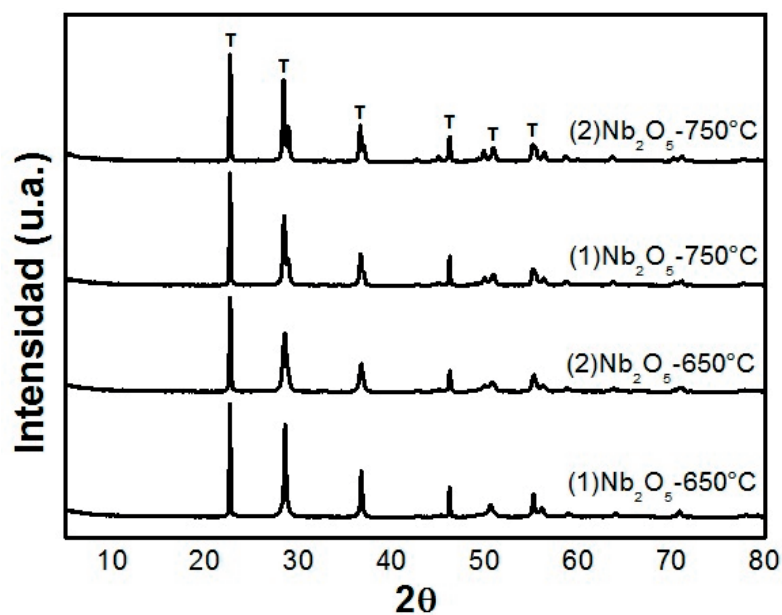


Figura 1. Patrones de DRX de las muestras sintetizadas, sometidas a 650 °C y 750 °C. En estos espectros se distinguen los principales picos cristalinos correspondientes a la fase T del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
Fuente: Autor.

En las imágenes de MEB de la Figura 2 se distingue una subestructura de aglomerados de simetría cuasi-esférica, que contiene partículas con morfología definida, más

notoria en la imagen (a). A 750 °C las muestras presentan isotropía morfológica lo que indica que ésta temperatura es adecuada para su crecimiento.

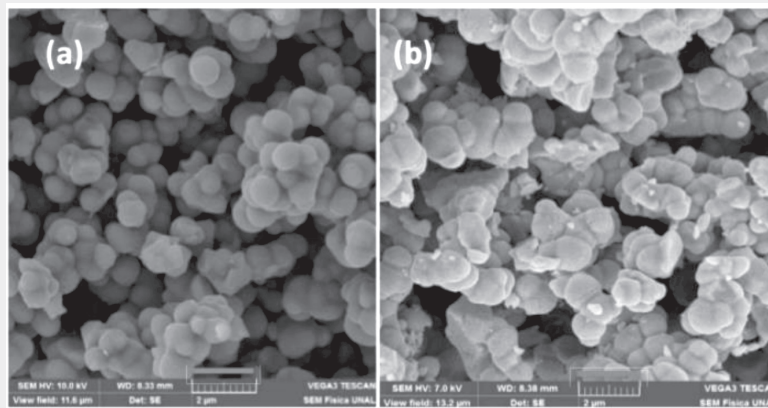


Figura 2. Imágenes MEB (escala 2 µm) de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de las muestras obtenidas a 750 °C, empleando (a) NH<sub>4</sub>OH y (b) agua.  
 Fuente: Autor.

En la Figura 3 se presenta la imagen de MEB con emisión de campo para la muestra (1) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-650°C. Ya que éste tipo de microscopía no fue posible de realizar para la muestra (2) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-650°C, no se reporta la comparación de estas imágenes en este trabajo. Sin embargo, se destaca el hecho de que empleando la ruta de síntesis (1) a 650 °C ya se obtienen racimos con simetría definida, semejantes a los que se distinguen aún más a 750 °C. Se puede inferir que el incremento en la temperatura de síntesis conduce a modificaciones en la morfología de las muestras, teniendo en cuenta que a temperaturas inferiores (por ejemplo 500 °C)

aún puede haber presencia de compuestos orgánicos que no permitan establecer simetrías bien definidas en las micrografías. En la Tabla I se presentan los valores de tamaño de partícula de las muestras obtenidas a 750 °C; partículas de menor tamaño son obtenidas empleando la ruta de síntesis (1).

De las Figuras 2 y 3 se puede establecer que las temperaturas de cristalización empleadas, para la obtención de la fase T del óxido, son adecuadas en el sentido de que evitaron la formación de grietas en el material.

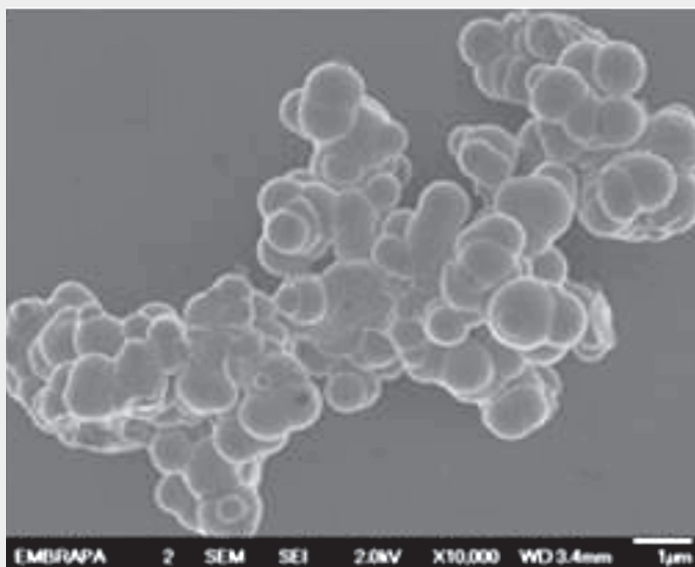


Figura 3. Imagen de MEB con emisión de campo (escala 1 µm), de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la muestra (1) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-650°C.  
 Fuente: Autor.

Evaluación de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidas por el método sol-gel

Los espectros IR de las muestras obtenidas a 650 °C y 750 °C, son presentados en la Figura 4. A estas temperaturas no aparece una banda asociada a la fase amorfa del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (340 cm<sup>-1</sup>), lo que indica que las especies orgánicas fueron completamente removidas o su cantidad fue indetectable. Las bandas de absorción alrededor de 350, 600 y 800 cm<sup>-1</sup> son características de la estructura ortorrómbica de la fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confirmando así los resultados obtenidos con DRX. De otro lado, las bandas entre 1650 y 1670 cm<sup>-1</sup> pueden estar asociadas a la presencia de agua en las muestras, a pesar de que la baja velocidad de calentamiento usada permitía la difusión de agua residual y de material orgánico. Específicamente a 750 °C la banda a 808 cm<sup>-1</sup> puede ser atribuida a las vibraciones, en tanto que la banda a 561 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la

vibración. En los espectros de las muestras (1) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-650°C, (1)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C y (2)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C se distingue una banda a 920 cm<sup>-1</sup>, esto indica que sus estructuras posiblemente son distorsionadas por los poliedros. Los análisis IR permitieron verificar que se lograron muestras estructuralmente ordenadas con las temperaturas de síntesis empleadas.

En la Figura 5 se presentan los espectros de reflectancia difusa, en función de la energía para las muestras obtenidas a 750 °C. Estos, permitieron establecer los valores de energía de gap, E<sub>g</sub>, registrados en la Tabla I. La mínima diferencia registrada en los resultados de E<sub>g</sub> (0,02 eV) se encuentra dentro de los límites de la resolución del equipo empleado para el análisis.

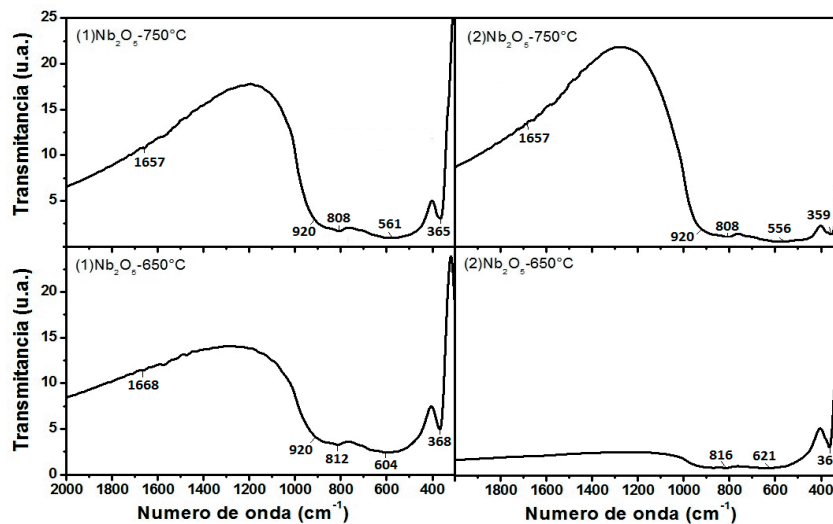


Figura 4. Espectros IR de las muestras obtenidas por el método sol-gel a 650 °C y 750 °C. Fuente: Autor.

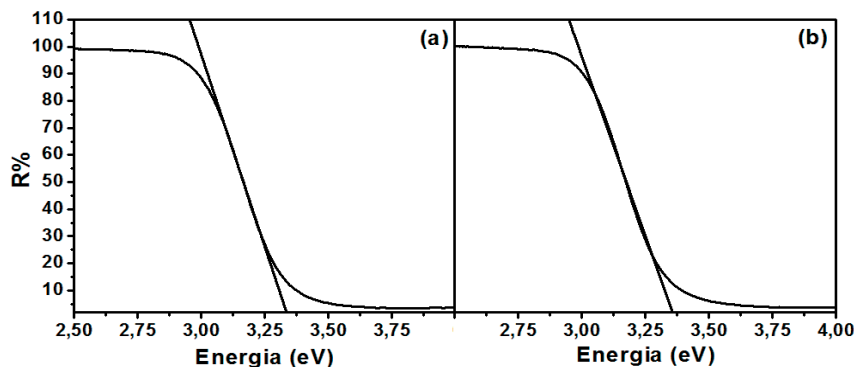


Figura 5. Espectros de reflectancia difusa, en función de la energía, y línea tangente a ellos para las muestra de pentóxido de niobio obtenidas a 750 °C empleando (a) NH<sub>4</sub>OH y (b) agua. Fuente: Autor.

De manera complementaria, el área superficial específica,  $S_{BET}$  se midió para las muestras (1)  $Nb_2O_5$ -750°C y (2)  $Nb_2O_5$ -750°C, y se registra su valor en la Tabla I. Estos valores resultaron ser bajos en comparación con la elevada  $S_{BET}$  que tiene el  $TiO_2$  y los compuestos de  $Nb_2O_5$  obtenidos en [2]. Con estas mediciones se halló una  $S_{BET}$  menor para la muestra con mayor tamaño cristalino y con morfología esférica bien definida, ya que tiene un grado de cristalinidad mayor y por consiguiente un menor número de defectos, y una  $S_{BET}$  mayor para la muestra (2) cuya morfología se aleja un poco más de la equidimensionalidad. A 750 °C los grupos hidroxilo logran ser desorbidos en la superficie de los poros, disminuyendo así la sensibilidad del gel a tensiones de rehidratación, obteniéndose entonces un sistema estabilizado y cristalizado.

En la Tabla I también se presentan los valores de la dimensión hidrodinámica y del potencial zeta, los cuales fueron obtenidos por análisis de DLS. Los resultados de DLS correlacionan muy bien con los obtenidos por MEB, ya que se observó una distribución monomodal, la cual indica que el tamaño de las partículas fue muy regular. En particular para la muestra (2)  $Nb_2O_5$ -750°C, es posible que en solución haya presentado interacción con el solvente, por lo cual su dimensión es menor. En cuanto a la estabilidad electrostática de las partículas, ambas muestras exhibieron buena estabilidad en medio acuoso, ya que los valores de potenciales Z fueron menores de -30 mV.

Tabla I. Valores de algunas propiedades de los materiales obtenidos.

	(1) $Nb_2O_5$ -750°C	(2) $Nb_2O_5$ -750°C
Tamaño cristalino (nm)	54,47	53,13
Tamaño de partícula (nm)	733,33	880,17
Área superficial específica $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	1,19	4,68
Energía de gap $E_g$ (eV)	3,34	3,36
Dimensión hidrodinámica (nm)	632,8	385,6
Potencial Z (mV)	-34,1	-39,8

Fuente: Autor.

### 3.2 Respuesta fotocatalítica

A partir de los resultados de intensidad en función de la longitud de onda de las muestras obtenidas por el método sol-gel a 650 °C y 750 °C, se obtuvieron los resultados de concentración inicial de colorante,  $C_0$ , y concentración de colorante, C. En la Figura 6 se presenta la comparación entre éste tipo de espectros obtenidos para (a) la solución

de Rodamina sin muestra alguna y (b) para la muestra sintetizada por la ruta (1) a 750 °C. Posteriormente se evaluó la eficiencia fotocatalítica, a través de la cinética de degradación, esto analizando la variación de la concentración de colorante como función del tiempo de exposición bajo radiación UV-visible.



Evaluación de la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidas por el método sol-gel

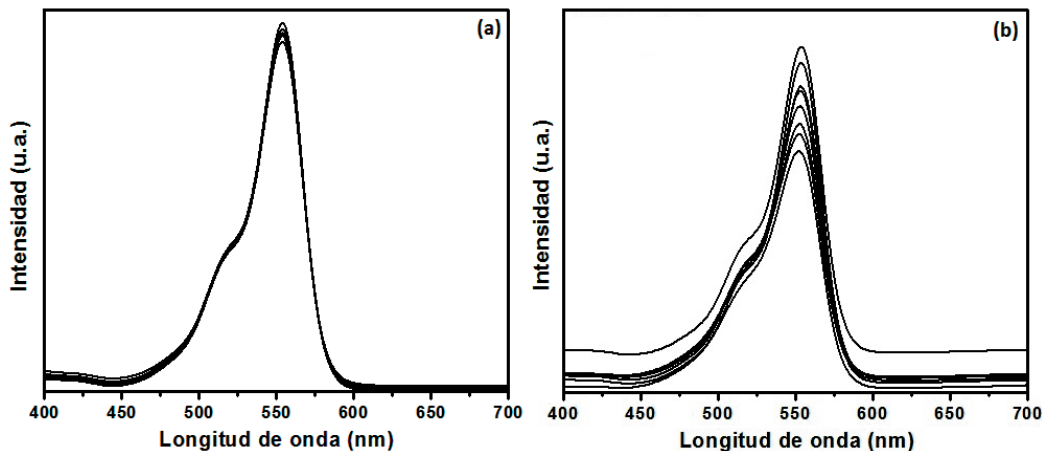


Figura 6. Espectros de absorción obtenidos a partir de los ensayos fotocatalíticos realizados. (a) Espectro de fotólisis y (b) espectro obtenido para la muestra (1)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C.

Fuente: Autor.

La reacción analizada en los ensayos fotocatalíticos sigue una cinética de primer orden [22] así:

$$v = \frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

En (1)  $v$  representa la razón de cambio de la reacción,  $C$  representa la concentración de colorante o pesticida,  $t$  es el tiempo de la reacción y  $k$  es la constante de razón de cambio de primer orden. Integrando la ley (1) se obtiene (2).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (2)$$

De acuerdo con (2), la gráfica de  $\ln(C/C_0)$  versus  $t$  tiene una tendencia lineal de pendiente  $k$ . Se calcularon los valores de  $\ln(C/C_0)$ , para los datos de las gráficas de versus  $t$ , presentadas en la Figura 7. Los valores obtenidos para las muestras sintetizadas por la ruta (1) a 650 °C y 750 °C son los mejores comportados linealmente; los datos de (2)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-650°C y (2) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C también obedecen una tendencia lineal, aunque con una menor correlación, posiblemente debido al escaso número de datos, por lo que se espera que a valores mayores de tiempo el comportamiento sea lineal. Se realizaron los ajustes lineales pertinentes, obteniendo la información registrada en la Tabla II.

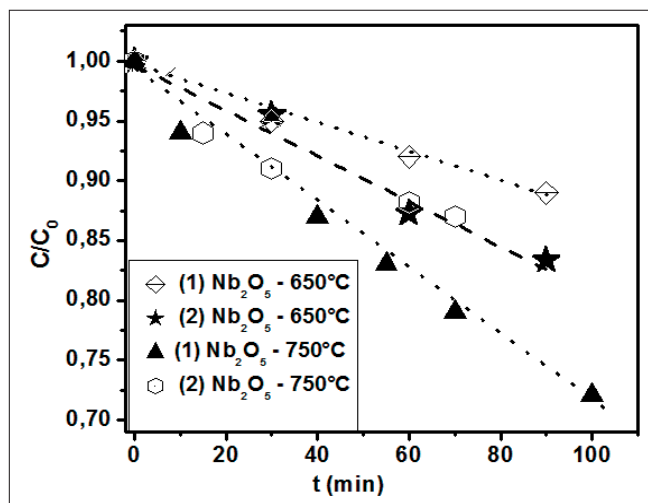


Figura 7. Gráfica de la razón de concentración de Rodamina B como función del tiempo de exposición bajo radiación UV (254 nm)

Fuente: Autor.

Los valores de la constante de razón de cambio de primer orden se muestran en la Tabla II, donde los valores obtenidos del parámetro de correlación lineal,  $R^2$ , (mayores que 0,91) confirman que la fotodegradación de colorante sigue un mecanismo de primer orden. En los cuatro casos analizados el orden de la fotoactividad mostró una tendencia semejante. La muestra (1)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C,

además de ser la más fotoactiva de las cuatro analizadas, con una constante de razón de cambio de  $3,0865 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , presenta una buena actividad fotocatalítica en comparación con los resultados reportados en [2], también para la degradación de Rodamina B, en donde se reporta una  $k$  de  $1,66 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para el TiO<sub>2</sub> y de  $3,23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> más fotoactivo obtenido en este trabajo.

Tabla II. Valores de la constante de razón de cambio de primer orden y del tiempo de vida media, obtenidos de los ensayos de Fotodegradación de Rodamina B.

Muestra	$k (x 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
(1)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -650°C	1,1857	584
(1)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -750°C	3,0865	225
(2)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -650°C	1,7116	405
(2)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -750°C	2,0893	332

Fuente: Autor.

Los valores de  $E_g$ , registrados en la Tabla I, son muy semejantes para las dos muestras. A pesar de que estos no son más bajos que los de otros óxidos, se hallan dentro del rango para el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3,1-4,0 eV) por lo que fue posible evaluar la fotoactividad de los sistemas obtenidos bajo las condiciones descritas. Los parámetros registrados en la Tabla I, muestran que la nanoestructura del material directamente influencia la eficiencia del contacto entre el catalizador y las moléculas a degradar, ya que la muestra (1)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C tuvo buen tamaño cristalino y un área superficial específica baja, pero adecuada para fines fotocatalíticos. El hecho de que la muestra (2)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C presentara una mayor  $S_{BET}$  indica que bajo las condiciones de síntesis empleadas se producen más sitios activos en la superficie del material, lo cual incrementa la cinética del procesos fotocatalítico, de ahí la respuesta fotoactiva semejante entre las dos muestras obtenidas a 750 °C. De otro lado, la muestra (2)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C tiene menor grado de cristalinidad y consecuentemente un número mayor de defectos, que pueden actuar como centros de recombinación de pares electrón-hueco, disminuyendo así levemente su fotoactividad.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de caracterización estructural, vibracional, morfológica y óptica permitieron inferir que se obtuvo la cristalización de la fase T del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con partículas de simetría bien definida y valor de  $E_g$  dentro de los límites reportados para este semiconductor. La presencia de Amoniaco en la ruta de síntesis (1) tuvo un efecto considerable en la cinética de la hidrólisis y de la condensación lo que condujo a la formación de nanopartículas con mayor tamaño cristalino. Las mediciones de  $S_{BET}$  arrojaron un valor menor para la muestra (1)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C, ya que tiene un grado de cristalinidad mayor y por consiguiente un menor número de defectos. Para fines fotocatalíticos, de las muestras sintetizadas por el método sol-gel, los materiales calcinados a 750 °C exhibieron una mayor actividad fotocatalítica. En particular, la muestra (1)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-750°C presentó una buena respuesta en actividad fotocatalítica para degradar Rodamina B, en comparación con lo reportado en [2] para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado por el método del peróxido oxidante y cuya respuesta fotocatalítica también se evaluó con la Rodamina B. Los análisis de

DLS permitieron verificar la estabilidad electrostática en suspensión acuosa de las partículas de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hecho que favorece su recuperabilidad del medio acuoso luego de evaluar la fotoactividad.

### 5. Agradecimientos

Agradecimientos especiales a la Universidad Francisco de Paula Santander Cúcuta-Colombia, al Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados CINVESTAV México D.F. y a la Universidad Nacional de Colombia, por el apoyo brindado para la ejecución de esta investigación.

### 6. Referencias

- [1] A. G.S. Prado, L. B. Bolzon, C. P. Pedroso, *et al.* "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation" *Appl. Catal. B Environ*, vol. 82, no. 3–4, pp. 29–224, 2008.
- [2] O. F. Lopes, E. C. Paris, and C. Ribeiro. "Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study" *Appl. Catal. B Environ*, vol. 144, pp. 800–808, 2014.
- [3] N. Uekawaa, T. Kudoc, F. Morid, *et al.* "Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxy niobic acid sol" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 264, no. 2, pp. 378–384, 2003.
- [4] N. Pinna, M. Antonietti, and M. Niederberger. "A novel nonaqueous route to V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystals" *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 250, no. 1–3, pp. 211–213, 2004.
- [5] M. A. Fox and M. T. Dulay. "Heterogeneous photocatalysis" *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 341–357, 1993.
- [6] M.R.N. Soares, S. Leitea, C. Nicoa, *et al.* "Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 501–506, 2011.
- [7] F. Hashemzadeh, R. Rahimi, and A. Gaffarinejad. "Photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B dyes by niobium oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method" *Int. J. Appl. Chem. Sci. Res*, vol. 1, no. 7, pp. 95–102, 2013.
- [8] G.B. Saupe, Y. Zhao, J. Bang, *et al.* "Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination" *Microchem. J.*, vol. 81, no. 1, pp. 156–162, 2005.
- [9] A. M. Raba, D. N. Suarez, J. J. Martínez, *et al.* "Uso del método Pechini en la obtención de nanopartículas semiconductoras a base de niobio" *DYNA*, vol. 82, no. 189, pp. 52–58, 2015.
- [10] H. Komunami, K. Oki, M. Kohno, *et al.* "Novel solvothermal synthesis of niobium (V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions" *J. Mater. Chem*, vol. 11, no. 2, pp. 604–609, 2001.
- [11] T. Tsuzuki and P. G. McCormick, "Mechanochemical Synthesis of Niobium Pentoxide Nanoparticles" *Mater. Trans*, vol. 42, no. 8, pp. 1623–1628, 2001.
- [12] P. Griesmar, G. Papin, C. Sanchez and J. Livage. "Sol-gel route to niobium pentoxide" *Chem. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 335–339, 1991.
- [13] M. P. F. Graça. "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol-gel Structure, morphology and dielectric properties" *J. Alloys Compd.*, vol. 553, pp. 177–182, 2013.

- [14] M. Ristić, S. Popović and S. Musić, “Sol-gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 21, pp. 2658–2663, 2004.
- [15] S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, *et al.* “Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Amines over Niobium Oxide: Visible-Light-Induced Electron Transfer between Adsorbed Amine and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 1, pp. 442–450, 2013.
- [16] T. Shishido, T. Miyatake, K. Teramura, *et al.* “Mechanism of Photooxidation of Alcohol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18713–18718, 2009.
- [17] X. Chena, T. Yua, X. Fanb, *et al.* “Enhanced activity of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for photocatalytic hydrogen production” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 20, pp. 8500–8506, 2007.
- [18] M. Catauroa, C. Pagliuca, L. Lisib and G. Ruoppoloc. “Synthesis of alkoxide-derived V-Nb catalysts prepared by sol-gel route” *Thermochim. Acta*, vol. 381, no. 1, pp. 65–72, 2002.
- [19] T. Sreethawonga, S. Ngamsinlapasathianb, S. H. Lima and S. Yoshikawab. “Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H<sub>2</sub> production properties of mesoporous-assembled Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel method” *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 322–330, 2013.
- [20] A. M. Raba, J. Barba Ortega, and M. R. Joya, “The effect of the preparation method of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide influences the performance of the photocatalytic activity” *Appl. Phys. A*, vol. 119, no. 3, pp. 923–928, 2015.
- [21] M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló and F. Díaz. “Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE= Gd and Yb)” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 79–88, 2007.
- [22] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo and M. Palanichamy. “Kinetics of Photocatalytic Degradation of Reactive Yellow 17 Dye in Aqueous Solution Using Uv Irradiation” *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 36, no. 2, pp. 203–213, 2001.