



## Caracterización de nanofibras de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ :R.E. fabricadas por la técnica de electrospinning

N. Cruz González<sup>1</sup>, M. García Hipólito<sup>2</sup> y M. Zapata Torres<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

<sup>2</sup>Instituto de Investigación en Materiales – UNAM; A.P. 70-360, Del. Coyoacán C.P. 04510, México, D.F., México.

### Resumen

En este trabajo se fabricaron nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopadas con iones de Europio y Terbio por electrospinning. Las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas y se caracterizaron por TG, SEM, DRX, FTIR, y EDS. Las fibras fueron nanométricas y cristalinas.

### Introducción

El  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor con propiedades eléctricas especiales, dichas propiedades depende de su estequiometría, estructura y cantidad de dopantes. Su valor de  $E_g$  es de 3.0 a 3.2 eV por lo cual se utiliza en sistemas de fotocatalisis [1], en celdas solares[2-3] para la producción de  $\text{H}_2$  y energía eléctrica, sensores de gases, recubrimientos anticorrosivos, recubrimientos ópticos. En base a sus propiedades físicas, el  $\text{TiO}_2$  es un material huésped muy prometedor por su sensibilidad luminiscente con los iones de tierras raras ya que es un material de muy bajo costo y transparente en el rango de la luz visible. Para la fabricación de diversos nanodispositivos optoelectrónicos y en el proceso de fotocatalisis se requiere tener una gran área superficial, para ello es necesario fabricar materiales que cumplan con esta característica como las nanofibras. Por medio de la técnica de electrospinning es posible obtener nanofibras continuas, con diámetros uniformes; además de ser una técnica muy sencilla de implementar. Su principio básico de funcionamiento consiste en la aplicación de un campo eléctrico externo impuesto sobre un líquido polimérico, que fluye a través de un pequeño conducto hacia el sustrato. Este campo eléctrico, deforma al fluido hasta generar las nanofibras.

### Procedimiento Experimental

Las nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , se prepararon a partir de una solución polimérica de Polivinil pirrolidona (PVP) al 13 % en peso, 1.5 gr de tetraisopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ), 2 gr de ácido acético y 5 gr de etanol anhidro. Para realizar el dopaje con iones de tierras raras, la solución de titanio se mezcla con una solución de 37.4 mg de acetilacetato de Europio ( $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) y/o acetilacetato de terbio ( $\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) disueltos en 950  $\mu\text{l}$  de ácido acético glacial, las soluciones se dejaron en agitación por 47 h. Las nanofibras se electrohilaban aplicando un campo eléctrico de 2.08 KV/cm y un flujo de inyección de 8 ml/h, se depositaron sobre sustratos de

aluminio. Para favorecer la hidrólisis del polímero, las películas se secan en aire a 110 °C por 1 h y posteriormente se calcinaron a 400°C, 450°C, 500°C, 600, 700°C y 800°C por 2 h en un horno con atmósfera de  $\text{N}_2$ . Las nanofibras se caracterizaron utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para conocer la morfología, la estructura cristalina se estudio por Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), esta técnica también se utilizó para conocer la composición química complementada con la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS); para determinar el rango de calcinación de las nanofibras, se realizó un análisis termogravimétrico (TG).

### Resultados y Análisis

La curva termogravimétrica Figura 1, muestra una pérdida de peso continua hasta los 400°C, probablemente causada por la evaporación de etanol, descomposición del PVP y algunos otros compuestos orgánicos, después de esta temperatura, la pérdida de peso no es tan abrupta por lo cual se eligió esta temperatura como la mínima de calcinación.

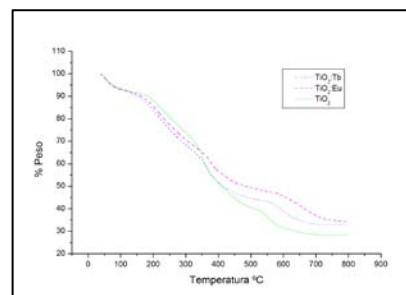
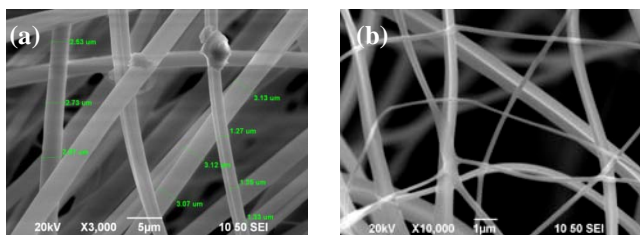


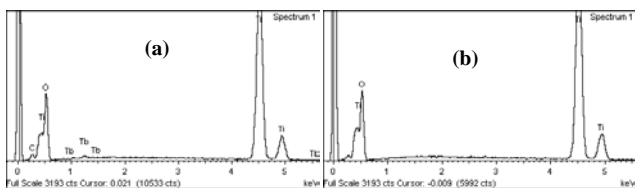
Figura 1. Análisis termogravimétrico de las fibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ :R.E.

En la figura 2 se presentan las micrografías de SEM tomadas a las nanofibras de  $\text{TiO}_2$ . En ellas se observa que las fibras fueron continuas con superficie lisa, con diversos diámetros. Antes de la calcinación el promedio fue de 2.4  $\mu\text{m}$ , el cual se redujo aproximadamente un 88% después de calcinarse a 800 °C alcanzando los 290 nm debido a la descomposición del PVP. Además, se puede observar un cambio en la geometría de dichas fibras, las cuales dejan de ser cilíndricas para presentar “caras” con vértices bien definidos.



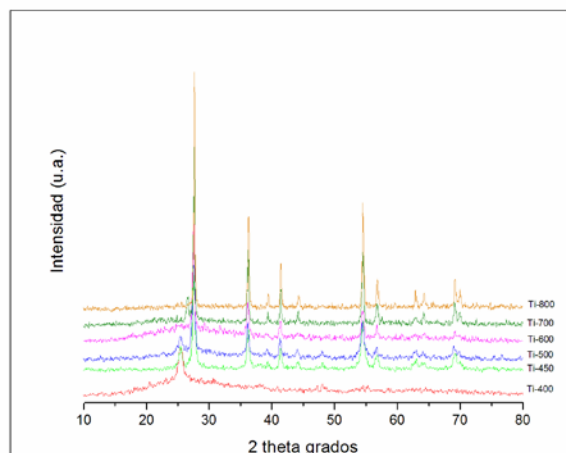
**Figura 2.** Imagen SEM de las nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , (a) secadas a  $110^\circ\text{C}$ , (b) Calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ .

En la figura 3, se muestran los espectros de EDS de las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ , con ellos se comprueba la incorporación del dopante dentro de la matriz de dióxido de titanio, así como la descomposición de los compuestos orgánicos.

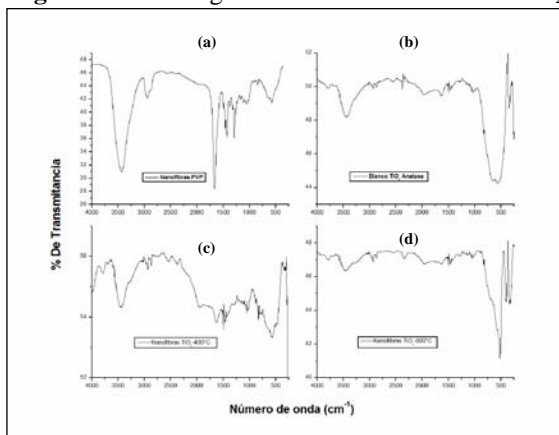


**Figura 3.** Espectros EDS tomados a las nanofibras (a)  $\text{TiO}_2:\text{Tb}$  y (b)  $\text{TiO}_2$ .

Las nanofibras presentaron las fases cristalinas Anatasa y Rutilo del  $\text{TiO}_2$  como se observa en los difractogramas de la figura 4. El pico intenso a  $25^\circ$  en la muestra calcinada a  $400^\circ\text{C}$  es característico de la fase cristalina anatasa. La transformación de la fase Anatasa a la Rutilo se presentó a los  $450^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  indicado por la presencia de los picos característicos de ambas fases en los  $25^\circ$  y  $27^\circ$ , a partir de los  $600^\circ\text{C}$  fueron puramente Rutilo. De los espectros FTIR realizados a las nanofibras de PVP mostrados en la figura 5 (a), se observa que las bandas alrededor de los  $3435\text{ cm}^{-1}$  y  $2954\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de los enlaces O-H; los picos alrededor de los  $1664\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C=O, las bandas que van desde los  $1496\text{ cm}^{-1}$  a los  $1424\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de los enlaces C-N y los picos de absorción en  $1289\text{ cm}^{-1}$  y  $1053\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces C-C. En el espectro tomado al blanco de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa de la figura 5 (b), muestra que las bandas en la región de los  $654\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $339\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de los enlaces Ti-O. Los espectros anteriores se compararon con los realizados a las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , figuras 5 (c) y 5 (d) respectivamente; en ellas se observa claramente la presencia de los picos característicos de los enlaces Ti-O, así como la desaparición de las bandas características de del PVP.



**Figura 4.** Difractogramas de las nanofibras de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 5.** Espectros de IR (a) nanofibras PVP, (b) blanco de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa, (c) nanofibras de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  y (d) nanofibras de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ .

### Conclusiones

En base a los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las nanofibras, se concluye que fue posible obtener nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopadas con iones de tierras raras, alcanzando diámetros aproximados de  $290\text{ nm}$ . El rango de temperaturas de calcinación permite observar la transformación de las fases cristalinas Anatasa y Rutilo del  $\text{TiO}_2$ , así como la descomposición de los compuestos orgánicos.

### Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP), ambos del IPN por su apoyo a este trabajo.

### Referencias

- 1) A.K. Alves, F.A. Berutti, F.J. Clemens, T. Graule, C.P. Bergmann. Materials Research Bulletin 44 (2009) 312–317.
- 2) . Ball, Nature 377 (1995) 290.
- 3) Z. Ma, S. Brown, S.H. Overbury, S. Dai, Appl. Catal. A: Gen. 327 (2007) 226–237.