

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MORFOLOGICAS, ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DEL TiO<sub>2</sub> DOPADO CON CROMO

### STUDY OF THE MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF TiO<sub>2</sub> DOPADO WITH CHROME

Servín-De Dios F.<sup>1</sup>, Ramírez-Morales E.<sup>1</sup>, González-Solano M.<sup>1</sup>, Pérez-Hernández G.<sup>1</sup>, Ramírez-Betancour R.<sup>1</sup>, Rojas-Blanco L.<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad s/n Zona de la Cultura, Colonia Magisterial CP 86690 Villahermosa Centro Tabasco México

\*lizeth.rojas@ujat.mx

#### RESUMEN

Se sintetizaron polvos de Cr:TiO<sub>2</sub> (0.5 y 1 % peso) por el método de sol-gel. Los resultados por la técnica de difracción de rayos X (XRD) mostraron la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>; los cálculos demuestran que el tamaño de cristalito disminuyó con la incorporación de iones Cromo. Mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y espectroscopia Raman se observaron los grupos funcionales y las transiciones vibracionales características del TiO<sub>2</sub> sin presentarse vibraciones asociadas al Cromo. Las brechas de energía calculadas a partir de los resultados de UV-Vis son 3.04 y 2.83 eV para 0.5 y 1 % Cr respectivamente, mostrando así una disminución en la muestra con Cr=1 %. El

análisis por espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS) no detectó presencia de Cr en la muestra de 0.5 %. Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se calculó la distancia interplanar y se comprobó la presencia de Cr metálico.

**Palabras clave:** Cromo; Dióxido de titanio; semiconductor.

#### ABSTRACT

Cr:TiO<sub>2</sub> powders (0.5 and 1 % weight) were synthesized by the sol-gel method. The results by the technique of X-ray diffraction (XRD) showed the anatase phase of TiO<sub>2</sub>; the calculations show that the crystallite size decreased with the addition of chromium ions. Using infrared

spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy, the functional groups and vibrational transitions characteristic of TiO<sub>2</sub> were observed without chromium-associated vibrations. The energy gaps calculated from the UV-Vis results are 3.04 and 2.83 eV for 0.5 and 1 % Cr respectively, thus showing a decrease in the sample with Cr=1 %. The X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) analysis did not detect the presence of Cr in the sample of 0.5 %. By transmission electron microscopy (TEM) the interplanar distance was calculated and the presence of metallic Cr was checked.

**Keywords:** Chrome; Titanium dioxide; semiconductor.

## INTRODUCCIÓN

El TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiado como fotocatalizador debido a su gran área superficial y alta fotosensibilidad, sin embargo, una de las principales desventajas que tiene es que posee una

banda prohibida de 3.2 eV que solo permite ser activado bajo irradiación con luz en el rango del Ultravioleta (385 nm), y solo absorbe el 4 % de la radiación solar [1]; lo que genera limitaciones para las aplicaciones prácticas como fotocatalizador. Por ello se ha buscado modificar al TiO<sub>2</sub> con metales nobles tal como el Pt [2], Au [3] y Ag [4], los cuales sirven para disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco. De igual manera se ha estudiado la incorporación de metales de transición como Al, Cr, Fe en TiO<sub>2</sub> con el fin de contrarrestar el fenómeno de recombinación y mejorar la fotosensibilidad [5, 6, 7].

En este trabajo se seleccionó Cr<sup>3+</sup> como dopante bajo la consideración de que su radio iónico (0.615 Å) es cercano al del Ti<sup>4+</sup> (0.605 Å), por lo que con facilidad los iones Cr<sup>3+</sup> podrían incorporarse a la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> [8], y debido a su prometedora mejora de

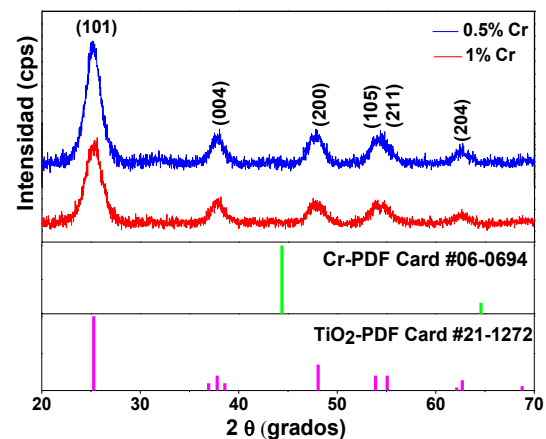
fotorrespuesta, extendiéndose hacia el intervalo de longitud de onda visible, ya que generan bandas estrechas localizadas en la brecha de energía del TiO<sub>2</sub> por lo que ésta se reduce [9, 10].

## METODOLOGÍA

Se sintetizaron polvos de Cr:TiO<sub>2</sub> (0.5 y 1 % peso) por el método de sol-gel, de acuerdo a lo reportado por Mathews [11]. Como precursores se utilizó, para Ti, tetrabutóxido de titanio (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>), y para Cr, nitrato de cromo nonahidratado (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O). Como solvente se utilizó etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), ácido clorhídrico (HCl) como catalizador y agua (H<sub>2</sub>O) como agente de hidrólisis. La formación de la solución sol se llevó a cabo a temperatura ambiente. Los polvos de Cr:TiO<sub>2</sub> se caracterizaron por XRD, microscopía Raman, FTIR, UV-Vis, SEM, EDS y TEM.

## RESULTADOS

La medición de difracción de rayos X de los polvos de TiO<sub>2</sub> dopados con cromo, con radiación de Cu K $\alpha$ -1.5406 Å medidas en un rango de 2 $\theta$  de 20°-70°, exhibe picos de difracción a 2 $\theta$ = 25.59, 37.88, 47.51, 53.83, y 62.69° que corresponden a las direcciones (101), (004), (200), (211) y (204) de la fase anatasa para TiO<sub>2</sub> como se observa en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Patrones de Difracción de Rayos X.

Los tamaños de cristalito fueron calculados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec.1):

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec.1}$$

donde  $\bar{\tau}$  es el promedio del tamaño de cristal,  $k$  es el factor de forma de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y  $\theta$  es la posición del pico de difracción.

El cálculo dio como resultado tamaños de 4.38 nm y 4.078 nm para la muestra de 0.5 y 1 % respectivamente; dicha disminución se atribuye a la presencia de iones  $M^+$  durante el proceso de síntesis, ya que el crecimiento del cristalito es conducido en la reacción de condensación y ésta involucra el efecto de la relación  $[M^+]/[H^+]$ , en donde los iones  $M^+$  modifican la carga superficial de las partículas de  $TiO_2$  evitando su interacción con un aumento de nucleación en lugar del crecimiento de los cristales formados.

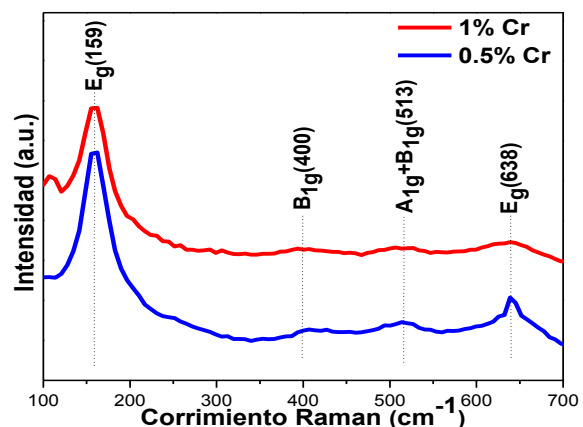
Se realizó la técnica de espectroscopia Raman con el fin de comparar la función del Cr sobre el  $TiO_2$ . En la cual se observan los modos vibracionales de la

fase cristalina anatasa, debido a que se encuentra una gran similitud con los picos característicos del  $TiO_2$  reportados en la literatura (**Tabla 1**) [12].

**Tabla 1.** Localización de los modos vibracionales de  $TiO_2$ .

<i>Rutilo</i>		<i>Anatasa</i>	
Asignación	( $cm^{-1}$ )	Asignación	( $cm^{-1}$ )
$B_{1g}$	144	$E_g$	146
-	238	$E_g$	200
$E_g$	447	$B_{1g}$	395
$A_{1g}$	609	$A_{1g}B_{1g}$	513
		$E_g$	637

Los picos resultantes con adición del Cr (figura 2) en la región de frecuencias de 100-700  $cm^{-1}$ , están presentes en 159, 400, 513, 638  $cm^{-1}$ , que corresponden a los modos  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}+B_{1g}$ ,  $E_g$  respectivamente.



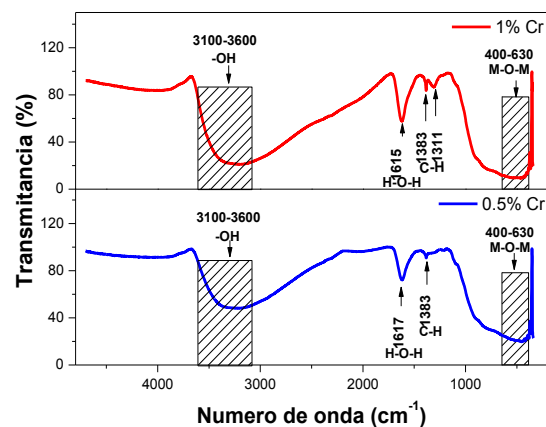
**Figura 2.** Corrimiento Raman de polvos de Cr:TiO<sub>2</sub> (Cr=0.5 y 1 % peso).

Los espectros  $E_g$  son atribuidos principalmente a las vibraciones de estiramiento simétrico de O-Ti-O en el octaedro de  $TiO_2$ , el  $A_{1g}$  es causado por la vibración de flexión antisimétrica de O-Ti-O y  $B_{1g}$  es atribuido a la vibración simétrica de flexión de O-Ti-O. [13]

Se logra observar que al aumentar la concentración del Cr los modos vibracionales se ven afectados, percibiendo una ligera atenuación de los picos y esto se debe a un aumento de trastorno estructural. [14]

La técnica de FTIR consiste en proporcionar un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales presentes en los polvos de  $Cr:TiO_2$  en el rango medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ). La **Figura 3** exhibe picos presentes en el rango  $3600-3100\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las bandas de estiramiento de grupos  $-OH$ , los picos presentes alrededor de  $1617-1615\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a la vibración de la molécula

del agua H-O-H, los picos presentes en  $1380-1300\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la flexión presente del C-H, y la banda de estiramiento entre  $630-450\text{ cm}^{-1}$  corresponde a moléculas de M-O-M esto se atribuye a la presencia de los metales Ti y Cr.

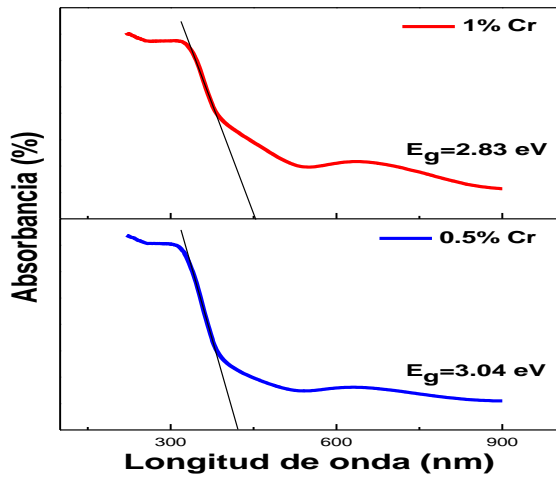


**Figura 3.** Espectros FTIR de polvos de  $Cr:TiO_2$  ( $Cr=0.5$  y  $1\%$  peso).

Las propiedades ópticas de las muestras de polvos de  $Cr:TiO_2$ , se estudiaron mediante espectroscopia UV-Vis, la **figura 4** presenta la determinación de la brecha de energía ( $E_g$ ), calculada con la relación Planck-Einstein (Ec.2):

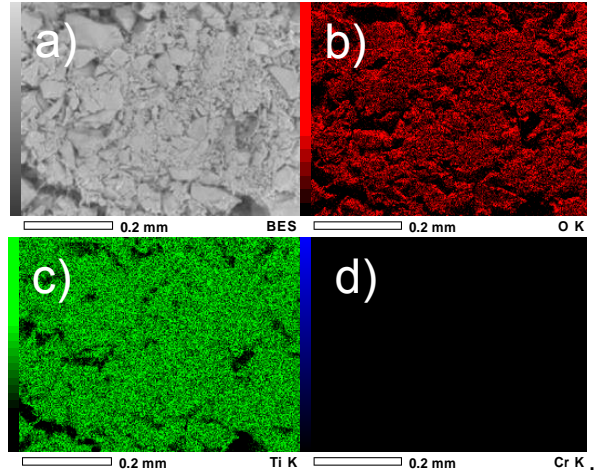
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec.2}$$

donde E es la energía, h es la constante de Planck, C es la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda. Se observa así la disminución de la banda prohibida en los polvos con mayor porcentaje de dopaje.

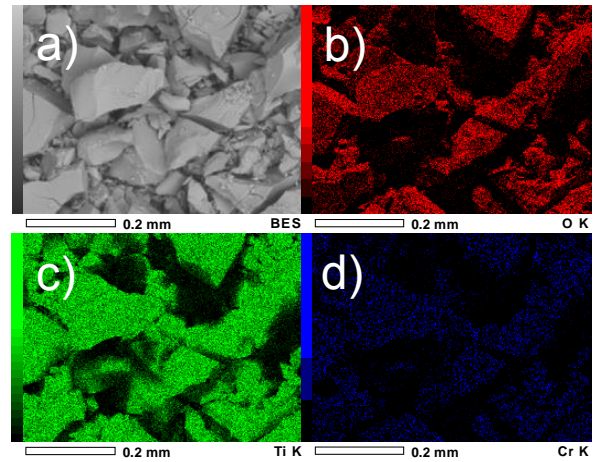


**Figura 4.** Espectro UV-Vis de los polvos de Cr:TiO<sub>2</sub> (Cr=0.5 y 1 % peso) y determinación de la brecha de energía.

El análisis morfológico de los materiales sintetizados se realizó a través del Microscopio electrónico de barrido. En las micrografías de ambas muestras se puede apreciar que son de formas irregulares (**Figuras 5a y 6a**).



**Figura 5.** Mapeo realizado a la muestra que contiene 0.5 % de Cr

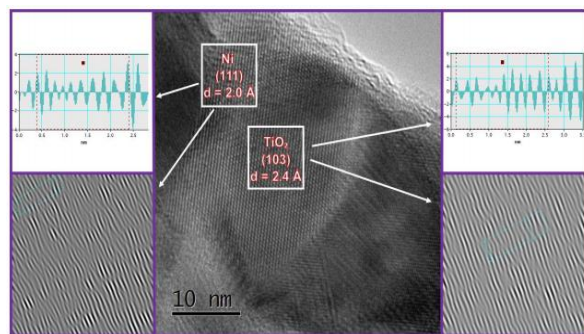


**Figura 6.** Mapeo realizado a la muestra que contiene 1 % de Cr.

En las **figuras 5b-d y 6b-d** se observa que en la muestra que contiene 0.5 % de Cr presenta granulos de menor tamaño y el índice de Cr no es susceptible en el análisis EDS mientras que en el dopaje con 1 % Cr si es apreciada la distribución del Cromo. Así mismo, en la micrografía por HRTEM de los polvos de TiO<sub>2</sub>:Cr con



1% de Cromo mostrada en la **Figura 7**, se obtuvo un valor de 2.4 Å, que se atribuye a la distancia interplanar del TiO<sub>2</sub> anatasa en el plano (004) y el valor 2.0 Å que corresponde a la distancia interplanar del Cr en el plano (110) de acuerdo con el PDF Card No. 06 0694.



**Figura 7.** Micrografía de HRTEM de 1 % TiO<sub>2</sub>:Cr.

## CONCLUSIONES

Con la adición de iones Cr<sup>3+</sup> en TiO<sub>2</sub> se reduce el tamaño de cristalito, sin embargo, la dispersión de especies no es homogénea ya que al 0.5 % no se logró detectar la especie dopante. La brecha de energía del TiO<sub>2</sub> con incorporación de Cr<sup>3+</sup> en cantidades de 0.5 % y 1 % en peso

disminuye, lo cual es atribuido a la generación de nuevos niveles en la banda prohibida.

## REFERENCIAS

- [1] Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Avances en Química*, 12(2-3), 45-59.
- [2] Sakthivel, S., Shankar, M. V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D. W., & Murugesan, V. (2004). Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. *Water research*, 38(13), 3001-3008.
- [3] Li, F. B., & Li, X. Z. (2002). Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. *Applied Catalysis A: General*, 228(1-2), 15-27.
- [4] Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B., & Fu, H. (2005). Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(7), 2805-2809.
- [5] Mejía, M. I., Marín J. M., Castro, O. M., Jurado, E., Ríos, L. A., & Restrepo, G. (2007). Increase in

the spectral sensitivity of TiO<sub>2</sub> through chemical modification with Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>. *Scientia et technica*. 13(36), 25-30.

- [6] Dahlan, D., Saad, S. K. M., Berli, A. U., Bajili, A., & Umar, A. A. (2017). Synthesis of two-dimensional nanowall of Cu-Doped TiO<sub>2</sub> and its application as photoanode in DSSCs. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 91, 185-189.
- [7] Chen, C. C., Hu, S. H., & Fu, Y. P. (2015). Effects of surface hydroxyl group density on the photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 326-334.
- [8] Mathews, N. R., Jacome, M. C., Morales, E. R., & Antonio, J. T. (2009). Structural and spectroscopic study of the Fe doped TiO<sub>2</sub> thin films for applications in photocatalysis. *physica status solidi C*, 6(S1 1), S219-S223.
- [9] Dubey, R. S., & Singh, S. (2017). Investigation of structural and optical properties of pure and chromium doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by solvothermal method. *Results in physics*, 7, 1283-1288.
- [10] Michalow, K. A., Otal, E. H., Burnat, D., Fortunato, G., Emerich, H., Ferri, D., & Graule, T. (2013). Flame-made visible light active TiO<sub>2</sub>: Cr photocatalysts: correlation between structural, optical and photocatalytic properties. *Catalysis today*, 209, 47-53.
- [11] Mathews, N. R., Jacome, M. C., Morales, E. R., & Antonio, J. T. (2009). Structural and spectroscopic study of the Fe doped TiO<sub>2</sub> thin films for applications in photocatalysis. *physica status solidi c*, 6(S1 1), S219-S223.
- [12] Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Gavrilko, T., Naumov, V., Fedorenko, L., Kshnyakin, V., & Baran, J. (2015). Photoluminescence of Cr-doped TiO<sub>2</sub> induced by intense UV laser excitation. *Journal of Luminescence*. 166, 253-258.
- [13] Shen, P. S., Tseng, C. M., Kuo, T. C., Shih, C. K., Li, M. H., & Chen, P. (2015). Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells. *Solar Energy*. 120, 345-356.
- [14] Jaffari, G. H., Ali, W., ul Ain, Q., Gul, M., ul Hassan, Q., Ali, A., & Zhou, J. P. (2019). Morphology and optical studies of Cr doped TiO<sub>2</sub> and Mixed-Halide Perovskite coated rutile TiO<sub>2</sub> nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 773, 1154-1164.