

**SÍNTESIS DE MATERIALES DE TiO₂ DOPADO CON TIERRAS RARAS POR EL
MÉTODO SOL-GEL COLOIDAL PARA APLICACIONES FOTOLUMINISCENTES**

KARENT JULIETT DUARTE RAMÍREZ

CARLOS HERNANDO ROA DUARTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

SÍNTESIS DE MATERIALES DE TiO₂ DOPADO CON TIERRAS RARAS POR EL MÉTODO SOL-GEL COLOIDAL PARA APLICACIONES FOTOLUMINISCENTES

KARENT JULIETT DUARTE RAMÍREZ

CARLOS HERNANDO ROA DUARTE

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingenieros Químicos

Director:

Prof. HERNANDO GUERRERO AMAYA

Ingeniero Químico, Ph.D. Electroquímica Ciencia y Tecnología

Co-directoras:

MARÍA TERESA COLOMER BAS

Química, Ph.D. Química

Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España

Prof. LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA

Ingeniera Química, Ph.D. Electroquímica Ciencia y Tecnología

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A mi padre Isaias, la principal razón por la que he llegado hasta aquí, porque siempre serás mi más grande apoyo y motivación en los momentos más difíciles. A mi madre, mis hermanos, mi tío Gilberto y mi tía Letty, por acogerme durante este camino y apoyarme de forma incondicional en los objetivos que me he trazado.

Karent Duarte Ramírez.

A mis padres Hernando y Jacqueline, por ser las personas más influyentes en mi vida, por la educación, enseñanza, confianza y demás valores puestos en mí a lo largo de toda esta etapa, por darme la vida y ayudarme a lograr los objetivos que me he propuesto.

A mi hermana Paola por ser una persona incondicional con la que siempre he contado en cada momento, junto con su gran motivación y cariño, y ser un ejemplo a seguir a lo largo de mi vida.

Carlos Hernando Roa Duarte.

AGRADECIMIENTOS

Durante esta etapa de nuestra vida, han existido una gran cantidad de personas que contribuyeron en la realización de nuestros objetivos profesionales y personales. Llegando al final de este periodo, queremos expresar nuestro sincero agradecimiento a:

Todos nuestros amigos que durante este periodo colaboraron en nuestro desarrollo y que están próximos a culminar esta etapa. En especial a Dalix Amaya, Fabián Acuña y Andrea Turizo.

Las profesoras Luz Marina Ballesteros, Maite Colomer y Alicia de Andrés por habernos brindado la oportunidad de trabajar con ellas en una experiencia inigualable, por habernos transmitido su conocimiento, por su constante seguimiento y paciencia, y por ser la principal influencia en este trabajo.

Finalmente, al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), la Universidad Industrial de Santander y la escuela de Ingeniería Química por fomentar nuestro aprendizaje y ser un vehículo importante en el desarrollo de este proyecto de investigación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. METODOLOGÍA	19
1.1. SÍNTESIS DE LOS SOLES DE TiO ₂ Y TiO ₂ DOPADOS	20
1.2. EQUIPOS	21
1.2.1. Secado	21
1.2.2. Adsorción y Desorción de Nitrógeno	21
1.2.3. Análisis Termo Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA)	21
1.2.4. Espectroscopia Raman y Fotoluminiscencia	22
1.2.5. Espectroscopia DR UV-Vis	23
2. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	23
2.1. PEPTIZACIÓN	24
2.1.1. Tiempos de Peptización	24
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS XEROGELES	25
2.2.1. Adsorción y Desorción de Nitrógeno	25
2.2.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA)	28
2.2.3. Espectroscopia Raman	30
2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS	34
2.3.1. Fotoluminiscencia	34

2.3.2. Espectroscopia DR UV-Vis	38
3. CONCLUSIONES	40
4. RECOMENDACIONES	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resumen de las propiedades físicas de los xerogeles de TiO ₂ y TiO ₂ dopados con Pr ⁺³ y Nd ⁺³	27
Tabla 2. Valores de “band gap” obtenidos a partir de la representación de Tauc de los espectros de reflectancia.	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de fases del proceso.	19
Figura 2. Relación tiempo de peptización vs composición de neodimio y praseodimio.	24
Figura 3. Isoterma del xerogel TiO ₂	26
Figura 4. Isotermas de los xerogeles dopados a (a) 1 y 5%mol Pr y (b) 1 y 5%mol Nd.	27
Figura 5. Curvas de TG-TDA de los xerogeles de TiO ₂ y TiO ₂ -2%mol Nd (a), curvas de ATD-TG de los xerogeles de TiO ₂ y TiO ₂ -2%mol Pr (b).....	30
Figura 6. Espectro Raman del xerogel de TiO ₂ sin tratamiento térmico (Sin T/T) y de 400-900°C.....	31
Figura 7. Espectros Raman de los xerogeles dopados (a) 3%mol Pr, (b) 5%mol Pr, (c) 1%mol Nd, (d) 3%mol Nd sin tratamiento térmico (Sin T/T) y de 400-900°C. ...	32
Figura 8. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para el xerogel de TiO ₂ -5%mol Pr en función de la temperatura de calcinación.	36
Figura 9. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para el xerogel de TiO ₂ -1%mol Nd en función de la temperatura de calcinación.	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: Diagrama general del proceso para la obtención de los xerogeles.	52
ANEXO B: Materiales y condiciones para la síntesis de los xerogeles.	53
ANEXO C: Cálculos tipo para determinar los valores del procedimiento de síntesis.	53
ANEXO D: Tabla de tiempos de peptización.	60
ANEXO E: Diagrama de energía de Nd^{3+} y Pr^{3+}	61
ANEXO F: Representación de T_{auc} para el cálculo de las transiciones indirectas en los xerogeles de (a) $\text{TiO}_2 - \text{Pr}^{3+}$ y (b) $\text{TiO}_2 - \text{Nd}^{3+}$ a 500 °C en función de las concentraciones.....	62

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE MATERIALES DE TiO₂ DOPADO CON TIERRAS RARAS POR EL MÉTODO SOL-GEL COLOIDAL PARA APLICACIONES FOTOLUMINISCENTES*.

AUTORES: KARENT JULIETT DUARTE RAMÍREZ**; CARLOS HERNANDO ROA DUARTE**

PALABRAS CLAVE: DIÓXIDO DE TITANIO, SOL-GEL, XEROGEL, NEODIMIO, PRASEODIMIO, FOTOLUMINISCENCIA.

DESCRIPCIÓN:

En la actualidad, el dióxido de titanio ha captado la atención de diversas industrias debido a sus múltiples aplicaciones, en especial por su gran afinidad en diferentes campos como la fotocatalisis, la cual puede ser utilizada en el tratamiento de aguas. Asimismo, el TiO₂ presenta una gran importancia debido a sus propiedades químicas, electrónicas, no tóxicas y costo relativamente bajo. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones que pueden ser mejoradas gracias a la introducción de dopantes. En este trabajo se han preparado materiales de TiO₂ dopados con iones lantánidos, específicamente Pr³⁺ y Nd³⁺, a diferentes concentraciones (0,5; 1; 2; 3; 5 %mol), estudiando las diferentes propiedades estructurales en función de la temperatura y la influencia de los iones lantánidos en las propiedades ópticas. La síntesis del material se ha hecho por el método sol-gel coloidal, debido a su bajo costo y la fácil obtención de materiales nanoparticulados homogéneos (soles¹). Las propiedades superficiales como el área superficial, volumen y diámetro medio de poro se han determinado por análisis BET (Brunauer–Emmett–Teller) por medio del proceso de adsorción y desorción de nitrógeno. Además, las fases cristalinas presentes en las muestras han sido identificadas por Espectroscopia Raman. Por otro lado, para las medidas de las propiedades ópticas, se han utilizado las técnicas de espectroscopia DR UV-Vis y Fotoluminiscencia (PL). A nivel general, se puede concluir que los iones de praseodimio y neodimio presentan un futuro prometedor, en cuanto al mejoramiento de las propiedades ópticas y en especial en el campo de la fotoluminiscencia.

¹ Sol: suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico [18].

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniería Química, Ph. D. Codirectoras: María Teresa Colomer Bas, Química, Ph. D., Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniería Química, M. Sc., Ph. D.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF TiO₂ MATERIALS DOPED WITH RARE EARTHS BY COLLOIDAL SOL-GEL METHOD FOR PHOTOLUMINISCENCES APPLICATIONS*

AUTHORS: KARENT JULIETT DUARTE RAMÍREZ**; CARLOS HERNANDO ROA DUARTE**

KEYWORDS: TITANIUM OXIDE, SOL-GEL, XEROGEL, NEODYMIUM, PRASEODYMIUM, PHOTOLUMINISCENCE.

DESCRIPTION:

Actually, titanium dioxide has caught the attention of diverse industries due to multiple applications, especially because of its great affinity in different processes such as photocatalysis, which nowadays, it's has been used in different fields of action, such as the water treatment. Also, it presents a great importance due to its chemical, electronical, non-toxic properties and its relatively low cost. However, it has certain limitations that can be enhanced by the introduction of dopants. In this work, TiO₂ materials doped with lanthanides ions have been prepared, specifically with Pr³⁺ and Nd³⁺, at different concentrations (0.5, 1, 2, 3 and 5 mol.%), studying the different structural properties according to the temperature and the influence of the lanthanides ions in the optical properties. The chosen route for the synthesis of the material is the colloidal sol-gel method, due to low cost and the easy obtaining of homogeneous nanoparticle sols. Surface properties such as surface área, pore volume and average pore diameter have been determinated by BET analysis (Brunauer–Emmett–Teller) by a nitrogen adsorption and desorption process. In addition, the crystallines phases in the samples have been identified through Raman Spectroscopy. On the other hand, for the measurements of the optical properties, the techniques of Diffuse Reflectance spectroscopy Ultraviolet-Visible (DR UV-Vis) and photoluminescence (PL) have been used. In general, it can be concluded that praseodymium and neodymium ions present a promising future, in terms of the improvement of the optical properties and especially in the field of photoluminescence.

* Work degree

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Hernando Guerrero Amaya, Chemical Engineering, Ph. D. Codirectoras: María Teresa Colomer Bas, Chemical, Ph. D., Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineering, M. Sc., Ph. D.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio es una sustancia que ha despertado una gran curiosidad en la comunidad científica al ser un semiconductor con futuras aplicaciones en el campo de la tecnología. Sin embargo, como semiconductor a pesar de tener unas óptimas propiedades químicas, electrónicas y no tóxicas [1]; también refleja desventajas como lo son la difícil recuperación del mismo debido a su pequeño tamaño de partícula y que muestra una escasa fotoactividad bajo radiación solar debido a que al ser un semiconductor, presenta una diferencia entre sus bandas (banda de valencia y banda de conducción) por lo que necesita un aporte energético para que los electrones logren pasar de una banda a la otra.

El óxido de titanio presenta tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Según los estudios anteriores [2] se encontró que la fase anatasa usualmente tiene una fotoactividad más eficiente que las otras porque se acopla a una mejor área superficial, debido a su tamaño de partícula, generando una ventaja sobre las demás. La fase de rutilo es una de las formas más estables del TiO_2 y por ello muchos compuestos cristalizan presentando este tipo de estructuras. Por lo tanto, en este trabajo se analizará el dióxido de titanio en fase de anatasa y rutilo.

Con el fin de mejorar las propiedades ópticas del dióxido de titanio y potenciar sus futuras aplicaciones se busca un método alternativo. Algunas investigaciones [1] arrojan que trabajar con dopantes puede afectar de manera positiva el área superficial, ya que con una gran superficie y una densidad constante se genera una mayor velocidad de reacción.

Recientemente, se ha reportado al dióxido de titanio dopado con lantánidos. Los iones de los lantánidos son conocidos por su afinidad entre la interacción de distintos grupos funcionales (aminas, aldehído, etc.) con los orbitales f de los lantánidos [3]. Las tierras raras, a excepción del lantano y el lutecio por tener los orbitales $4f$ vacíos y llenos respectivamente, son capaces de emitir luz debido a que poseen una gran cantidad de estados excitados. En 1963, Dieke y Crosswhite [3]

publicaron sus niveles energéticos en sus estados doble y triplemente ionizados. Algunos de ellos como el Pr^{3+} o el Nd^{3+} tienen una mayor emisión de luminiscencia, por ende, se decidió utilizar como dopantes los iones de neodimio y praseodimio en la red de dióxido de titanio.

Se tienen referencias que el ion neodimio es seleccionado como dopante debido a su estabilidad a formar complejos con varias bases de Lewis y esto conlleva a ser utilizado como una vía efectiva para retener contaminantes orgánicos en la superficie semiconductora del TiO_2 . Aunque el neodimio no sustituya directamente el ion titanio en la red, logra acomodarse dentro de ella [4, 5].

De acuerdo con lo dicho anteriormente, Yuan et al. [6] estudiaron la síntesis de dióxido de titanio con neodimio utilizando el método de co-precipitación, utilizando composiciones molares de 0,28 y 1,68% a 500 y 800°C, demostrando que dopar con neodimio modifica la superficie dando una mejor estabilidad a la fase anatasa, la cual se presenta en la estructura a la temperatura de 500°C en ambas concentraciones y a 800°C en la de mayor composición junto con una fracción de rutilo. Además, Nassoko et al. [4] asumen que al sintetizar polvos por el método sol-gel coloidal, usando composiciones de 4,2 y 8,25% molar Nd^{3+} , se presentan las fases anatasa y brookita, y el Nd^{3+} entra en la red del dióxido de titanio, esto hace que el TiO_2 responda a la absorción de luz visible. También, Yildirim et al. [7] concluye que por el método *flame spray pyrolysis* se pueden obtener nanopartículas de TiO_2 dopadas con Nd^{3+} , además, en cuanto a la luminiscencia, este método exhibe emisiones en la región visible y cerca del Infrarrojo (IR) lo que indica una mejora en el “band gap” del dióxido de titanio como semiconductor.

Según Bokare et al. [8], al usar el método sol-gel polimérico para la obtención de nanopartículas a temperatura ambiente con composiciones de 0,28; 0,56; 1,4; 2,83% molares, ocurre una síntesis exitosa, haciendo que el neodimio mejore la estabilidad de la fase anatasa, obtenida al calentarse la muestra a 500°C, el área superficial y la capacidad de absorción de luz visible.

Yurtsever and Çiftçioğlu [5], investigaron el uso del método sol-gel polimérico para sintetizar polvos a partir del dióxido de titanio dopado con neodimio (0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10% mol), calcinando a rangos de temperaturas entre 400 y 1000°C. De acuerdo con esto, obtuvieron fase anatasa pura en todas las composiciones entre 400 y 600°C, luego, entre 700 y 800°C detectaron la presencia de la fase rutilo para los dopajes de 0,25 y 0,5%; asimismo, para las temperaturas de 800 y 900°C, aparecieron las fases $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ en la composición de 10% y $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ para 0,5%, respectivamente, evidenciando una disminución de la fase anatasa. Se dice que la formación de estas nuevas fases se debe a que el ion neodimio no sustituye al ion titanio en la red sino que se acomoda dentro de los intersticios, esto debido al tamaño de su radio iónico, y en conclusión afecta las propiedades de los polvos de TiO_2 .

En adición a esto, para el ion praseodimio rara vez se han presentado estudios de sus propiedades, especialmente para el estudio sistémico de la propiedad de adsorción y las actividades fotocatalíticas. Chen et al. [9] aseguran por medio de un método de simulación computarizada (pseudopotencial de onda plana) que el dopado con praseodimio genera un mejor espectro de absorción en la región de luz visible. Además, el simulador evidencia un cambio en el momento dipolo, lo cual es bueno para la actividad fotocatalítica.

Por otro lado, Liang et al. [10] a partir de una investigación experimental, preparó polvos mediante el método sol-gel con composiciones de 0,5; 1,5; 1,8 y 2% mol de praseodimio, utilizando una temperatura de síntesis de 100°C y de 500°C después de terminada la síntesis, afirmando la estabilidad en la fase anatasa al dopar con Pr^{3+} potenciando el incremento del tamaño de cristal.

También, Chiou et al. [11] preparó nanopartículas por síntesis sol-gel utilizando composiciones entre 0,018- 0,22% molar Pr^{3+} , realizando un secado entre las temperaturas de 100 – 800°C, demostrando que al ir calcinando entre dichos rangos se obtienen diversas fases e incluso cambios en su estructura, ya que, a 100 – 400°C se evidencia fase anatasa, de 500 – 600°C se encuentra una transición de

anatasa a rutilo y a 800°C se encuentra la fase rutilo, sin embargo, además de esta fase también se encuentra perovskita, la cual empieza a aparecer como consecuencia del aumento de la temperatura.

De acuerdo el autor mencionado anteriormente, Cruz Romero et al. [12, 13] utilizaron también el método sol-gel, con composiciones 0,05; 0,16; 0,28%mol Pr³⁺ y realizando el secado del gel a 70 – 120°C, luego de esto, realizó calcinaciones en el mismo rango que Chiou et al. [13], de esto concluye que la nueva band gap para el dopado a 0,16 y 0,28%mol es de 2,92 y 2,73 eV respectivamente, lo cual para el autor no es significativo debido a que la banda inicial del dióxido de titanio sin dopar es de 3,02 eV.

A partir de estas modificaciones en la red del dióxido de titanio con tierras raras, es posible alterar distintas propiedades ópticas que tienen cierta responsabilidad en su luminiscencia debido a que incrementa la absorción de radiación visible, lo que permite aprovechar la radiación solar que es predominantemente visible [1]. La luminiscencia es un fenómeno con diversas aplicaciones en nuestro entorno, sin embargo, solo algunos materiales experimentan la capacidad de absorber la energía y volver a emitirla en forma de luz visible.

Ahora bien, dependiendo de la energía que la origina, es posible hablar de varias clases de luminiscencia: fotoluminiscencia, fluorescencia, fosforescencia, electroluminiscencia, radioluminiscencia, entre otras. En este caso el enfoque dado será la fotoluminiscencia, la cual es una emisión de luz dada por la excitación de los fotones y la energía activadora es de origen electromagnético (rayos ultravioletas o rayos X).

Es importante resaltar que para sintetizar el dióxido de titanio con lantánidos, en este caso Nd³⁺ y Pr³⁺ con concentraciones molares de 0,5; 1; 2; 3; 5% se debe usar un método que controle las características de la microestructura, propiedades superficiales e interface durante las últimas etapas, y que además sea capaz de producir una estructura homogénea y fina. Existen varios métodos de síntesis como

lo son: sol-gel (polimérico y coloidal), electroquímica, reacción continua, solvotérmica, Deposición Química de Vapor (CVD), entre otras [14].

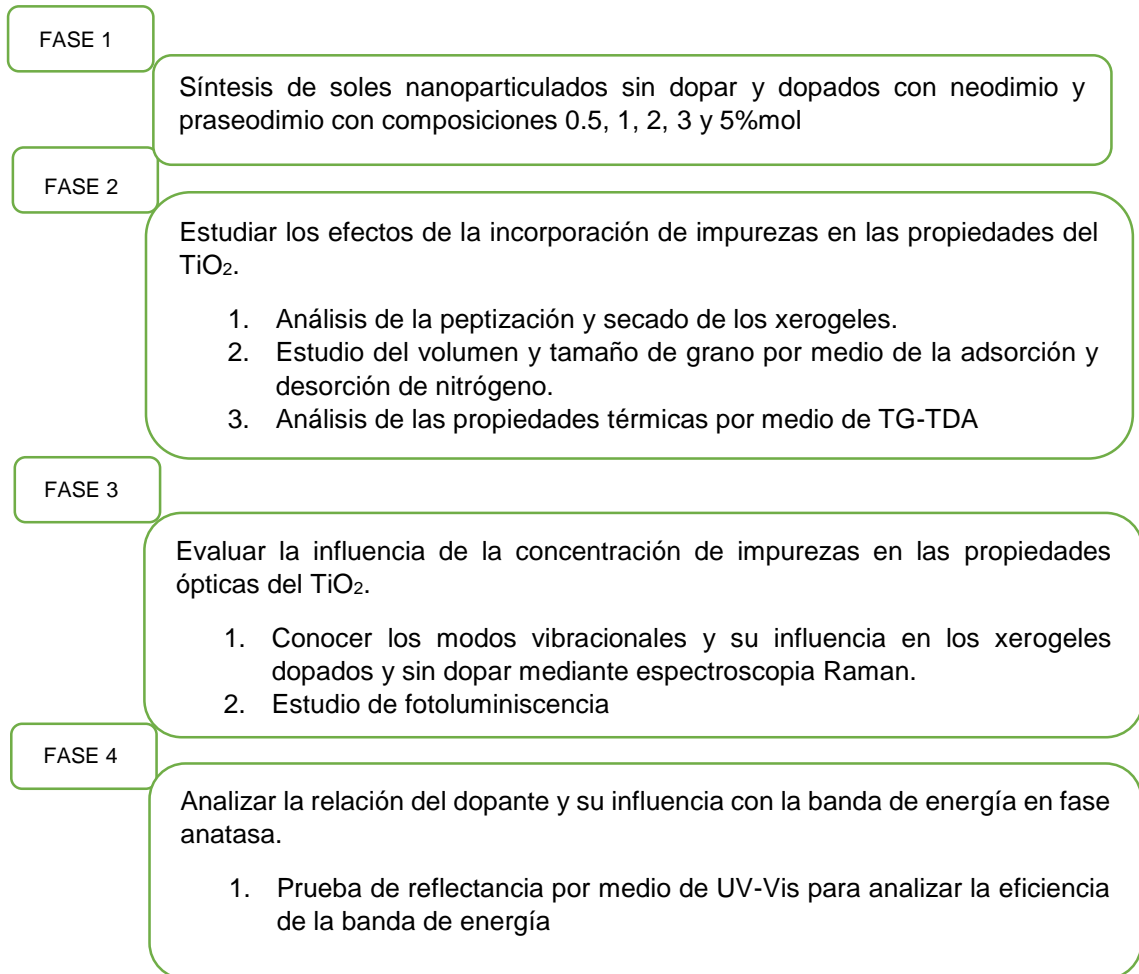
El método sol-gel se encuentra dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, es decir, un proceso que se realiza a bajas presiones y temperaturas, con un control de estructura y espesor; siendo éste el más óptimo para obtener un material con mejores propiedades [15]. Sin embargo, dependiendo de la relación agua con alcohol (molar, másica, atómica, etc.), podríamos clasificar el sol-gel como polimérico o coloidal. En el primer caso se da cuando la hidrólisis es controlada, por lo que se lleva a cabo en un medio orgánico y con cantidades pequeñas de agua, favoreciéndose así la etapa de condensación. En el segundo, la hidrólisis es rápida y completa, se lleva a cabo usando un exceso de agua para minimizar, en la medida de lo posible, la etapa de condensación [16]. Por ende, se ha elegido el método sol-gel del tipo coloidal para la síntesis de materiales.

Finalmente, para analizar el comportamiento de la fase estructural, la superficie específica, volumen y tamaño de poros, medir la morfología y propiedades ópticas, teniendo en cuenta la influencia de la temperatura y concentración de los dopantes; se destacan las diferentes técnicas de caracterización que se van realizar como lo son adsorción y desorción de nitrógeno, Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-TDA), Espectroscopia Raman, Fotoluminiscencia (PL) y Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

1. METODOLOGÍA

Para la realización de este proyecto se llevaron a cabo las siguientes fases:

Figura 1. Diagrama de fases del proceso.



La ruta de síntesis que se ha empleado para el dopamiento de nanopartículas de dióxido de titanio con neodimio y praseodimio ha sido el método sol-gel coloidal.

1.1. SÍNTESIS DE LOS SOLES DE TiO₂ Y TiO₂ DOPADOS

En el ANEXO A se muestra un esquema general del procedimiento utilizado para la obtención de los soles mediante el proceso de sol-gel coloidal, así como una descripción de los materiales y precursores usados (ANEXO B). Los pasos durante la síntesis fueron:

1. Inicialmente se preparó una disolución ácida con agua Milli-Q ultrapura y HNO₃ (65%), 200 ml y 3.2 ml respectivamente (según cálculos previamente realizados, ANEXO C) en un Erlenmeyer esmerilado.
2. El Erlenmeyer se introdujo en un baño de glicerina a 35°C y se mantuvo bajo agitación constante (velocidad de 700 rpm).
3. En el caso de los soles dopados, se adiciona nitrato de neodimio hidratado (99,99%) o nitrato de praseodimio hexahidratado (99,99%) en las cantidades correspondientes dependiendo de la concentración que se requiere (0,5; 1; 2; 3 y 5%mol).
4. Una vez alcanzada la temperatura de 35°C y teniendo la completa disolución del precursor de neodimio o praseodimio en la disolución, finalmente, se adicionó bajo agitación constante (700 rpm) el isopropóxido de titanio (IV) (97%), 68 ml.
5. Después de adicionar el isopropóxido de titanio (IV) e inspeccionar que la agitación se encuentre de manera adecuada, se tapó el Erlenmeyer hasta que se completó la etapa de peptización, obteniéndose soles traslúcidos y estables.
6. Finalmente, se ponen a secar los soles obtenidos por nueve días a temperatura de 22°C y presión 92,3 kPa, luego se colocan en una estufa a 80°C por un tiempo determinado para la obtención de los xerogeles².

² Xerogel: son productos obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel puede conservar su forma original, pero a menudo se agrieta debido a la contracción extrema que se experimenta al secarse [15].

1.2. EQUIPOS

1.2.1. Secado

La temperatura de calcinación es un factor determinante en las características y propiedades de los xerogeles y soles. Para su estudio es necesario realizar tratamientos térmicos en un amplio rango de temperatura.

En primer lugar, es importante decir que el sol, luego de acabar su respectivo tiempo de peptización se seca durante nueve días al ambiente y después de esto, se coloca en una estufa modelo FN 50 NÜVE a 80°C.

Los xerogeles obtenidos después de este primer tratamiento térmico, se exponen a un segundo tratamiento siendo calcinados en un horno MESTRA modelo HP 250 20 programas, a temperaturas comprendidas entre 400 y 900°C con un tiempo de residencia de 10 minutos y con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

1.2.2. Adsorción y Desorción de Nitrógeno

Es un proceso utilizado para analizar la superficie específica, volumen y tamaño medio de poro del xerogel. Para analizar dicha superficie se utiliza el equipo Micromeritics Tristar., el cual se basa en el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Para poder realizar la medida de manera adecuada los xerogeles fueron desgasificados a 150°C durante 1 hora.

1.2.3. Análisis Termo Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA)

El análisis térmico diferencial (TDA) consiste en una comparación entre un material técnicamente inerte (alúmina) y la muestra en función de un tratamiento térmico en una atmosfera controlada. En el caso del análisis

termogravimétrico (TG), lo que se registra es la variación de peso de la muestra durante el tratamiento térmico. Ambos análisis están fuertemente influenciados por la velocidad del tratamiento térmico. Para las medidas de TG-DTA se empleó el módulo DSC/DTA/TGA Q600 perteneciente al Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

1.2.4. Espectroscopia Raman y Fotoluminiscencia

Para los estudios de los xerogeles es importante resaltar que se realizaron con distintos equipos, puesto que la fuente de excitación y el objetivo del microscopio deben ser precisos al momento de hacer la medida adecuada de los modos vibracionales³ y propiedades luminiscentes.

Las medidas para los xerogeles dopados con praseodimio se realizaron en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) utilizando como fuente de excitación un láser de iones Ar⁺ (Melles-Griot, 35-LAP-431, EEUU), cuya longitud de onda de 488 nm. La luz fue enfocada con un microscopio (Olympus, BX60M, Japón) el cual está dotado de varios objetivos (x10, x20, x50 y x100 aumentos, cuyas distancias de trabajo son 10,1; 21; 10,6 y 0,21 mm, respectivamente).

Para el Raman de las muestras dopadas con neodimio, se utilizó un escáner microscópico (Olympus BX41) con una fuente de excitación de Ar⁺ con una longitud de onda de 488 nm. El láser fue enfocado sobre la superficie con un objetivo x50. Por otro lado, para las medidas de fotoluminiscencia se cambió la fuente de excitación, utilizando un láser de Ti:Zafiro sintonizado a 805 nm.

³ Modos vibracionales: Se atribuye a la variación oscilante del componente eléctrico de la onda electromagnética, generando diferentes valores dependiendo del compuesto llamados bandas (E_g , ν) en los que se evidencia los picos de ciertas fases. Estos modos vibracionales se influenciados por la temperatura [18].

Para este caso, las medidas se realizaron en Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid.

En cuanto a la preparación de las muestras cabe resaltar que no se realizó ningún tratamiento ya que los cristales se acoplaban a las condiciones de medida en cada caso.

1.2.5. Espectroscopia DR UV-Vis

Para estudiar las transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía y calcular el band gap, se usó un espectrofotómetro UV-Vis-IR con Lambda 950 (Perkin Elmer, EEUU). Las medidas se realizaron en el Instituto de Cerámica y Vidrio- CSIC.

2. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este trabajo se realizó con el fin de estudiar y caracterizar la estructura, superficie y morfología de materiales de TiO_2 dopados con neodimio y praseodimio, asimismo, la presencia de propiedades fotoluminiscentes, sin embargo, cabe resaltar que también se realizaron estudios para aplicaciones fotocatalíticas.

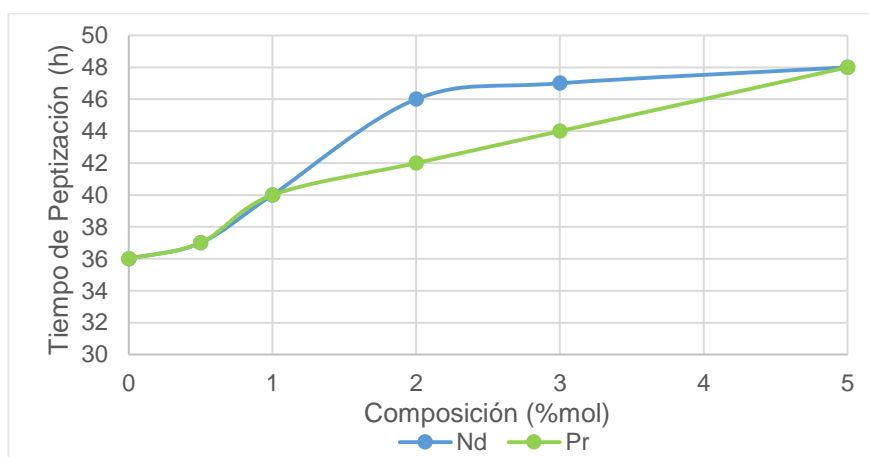
Para saber en qué aplicaciones se desea profundizar, es necesario conocer los parámetros de la síntesis de los soles y de los xerogeles obtenidos, así, de esta forma se puede conocer de manera más acertada el comportamiento de sus propiedades.

2.1. PEPTIZACIÓN

2.1.1. Tiempos de Peptización

En la Figura 2 se puede observar que el tiempo de peptización varía a medida que se aumenta la composición del dopante, se aprecia una pendiente creciente en todo momento, es decir, el tiempo de peptización depende de la cantidad de dopante empleada, tanto para el neodimio como para el praseodimio.

Figura 2. Relación tiempo de peptización vs composición de neodimio y praseodimio.



Por lo tanto, el aumento en el valor de la composición retrasa el proceso de peptización, esto se debe a que al introducir el precursor durante el proceso, se necesita mayor tiempo para simplificar las macromoléculas del sistema, teniendo en cuenta que la velocidad de agitación se ha mantenido constante. Según Borlaf [19] la obtención de mayores tiempos sugiere que la carga efectiva de los iones Ln^{3+} debe ser menor que +1, que es la correspondiente

a los protones. Por ello se cree que estos iones se adsorben sobre la superficie de forma que estuvieran interaccionando mediante fuerzas electrostáticas con 1 ó 4 grupos hidroxilo de la superficie, lo que provocaría un cambio de la carga efectiva del ion desde +3 hasta ~+1. De acuerdo con el ANEXO D, se aprecia que los iones Nd^{3+} retardan más el proceso de peptización que los iones Pr^{3+} .

Por otro lado, dada la similitud entre los valores de los radios iónicos de Shannon de ambos iones ($\text{Pr}^{3+}(\text{VI}) = 0,99 \text{ \AA}$ y $\text{Nd}^{3+}(\text{VI}) = 0,98 \text{ \AA}$) [20] se deduce que la interacción con la superficie debe ser muy parecida, sin embargo, el carácter polarizante (relación carga/radio) del Nd^{3+} es mayor y, por tanto, podrá atraer a una mayor cantidad de moléculas de agua que el Pr^{3+} , provocando que haya un mayor apantallamiento de la carga y, por tanto, que la repulsión entre las partículas sea menor.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS XEROGELES

2.2.1. Adsorción y Desorción de Nitrógeno

En primer lugar, para evaluar la textura del sólido, tamaño de grano y superficie específica de los xerogeles, se realizó previamente un tratamiento térmico de $300^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ y luego un proceso de desgasificación a una temperatura de $150^\circ\text{C}/1 \text{ h}$. Las muestras estudiadas fueron los xerogeles sin dopar y dopados a todas las composiciones para ambos dopantes. Sin embargo, se muestran los resultados obtenidos para las concentraciones de dopante de 1 y 5 %mol de praseodimio y neodimio, esto con el motivo de poder apreciar una mayor diferencia al momento de realizar el análisis.

En la Figura 3 se puede observar una isoterma de tipo IV (Brunauer-Demige-Demign-Teller, BDDT) con una histéresis (H2). Esta clasificación es característica de los sólidos mesoporosos, la aparición de dicha histéresis se

debe a un proceso de llenado de los mesoporos que está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. Por otro lado, los bucles que se muestran se originan cuando existe un sistema de poros lisos donde el radio del cuerpo principal es variable [21].

En la Figura 4 (a) se refleja un comportamiento similar al del xerogel de TiO_2 , salvo en la posición del bucle, esto se debe a que depende del tamaño medio de los poros, y su anchura está condicionada por el espectro de distribución de los radios.

Asimismo, en la Figura 4 (b) se refleja un comportamiento parecido a los obtenidos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Pr}$, para los xerogeles dopados con neodimio, excepto que se nota un cambio en la posición de la histéresis, así como en el caso de los materiales dopados con praseodimio; esto se debe, igualmente, a la dependencia del tamaño medio de los poros, y también a que su anchura está condicionada por el espectro de distribución de los radios.

Figura 3. Isoterma del xerogel TiO_2 .

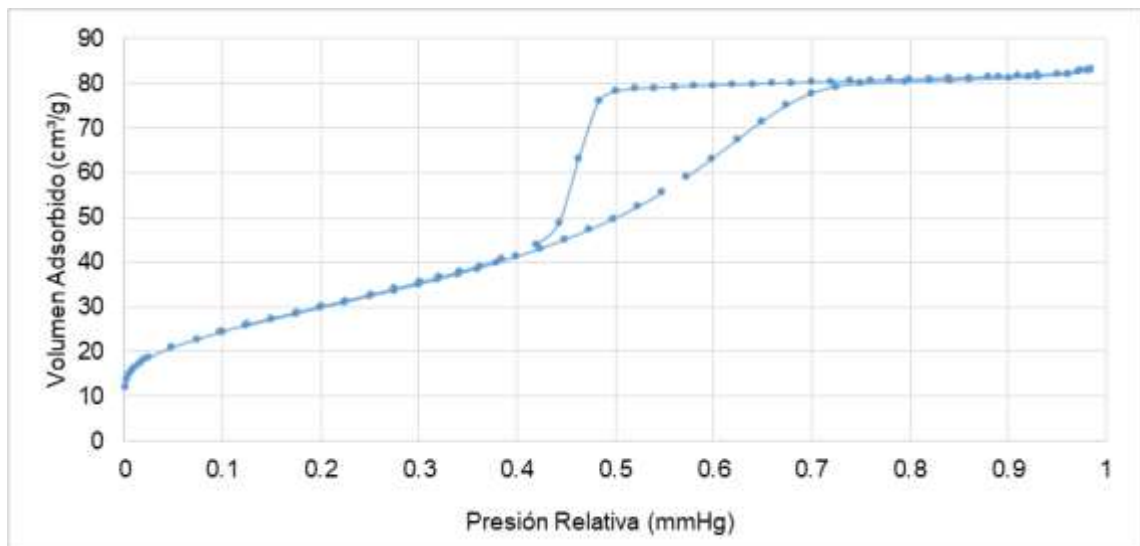


Figura 4. Isotermas de los xerogeles dopados a (a) 1 y 5%mol Pr y (b) 1 y 5%mol Nd.

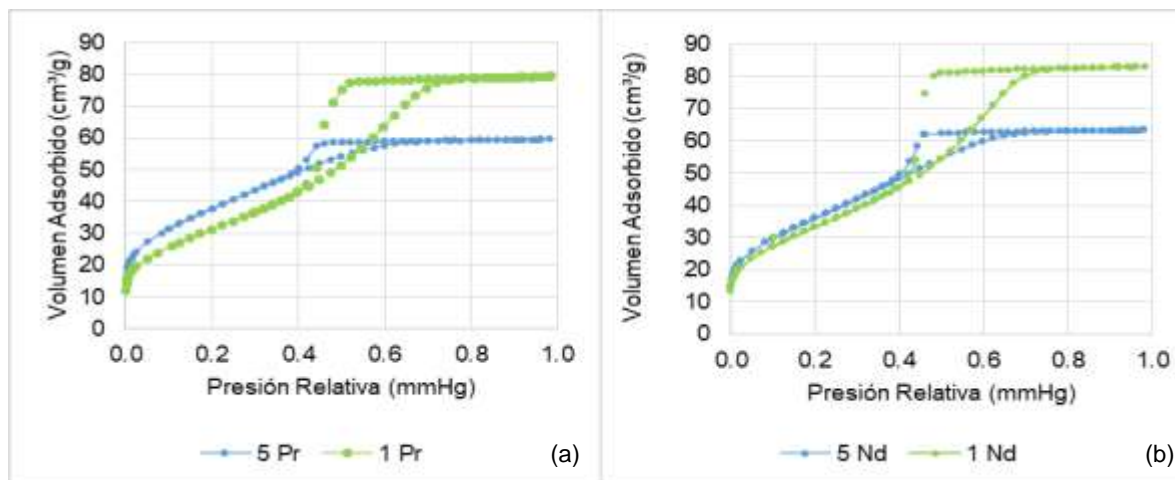


Tabla 1. Resumen de las propiedades físicas de los xerogeles de TiO₂ y TiO₂ dopados con Pr⁺³ y Nd⁺³.

CONCENTRACIONES (%mol)	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	DIÁMETRO MEDIO DE PORO (nm)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)
Sin Dopar	111,77 ± 0,16	3,4	0,12
0,5 Pr	133,77 ± 0,11	3,4	0,13
1,0 Pr	119,42 ± 0,17	3,4	0,11
2,0 Pr	126,35 ± 0,19	3,5	0,12
3,0 Pr	136,71 ± 0,18	3,4	0,16
5,0 Pr	137,29 ± 0,68	3,6	0,12
0,5 Nd	138,40 ± 0,11	3,4	0,13
1,0 Nd	123,80 ± 0,22	3,4	0,13
2,0 Nd	132,23 ± 0,18	3,5	0,14
3,0 Nd	129,33 ± 0,16	3,4	0,12
5,0 Nd	132,27 ± 0,33	3,5	0,12

Además de este análisis, se midió la superficie específica (S_e) teniendo en cuenta el tratamiento térmico a 300°C/1 h, arrojando los resultados presentados en la Tabla 1. De acuerdo con los datos obtenidos, la S_e no depende de la cantidad de dopante, ya que no presenta una tendencia constante creciente o decreciente, además de esto, se evidencia que no

influye en el diámetro medio y volumen de poro, difiriendo de Du et al. [22], que plantean que a mayor composición aumente el área superficial y se reduce el diámetro medio de poro; sin embargo, se pueden presentar cambios en estas características influenciadas con el aumento de la temperatura.

2.2.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA)

En las Figuras 5 (a) y 5 (b) se muestran las curvas obtenidas para los xerogeles molidos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-}2\text{mol\%Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). En todos los casos se puede apreciar que el comportamiento de las figuras es muy similar.

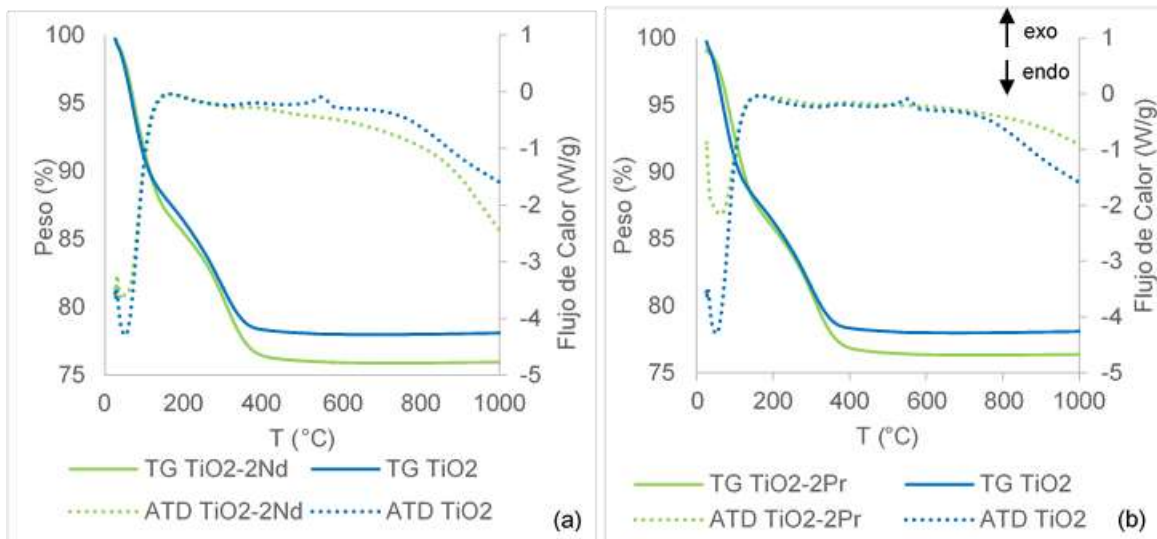
Analizando de forma general, la pérdida de peso total es de aproximadamente 22% y 24% respectivamente para la muestra de TiO_2 y las dopadas (se registra una pérdida de peso similar en ambos casos de dopado). Cabe resaltar que en los xerogeles se encuentran adsorbidos diferentes componentes (iones lantánidos, agua y nitratos), tanto física como químicamente, sobre la superficie de las partículas. Sin embargo, difieren en la energía térmica necesaria para liberar dichos compuestos, debido a que los que se adhieren químicamente necesitan mayor energía para su expulsión.

En adición, la curva de TG del TiO_2 (Figura 5, línea azul continua) registra en el rango de temperatura de 25-133°C una pérdida inicial de peso de 11% y se puede asociar a la desorción del agua y del isopropanol (p.e. = 82,3°C) procedente de la hidrólisis del isopropóxido de titanio (IV). La siguiente pérdida de peso que se ve, es de aproximadamente 11% y ocurre en el rango de 133-400°C, atribuida a la evaporación del ácido nítrico (p.e. =121°C) [23] utilizado en la estabilización de la síntesis de los soles. Por otro lado, la curva de TG para los dos tipos de xerogeles dopados (Figura 5 (a) y (b), línea verde

continua para ambos casos), muestra una pérdida de peso del 13% entre el rango de temperatura de 25-155°C, atribuida igualmente a la desorción del agua (asociada a la utilizada en la síntesis como a la de los precursores) y del isopropanol; la siguiente pérdida de 11% se da en el intervalo de 155-400°C y se asocia a la protonación de los grupos nitratos de los precursores y el ácido usado en el proceso. En cuanto al aumento en el rango de temperatura para la pérdida de peso, se puede ver influenciado debido a la incorporación de otros componentes en la matriz del TiO₂.

De forma análoga, en la Figura 5 se aprecian dos flechas las cuales hacen referencia a un proceso exotérmico (puntos máximos en la gráfica) o endotérmico (puntos mínimos en la gráfica). En la representación de la curva de TDA se observa un primer pico a la temperatura de 51°C el cual corresponde a un proceso endotérmico, esto ocurre debido a que el material absorbe energía para la eliminación de agua y compuestos volátiles fisisorbidos en los xerogeles. Luego, a partir de 130°C comienza a aparecer un pico exotérmico que presenta una ligera curvatura que se mantiene hasta la temperatura de 800°C y que se atribuye a los procesos de crecimiento del cristal, sinterización y combustión de los compuestos orgánicos [19]. Es importante resaltar que en la muestra sin dopar, se evidencia otro pico exotérmico en la temperatura 548,03°C, éste se atribuye a la transición de fase de anatasa a rutilo [24].

Figura 5. Curvas de TG-TDA de los xerogeles de TiO_2 y TiO_2 -2%mol Nd (a), curvas de ATD-TG de los xerogeles de TiO_2 y TiO_2 -2%mol Pr (b).



2.2.3. Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman se realiza con el fin de tener un conocimiento de las fases cristalinas realizando un tratamiento térmico con un tiempo de estabilización de 10 minutos. Los modos de vibración activos en Raman de las fases más comunes de dióxido de titanio son [25, 26]:

- a) Anatasa [25]: 144 ($E_{g,1}$), 197 ($E_{g,2}$), 397 ($B_{1g,1}$), 513 (A_{1g}), 519 ($B_{1g,2}$) y 639 ($E_{g,3}$) cm^{-1} . Las bandas de 513 y 519 cm^{-1} solo se resuelven a baja temperatura (73 K).
- b) Rutilo [25]: 143 (B_{1g}), 235, 449 (E_g), 610 (A_{1g}) y 826 (B_{2g}) cm^{-1} .
- c) Brookita [26]: 128 (A_g), 153 (A_g), 247 (A_g), 322 (B_{1g}) y 636 (A_g) cm^{-1} .

A continuación, se muestran en las Figuras 6 y 7 los espectros Raman a diferentes temperaturas para los xerogeles de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) calcinados respectivamente.

Figura 6. Espectro Raman del xerogel de TiO_2 sin tratamiento térmico (Sin T/T) y de 400-900°C

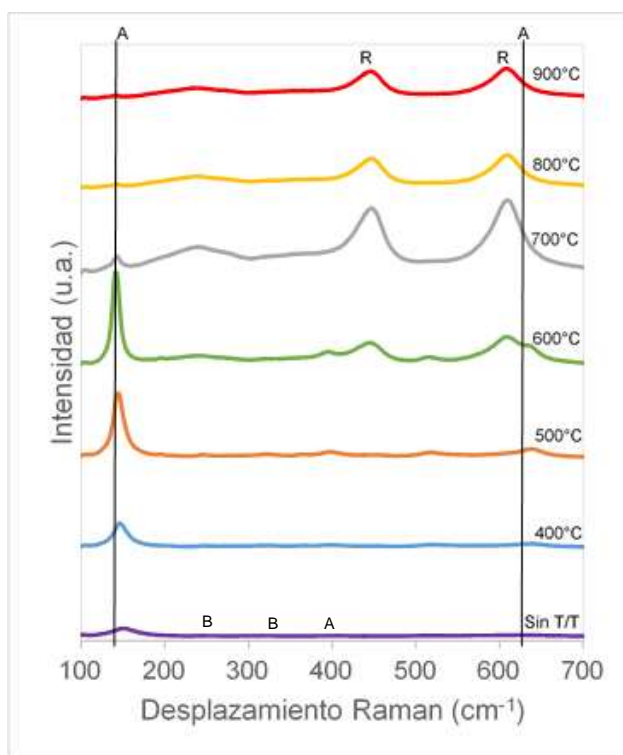
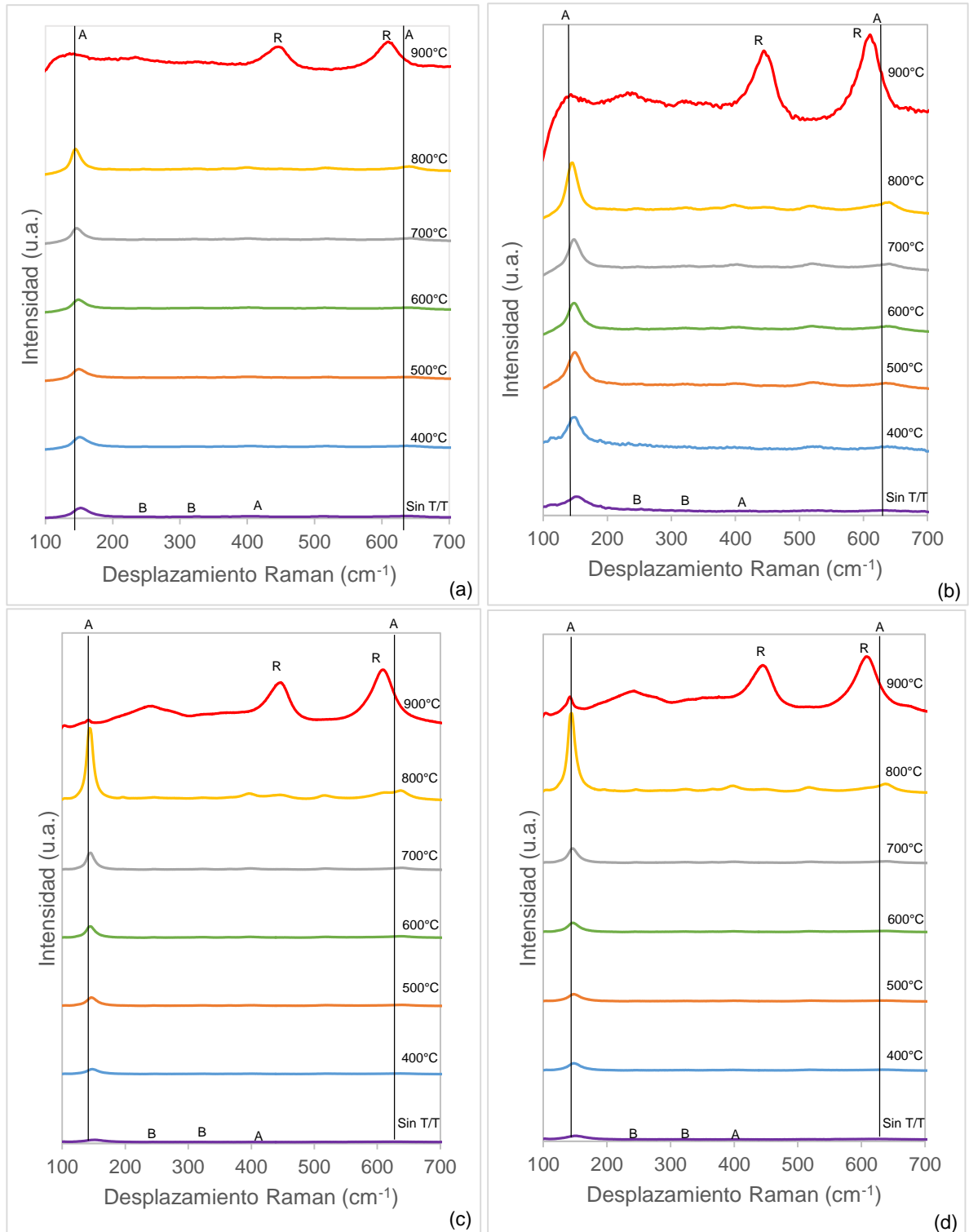


Figura 7. Espectros Raman de los xerogeles dopados (a) 3%mol Pr, (b) 5%mol Pr, (c) 1%mol Nd, (d) 3%mol Nd sin tratamiento térmico (Sin T/T) y de 400-900°C.



En general, se puede observar lo siguiente en los resultados obtenidos:

- a) Los xerogeles de dióxido de titanio sin dopar obtenidos como producto de la síntesis son nanopartículas en fase anatasa principalmente, con unas frecuencias de: $E_{g,1}$ (149 cm^{-1}), $B_{1g,1}$ (403 cm^{-1}), $B_{1g,2}$ (518 cm^{-1}) (ver Figura 6), siendo estas tres mayores a las previamente obtenidas de la literatura [25], asimismo se evidencia una frecuencia levemente menor de 638 cm^{-1} ($E_{g,3}$). Estos cambios en las frecuencias de los modos de vibración, así como la mayor anchura de los mismos, son debidos a la relajación de las reglas de selección de efecto Raman de primer orden, asociado al confinamiento de los fonones en el tamaño muy reducido de los cristales de TiO_2 [19].
- b) También se detectan bandas correspondientes a la fase brookita que aparecen a 248 y 327 cm^{-1} , aproximadamente. (ver Figura 6)
- c) Al aumentar la temperatura, la anchura a la semialtura de la banda a $\sim 152\text{ cm}^{-1}$ ($E_{g,1}$) de la fase anatasa disminuye. Esto se da debido a la transición anatasa-rutilo que sucede a medida que se aumenta la temperatura.
- d) La transición anatasa-rutilo se observa a temperaturas mayores en los xerogeles dopados en comparación a los xerogeles que solo presentan dióxido de titanio. Esto nos permite concluir que el dopante retarda el cambio de fase en la estructura.

Aparte de las observaciones generales, podemos notar ciertas diferencias, una de ellas es el desplazamiento de la banda $E_{g,1}$ de la fase anatasa a medida que se aumenta la temperatura. También, se debe resaltar algunos casos como los xerogeles que no presentan ningún tratamiento térmico, que sus máximos se atribuyen en las bandas de ~ 154 , 152 y 150 cm^{-1} para los xerogeles no dopados, dopados con Nd^{3+} y Pr^{3+} respectivamente. Sin embargo, a medida que se aumenta la temperatura se nota un ligero desplazamiento de $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ (para el caso de los xerogeles que se encuentran

dopados con neodimio), $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ (para el caso de los xerogeles que se encuentran dopados con praseodimio) y $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ (para el caso de los xerogeles sin dopar). Este desplazamiento es significativo, ya que aumenta la cristalinidad del material.

Por otro lado, como se menciona anteriormente, el grado de desplazamiento es menos evidente en los xerogeles dopados, ya que el praseodimio y el neodimio inhiben el crecimiento del tamaño de cristal. Además de eso, se revela un notable cambio en el desplazamiento entre el espectro del TiO_2 sin dopar y los dopados, en el primero, se evidencia anatasa hasta la temperatura de 600°C con un pico de 142 cm^{-1} , previa a la conversión total de la fase anatasa en rutilo (700°C); sin embargo, en el segundo caso de una forma más gradual se observa el decrecimiento del pico de anatasa a 143 y 144 cm^{-1} para praseodimio y neodimio respectivamente hasta temperaturas de 800°C (siendo 900°C la temperatura a la cual toda la anatasa se ha transformado en rutilo para ambos dopantes).

2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

2.3.1. Fotoluminiscencia

Las propiedades fotoluminiscentes de los xerogeles dopados con Pr^{3+} y Nd^{3+} en función de la temperatura fueron estudiadas en el rango visible del espectro electromagnético. Además, en el rango visible es posible recoger las bandas correspondientes a los fonones Raman, lo que permitirá comparar la eficiencia de la emisión de fotoluminiscencia (PL) entre distintas muestras. A continuación, se presentan los espectros obtenidos de PL para las muestras dopadas a 5mol% Pr y 1mol% Nd, esto debido a que fueron los xerogeles

que arrojaron los resultados más óptimos en el estudio de las propiedades ópticas.

TiO₂ dopado con praseodimio

En la Figura 8 se muestran los diferentes espectros que se analizaron para 5% de Pr con un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Es importante resaltar que se evidencian las líneas de emisión con longitudes de onda 625, 650 y 740 nm, correspondientes a transiciones 4f-4f a partir de los estados excitados de praseodimio 3P_0 y 1D_2 (ver ANEXO E). Además, en la Figura 8 se puede notar que el espectro de 900°C (línea roja) es el más intenso, siendo así la curva que presenta el mejor caso de fotoluminiscencia, esto se puede deber a los sitios que ocupan los iones Pr^{3+} en la fase rutilo que se encuentra en su totalidad a esta temperatura, dando lugar a bandas definidas y con un intensidad más alta, ya que su entorno está más ordenado.

Realizando un análisis de cada banda de la Figura 8, es posible analizar varios cambios:

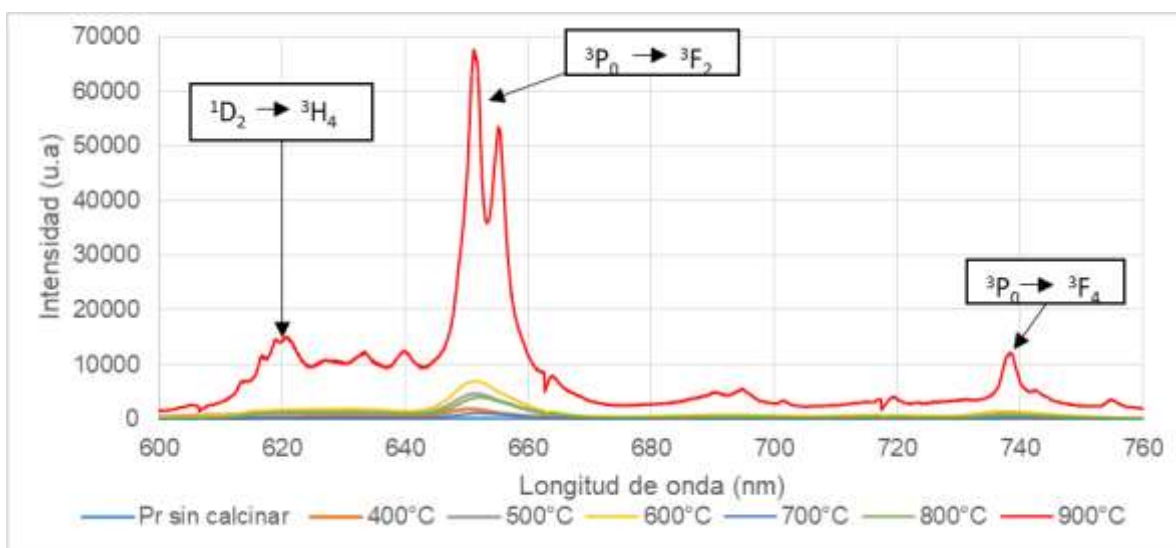
- La primera línea de emisión en 625 nm es correspondiente a la transición $^1D_2 - ^3H_4$ en iones Pr^{3+} y muestra un mecanismo diferente de excitación de los iones de praseodimio que pueden tomarse en consideración. Uno de ellos es la transición 4f-4f desde el estado fundamental al sistema 3P_J de Pr^{3+} . El segundo camino relacionado con la transición entre la banda de valencia y de conducción.
- La segunda línea de emisión en 650 nm correspondiente a $^3P_0 - ^3F_2$ es la banda más intensa del espectro de luminiscencia del Pr^{3+} la cual se va ensanchando a medida que aumenta la temperatura de calcinación y corresponde a las transiciones debidas al dipolo eléctrico [27]

El máximo de la banda toma una intensidad mayor cuando al calcinarse, se generan las bandas correspondientes a los fonones de la fase rutilo

que poseen una intensidad notable, relacionándolo de nuevo con la formación de la perovskita.

- La tercera línea de emisión mostrada en 740 nm atribuida a ${}^3P_0 - {}^3F_4$ que se correspondería con Pr^{3+} situados dentro del octaedro TiO_6 , de acuerdo con Antic et al. [27] dicha banda se aprecia hasta que la intensidad de las bandas correspondientes a los fonones de rutilo poseen una alta intensidad, lo que está relacionado con la formación de la fase perovskita.

Figura 8. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para el xerogel de TiO_2 -5%mol Pr en función de la temperatura de calcinación.



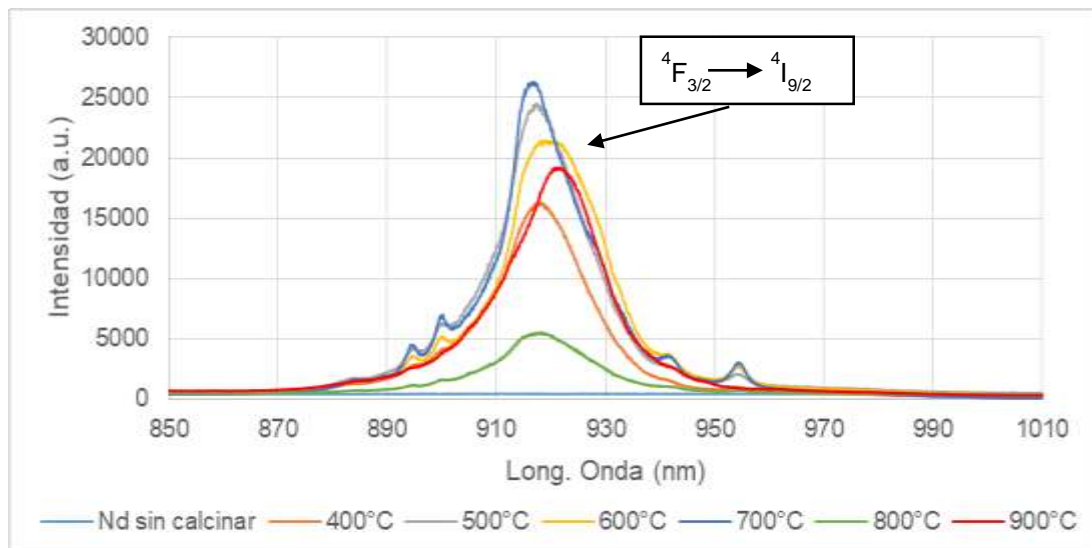
TiO_2 dopado con neodimio

La Figura 9 muestra el pico de mayor intensidad en una línea de emisión de 920 nm, la cual corresponde a la transición ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ (ver ANEXO E) del ion neodimio, evidenciando las transiciones del dipolo eléctrico generadas por la relación entre el titanio cuando el ion neodimio se introduce en la red. El máximo valor de la banda se obtiene al calcinar las muestras dopadas, siendo

su mayor punto para la temperatura de 700°C, indicando que el entorno de los iones resulta ser más cristalino [28].

Además, se puede afirmar que la fotoluminiscencia se ve afectada por la fase cristalina, ya que en la fase anatasa se presenta una mayor intensidad a diferencia de la fase rutilo, esto se ve en la Figura 9 al observar los valores de las intensidades a 700 y 800°C, que es donde ocurre la transición de fase para los xerogeles dopados con neodimio.

Figura 9. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para el xerogel de TiO₂-1%mol Nd en función de la temperatura de calcinación.



En resumen, la fotoluminiscencia ha permitido confirmar los resultados obtenidos anteriormente, que sugieren la formación de una solución sólida intersticial. Además, la mayor parte de los iones Pr³⁺ y Nd³⁺ están presentes en la red de TiO₂ cerca de la superficie de las nanopartículas dando lugar a bandas muy anchas, así como lo obtenido por Kaczkan et al. [29].

2.3.2. Espectroscopia DR UV-Vis

Utilizando la espectroscopia DR UV-Vis se han caracterizado los xerogeles de TiO_2 y TiO_2 dopados mediante el proceso de reflectancia difusa por transmisión directa, para luego poder determinar la banda de transición prohibida (Band Gap, BG) del dióxido de titanio y su variación en presencia de los iones lantánidos. Miao et. al. [2] calculó el valor del BG por medio de la función de Kubelka-Munk, teniendo en cuenta esto, se decidió emplear esta función para determinar la banda prohibida; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Como se puede observar, en el caso de los polvos dopados, se aprecian las bandas correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental a los estados excitados de los orbitales f del ion lantánido (ANEXO F). Los orbitales f son orbitales internos que no se ven muy influenciados por el entorno del ion a diferencia de los orbitales d, los cuales son sensibles a su entorno de coordinación.

Observando los valores obtenidos en la Tabla 2, el BG del dióxido de titanio sin dopar es ligeramente menor al valor establecido en la bibliografía [19] para partículas de anatasa (3,20 eV), lo que puede evidenciar que la influencia de otros compuestos generados como subproductos de la síntesis disminuye ligeramente el BG. Además, se puede afirmar que para los xerogeles dopados con praseodimio se disminuye el valor de la banda, y esta reducción es mayor a medida que aumenta la concentración de los mismos en el xerogel.

Tabla 2. Valores de “band gap” obtenidos a partir de la representación de Tauc de los espectros de reflectancia.

CONCENTRACIONES (%mol)	BAND GAP (eV)
Sin Dopar	2,94
0,5 Pr	2,83
1,0 Pr	2,81
2,0 Pr	2,77
3,0 Pr	2,69
5,0 Pr	2,69
0,5 Nd	2,92
1,0 Nd	2,90
2,0 Nd	2,93
3,0 Nd	2,91
5,0 Nd	2,93

Sin embargo, para las muestras dopadas con neodimio, la disminución de la banda de energía no presenta un decrecimiento continuo a medida que aumenta la composición, inclusive la reducción del BG es casi nula o en algunos casos aumenta (2 y 5%), este comportamiento podría darse debido a la fase en la que se realizaron las pruebas (anatasa), ya que según estudios realizados por Boulbar et. al. [30] muestran que la fase rutilo podría dar una reducción de banda más eficiente para el caso de los materiales de TiO₂ con neodimio. Por otro lado, Štengl et al. [29] dice que el pequeño decrecimiento se debe a la interacción entre los iones Nd³⁺ con el dióxido de titanio generando al igual que el Pr³⁺ pares electrón-hueco.

3. CONCLUSIONES

- Los iones Ln^{+3} inhiben el crecimiento del cristal, dicha inhibición provoca una mayor estabilización de la fase anatasa, retardando la transición de anatasa-rutilo a mayores temperaturas. A mayor concentración de dopante mayor estabilización.
- En los xerogeles de $\text{TiO}_2/\text{Pr}^{3+}$, a mayor concentración, mayor intensidad de emisión. La mayor eficiencia fotoluminiscente se observa a $900\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ en el xerogel dopado con 5% mol, evidenciando que la fase rutilo es óptima para generar una mayor eficiencia.
- En los xerogeles de $\text{TiO}_2/\text{Nd}^{3+}$, a menor concentración, mayor intensidad emitida. La mayor emisión se ha observado para los xerogeles calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ en el xerogel dopado con 1% mol, comprobando que la fase anatasa es óptima para luminiscencia.
- La energía de la banda de transición prohibida es de 2,97 eV para TiO_2 sin dopar. A medida que aumenta la cantidad de dopante de praseodimio, la energía de la banda disminuye notablemente hasta 2,69; indicando que se necesita una menor energía para la generación del par electrón-hueco (e-h) en fase anatasa. Por otro lado, para el dopante Nd^{3+} la disminución de la banda de energía no es tan notable en fase anatasa, concluyendo que no es la fase más eficiente para disminuir la brecha de energía.

4. RECOMENDACIONES

- Se recomienda analizar de manera más profunda la banda de energía prohibida en un rango de temperatura para distintos valores de composiciones, y así, evaluar la influencia que pueden presentar las fases cristalinas del dióxido de titanio dopado con Nd^{3+} y Pr^{3+} .
- Caracterizar la superficie por técnicas de microscopia y espectroscopia más profundas, que permitan dar información sobre la ubicación de los iones lantánidos y el porcentaje del ion que penetra en la red cristalina.
- Estudiar la relación entre la fotocatalisis y fotoluminiscencia para los materiales de TiO_2 dopados con neodimio y praseodimio, en búsqueda de la muestra más óptima en ambos campos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LÓPEZ NEIRA, J.P. y VILLABONA LEAL, E.G. Efecto de las Propiedades Ópticas y Superficiales del TiO₂ Dopado con La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd en la Fotodegradación de Cristal Violeta Naranja de Metilo. Tesis de grado en Química. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. 2011.
- [2] MIAO, F., WANG, Z., TAO, B., CHU, J. y CHU, P. (2013). Composition dependence of structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline neodymium-doped titania photocatalyst. *Electrochimica Acta*. 2013, vol. 112, pp. 32-36.
- [3] DIEKE, G. H. y CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics*. 1963, vol. 2, pp., no. 7, pp. 675-686.
- [4] NASSOKO, D., LI, Y., LI, J., LI, X. y YU, Y. Neodymium-Doped TiO₂ with Anatase and Brookite Two Phases: Mechanism for Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light and the Role of Electron. *International Journal of Photoenergy*. 2012, vol. 2012, 10 páginas.
- [5] YURTSEVER, H.A. y ÇİFTÇİOĞLU, M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 695, pp. 1336-1353.
- [6] YUAN, M., ZHANG, J., YAN, S., LUO, G., XU, Q., WANG, X. y LI, C. Effect of Nd₂O₃ addition on the surface phase of TiO₂ and photocatalytic activity studied by UV Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, pp. 6227-6235.
- [7] YILDIRIM, S., YURDDASKAL, M., DIKICI, T., ARITMAN., ERTEKIN, K. y CELIK, E. Structural and luminescence properties of undoped, Nd³⁺ and Er³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis method. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, pp. 10579-10586.

- [8] BOKARE, A., PAI, M. y ATHAWALE, A.A. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalyst in UV and solar light irradiation. *Solar Energy*. 2013, vol. 91, pp. 111-119.
- [9] CHEN, H., YAO, L., YANG, S., WANG, Y., LIANG, X. y HUANG, Y. First-Principles Study on Electronic and Optical Properties in Pr-Doped Anatase TiO₂. *Advanced Materials Research*, 2014, vol.924, pp.260-268.
- [10] LIANG, C., LIU, C., LI, F. y WU, F. The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr³⁺-TiO₂ suspension. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 147, pp. 219-225.
- [11] CHIOU, C.-H. y JUANG, R.-S. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions by Pr-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 149, pp. 1-7.
- [12] DE LA CRUZ ROMERO, D., TORRES TORRES, G., ARÉVALO, J.C., GÓMEZ, R. y AGUILAR-ELGUEZABAL, A. Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2010, vol. 56, pp. 219-226.
- [13] DUAN, Z.-G., ZHAO, Z.-Y. y SHI, Q.-N. Modification Mechanism of Praseodymium Doping for the Photocatalytic Performance of TiO₂: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, vol. 17, pp. 19087-19095.
- [14] IBRAHIM, A., MEKPRASART, W. y PECHARAPA, W. Anatase/Rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity. *Materials Today: Proceedings*. 2017, vol. 4, pp. 6159-6165.
- [15] RAMÍREZ PALMA, M. T., HUIRACHE ACUÑA, R., ESPINOSA ACOSTA, G. y HERNÁNDEZ P., Estado del arte del proceso sol-gel en México. *CIENCIA erg sum*. 2010, vol. 17-2, pp.184.
- [16] ALBELLA, J. M. Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación,

Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior De Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 2003.

- [17] VARGAS URBANO, M., OCHOA MUÑOZ, Y., ORTEGÓN FERNÁNDEZ, Y., MOSQUERA, P., RODRÍGUEZ PÁEZ, J.E y CAMARGO AMADO, R.J. Nanopartículas de TiO₂, Fase Anatasa, Sintetizadas por Métodos Químicos. Ingeniería y Desarrollo. 2011, vol. 29, pp.188.
- [18] PÉREZ PUEYO, R. Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la Identificación de Materiales Pictóricos. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions, 2005.
- [19] BORLAF PINAR, M. 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, Facultad de Ciencias. Instituto de Cerámico y Vidrio, 2013.
- [20] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, Sect. A 32 (1), pp. 751-767.
- [21] PARRA SOTO, J.B. Determinación de la Textura Porosa de Sólidos a partir de Isotermas de Adsorción-Desorción: Extensión y Estudio Comparativo de los Métodos de Cálculo Numérico. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica. 1982.
- [22] DU, J., CHEN, H., YANG, H., SANG, R., QIAN, Y., LI, Y., ZHU, G., MAO, Y., HE, W. y JOON KANG, D. A facile sol-gel method for synthesis of porous Nd-doped TiO₂ monolith with enhanced photocatalytic activity under UV-Vis irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2013, vol. 182, pp. 87-94.
- [23] PANREAC APPLICHEM ITW REAGENTS (España). Ficha de Datos de Seguridad. (2017). [En línea]. [Consultado: 6 de febrero de 2018]. Disponible

en Internet: <http://pub.panreac.com/msds/ESP/3255.Htm>

- [24] HEWER, T.L.R., SOUZA, E.C.C., MARTINS, T.S., MUCCILLO, E.N.S. y FREIRE, R.S. Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011, vol. 336, pp. 58-63.
- [25] KOELSCH, M., CASSAIGNON, S., GUILLEMOLES, J. F. y JOLIVET, J. P. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 2002, vols. 403-404, pp. 312-319.
- [26] BORLAF, M., POVEDA, J. M., MORENO R. y COLOMER, M. T. Synthesis and characterization of TiO₂/Rh³⁺ nanoparticulate sols, xerogels and cryogels for photocatalytic applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012, vol. 63, pp. 408-415.
- [27] ANTIĆ, Ž. KRSMANOVIĆ, R.M., NIKOLIĆ, M.G., MARINOVIĆ-CINOVIĆ, M., MITRIĆ, M., POLIZZI, S. y DRAMIĆANIN, D. Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2012, vol. 135 (2-3), pp. 1064-1069.
- [28] PARNICKA, P., MAZIERSKI, P., GRZYB, T., WEI, Z., KOWALSKA, E., OHTANI, B., LISOWSKI, W., KLIMCZUK, T. y NADOLNA, J. Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂ photocatalyst: Insight into the excitation mechanism under visible light. *Journal of Catalysis*. 2017, vol. 353, pp., 211-222.
- [29] KACZKAN, M., PAWLAK D.A., TURCZYŃSKI, S. y MALINOWSKI, M. Emission properties of (SrTiO₃-TiO₂):Pr³⁺ eutectic with self-organized fractal microstructure. *Optical Materials*. 2011, vol. 33, pp. 1519-1524.
- [30] LE BOULBAR, E., MILLON, E., NTSOENZOK, E., HAKIM, B., SEILER, W., BOULMER-LEBORGNE, C. y PERRIÈRE, J. UV to NIR photon conversion in

Nd-doped rutile and anatase titanium dioxide films for silicon solar cell application. *Optical Materials*. 2012, vol. 34, pp. 1419-1425.

- [31] ŠTENGL, V., BAKARDJIEVA, S. y MURFA, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physic*. 2009, vol. 91, pp. 217-226.

BIBLIOGRAFÍA

ALBELLA, J. M. Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior De Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 2003.

ANTIĆ, Ž. KRSMANOVIĆ, R.M., NIKOLIĆ, M.G., MARINOVIĆ-CINOVIĆ, M., MITRIĆ, M., POLIZZI, S. y DRAMIĆANIN, D. Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2012, vol. 135 (2-3), pp. 1064-1069.

BOKARE, A., PAI, M. y ATHAWALE, A.A. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalyst in UV and solar light irradiation. *Solar Energy.* 2013, vol. 91, pp. 111-119.

BORLAF PINAR, M. 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, Facultad de Ciencias. Instituto de Cerámico y Vidrio, 2013.

BORLAF, M., POVEDA, J. M., MORENO R. y COLOMER, M. T. Synthesis and characterization of TiO₂/Rh³⁺ nanoparticulate sols, xerogels and cryogels for photocatalytic applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012, vol. 63, pp. 408-415.

CHEN, H., YAO, L., YANG, S., WANG, Y., LIANG, X. y HUANG, Y. First-Principles Study on Electronic and Optical Properties in Pr-Doped Anatase TiO₂. *Advanced Materials Research*, 2014, vol.924, pp.260-268.

CHIOU, C.-H. y JUANG, R.-S. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions by Pr-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials.* 2007, vol. 149, pp. 1-7.

DE LA CRUZ ROMERO, D., TORRES TORRES, G., ARÉVALO, J.C., GÓMEZ, R. y AGUILAR-ELGUEZABAL, A. Synthesis and characterization of TiO₂ doping with

rare earths by sol–gel method: photocatalytic activity for phenol degradation. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2010, vol. 56, pp. 219-226.

DIEKE, G. H. y CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics.* 1963, vol. 2, pp., no. 7, pp. 675-686.

DU, J., CHEN, H., YANG, H., SANG, R., QIAN, Y., LI, Y., ZHU, G., MAO, Y., HE, W. y JOON KANG, D. A facile sol-gel method for synthesis of porous Nd-doped TiO₂ monolith with enhanced photocatalytic activity under UV-Vis irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2013, vol. 182, pp. 87-94.

DUAN, Z.-G., ZHAO, Z.-Y. y SHI, Q.-N. Modification Mechanism of Praseodymium Doping for the Photocatalytic Performance of TiO₂: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, vol. 17, pp. 19087-19095.

HEWER, T.L.R., SOUZA, E.C.C., MARTINS, T.S., MUCCILLO, E.N.S. y FREIRE, R.S. Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2011, vol. 336, pp. 58-63.

IBRAHIM, A., MEKPRASART, W. y PECHARAPA, W. Anatase/Rutile TiO₂ composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity. *Materials Today: Proceedings.* 2017, vol. 4, pp. 6159-6165.

KACZKAN, M., PAWLAK D.A., TURCZYŃSKI, S. y MALINOWSKI, M. Emission properties of (SrTiO₃-TiO₂):Pr³⁺ eutectic with self-organized fractal microstructure. *Optical Materials.* 2011, vol. 33, pp. 1519-1524.

KOELSCH, M., CASSAIGNON, S., GUILLEMOLES, J. F. y JOLIVET, J. P. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol–gel method. *Thin Solid Films.* 2002, vols. 403–404, pp. 312-319.

LE BOULBAR, E., MILLON, E., NTSOENZOK, E., HAKIM, B., SEILER, W., BOULMER-LEBORGNE, C. y PERRIÈRE, J. UV to NIR photon conversion in Nd-

doped rutile and anatase titanium dioxide films for silicon solar cell application. *Optical Materials*. 2012, vol. 34, pp. 1419-1425.

LIANG, C., LIU, C., LI, F. y WU, F. The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr^{3+} - TiO_2 suspension. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 147, pp. 219-225.

LÓPEZ NEIRA, J.P. y VILLABONA LEAL, E.G. Efecto de las Propiedades Ópticas y Superficiales del TiO_2 Dopado con La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd en la Fotodegradación de Cristal Violeta Naranja de Metilo. Tesis de grado en Química. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. 2011.

MIAO, F., WANG, Z., TAO, B., CHU, J. y CHU, P. (2013). Composition dependence of structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline neodymium-doped titania photocatalyst. *Electrochimica Acta*. 2013, vol. 112, pp. 32-36.

NASSOKO, D., LI, Y., LI, J., LI, X. y YU, Y. Neodymium-Doped TiO_2 with Anatase and Brookite Two Phases: Mechanism for Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light and the Role of Electron. *International Journal of Photoenergy*. 2012, vol. 2012, 10 páginas.

PANREAC APPLICHEM ITW REAGENTS (España). Ficha de Datos de Seguridad. (2017). [En línea]. [Consultado: 6 de enero de 2018]. Disponible en Internet: <http://pub.panreac.com/msds/ESP/3255.Htm>

PARNICKA, P., MAZIERSKI, P., GRZYB, T., WEI, Z., KOWALSKA, E., OHTANI, B., LISOWSKI, W., KLIMCZUK, T. y NADOLNA, J. Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO_2 photocatalyst: Insight into the excitation mechanism under visible light. *Journal of Catalysis*. 2017, vol. 353, pp., 211-222.

PARRA SOTO, J.B. Determinación de la Textura Porosa de Sólidos a partir de Isotermas de Adsorción-Desorción: Extensión y Estudio Comparativo de los

Métodos de Cálculo Numérico. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica. 1982.

PÉREZ PUEYO, R. Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la Identificación de Materiales Pictóricos. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions, 2005.

RAMÍREZ PALMA, M. T., HUIRACHE ACUÑA, R., ESPINOSA ACOSTA, G. y HERNÁNDEZ P., Estado del arte del proceso sol-gel en México. *CIENCIA erg sum*. 2010, vol. 17-2, pp.184.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, Sect. A 32 (1), pp. 751-767.

ŠTENGL, V., BAKARDJIEVA, S. y MURFA, N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, vol. 91, pp. 217-226.

VARGAS URBANO, M., OCHOA MUÑOZ, Y., ORTEGÓN FERNÁNDEZ, Y., MOSQUERA, P., RODRÍGUEZ PÁEZ, J.E y CAMARGO AMADO, R.J. Nanopartículas de TiO₂, Fase Anatasa, Sintetizadas por Métodos Químicos. *Ingeniería y Desarrollo*. 2011, vol. 29, pp.188.

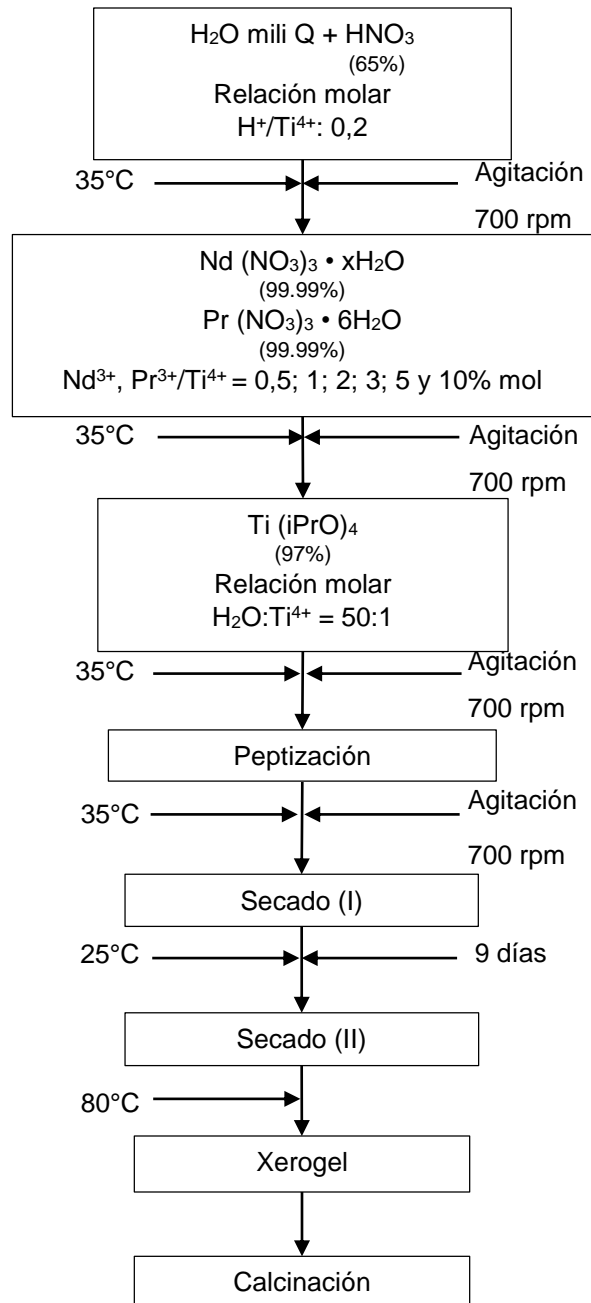
YILDIRIM, S., YURDDASKAL, M., DIKICI, T., ARITMAN., ERTEKIN, K. y CELIK, E. Structural and luminescence properties of undoped, Nd³⁺ and Er³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis method. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, pp. 10579-10586.

YUAN, M., ZHANG, J., YAN, S., LUO, G., XU, Q., WANG, X. y LI, C. Effect of Nd₂O₃ addition on the surface phase of TiO₂ and photocatalytic activity studied by UV Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, pp. 6227-6235.

YURTSEVER, H.A. y ÇİFTÇIOĞLU, M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 695, pp. 1336-1353.

ANEXOS

ANEXO A: Diagrama general del proceso para la obtención de los xerogeles.



ANEXO B: Materiales y condiciones para la síntesis de los xerogeles.

- Agua Milli-Q, H₂O: ultrapura. Resistividad = 18,2 MΩ cm⁻¹.
- Ácido Nítrico, HNO₃: 65%, PANREAC, España.
- Isopropóxido de Titanio (IV), Ti(iPrO)₄: 97%, Sigma-Aldrich, Alemania.
- Nitrato de Neodimio (III) Hidratado, Nd(NO₃)₃ • xH₂O, Nitrato de Praseodimio (III) Hexahidratado, Pr(NO₃)₃ • 6H₂O: Alfa Aesar, Estados Unidos.

En la síntesis se mantuvieron constantes los siguientes parámetros:

- Relación molar H⁺/Ti⁴⁺ de 0,2. Requisito para obtener un menor tamaño de partícula.
- Temperatura de 35°C. Fue elegida con objeto de obtener un equilibrio entre un tamaño de partícula nanométrico y tiempos de peptización cortos (comparados con los observados a temperatura ambiente).
- Agitación constante de 700 rpm.
- Relación molar H₂O:Ti⁴⁺ = 50:1
- Relación molar Nd³⁺, Pr³⁺/Ti⁴⁺ = 0,5; 1; 2; 3; 5 y 10%.

ANEXO C: Cálculos tipo para determinar los valores del procedimiento de síntesis.

Para determinar las cantidades necesarias de reactivos que se van a utilizar en la síntesis de los soles se tuvieron en cuenta las siguientes relaciones molares.

$$1. H_2O:Ti^{4+} = 50:1 \quad (1)$$

$$2. \frac{H^+}{Ti^{4+}} = 0,2 \quad (2)$$

$$3. \frac{Ln^{3+}}{Ti^{4+}} = 0,5; 1; 2; 3; 5\%mol \quad (Ln = Pr, Nd) \quad (3)$$

A continuación, se muestran los cálculos realizados, tanto para los soles sin dopar y dopados (1%mol Pr y Nd)

1. Teniendo en cuenta que la densidad (ρ) del agua es $999,72 \text{ kg/m}^3$ se convierten las unidades.

$$999,72 \frac{\text{kg } H_2O \text{ pura}}{\text{m}^3} * \frac{1000 \text{ g } H_2O \text{ pura}}{1 \text{ kg } H_2O \text{ pura}} * \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} * \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 0,99972 \frac{\text{g } H_2O \text{ pura}}{\text{ml}}$$

2. Según Borlaf [19], el volumen de agua eficiente para este proceso es de 200 ml. Seguido a esto se hace el cálculo de los moles de agua necesarios, para ello, primero se calcula el peso de agua (w_{H_2O})

$$w = \rho * v \quad (4)$$

$$w_{H_2O} = 0,99972 \frac{\text{g } H_2O \text{ pura}}{\text{ml}} * 200 \text{ ml} = 199,944 \text{ g de } H_2O$$

Pasando los gramos de agua a moles (n_{H_2O}) usando la ecuación 5, sabiendo que el peso molecular (PM) del agua es $18 \text{ g } H_2O/\text{mol}$:

$$n = \frac{w}{PM} \quad (5)$$

$$n_{H_2O} = 199,944 \text{ g } H_2O * \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g } H_2O} = 11,108 \text{ mol de } H_2O$$

3. Teniendo los moles necesarios de agua, se prosigue a calcular los moles de Ti^{4+} necesarios, para ello se hace uso de la primera relación.

$$H_2O:Ti^{4+} = 50:1 \quad (1)$$

$$11,108 \text{ mol de } H_2O * \frac{1 \text{ mol } Ti^{4+}}{50 \text{ mol } H_2O} = 0,2222 \text{ mol } Ti^{4+} \text{ (impuros)}$$

Sabiendo que se utilizó como precursor del titanio el isopropóxido de titanio (IV) con una pureza del 97%, se calculan los moles ($n_{Ti^{4+}}$) y gramos ($w_{Ti^{4+}}$) puros a utilizar en el proceso (PM isopropóxido: 284,26 g Ti^{4+} /mol).

$$n_{Ti^{4+}}(puros) = n_{Ti^{4+}}(impuros) * \frac{100\%}{\%pureza} \quad (6)$$

$$0,2222 \text{ mol } Ti^{4+} * \frac{100\%}{97\%} = 0,2291 \text{ moles } Ti^{4+}(puros)$$

Aplicando la ecuación 5, se tiene que:

$$0,2291 \text{ moles } Ti^{4+} * \frac{284,26 \text{ g } Ti^{4+}}{1 \text{ mol } Ti^{4+}} = 65,124 \text{ g } Ti^{4+}$$

4. Como el isopropóxido es líquido se procede a calcular el volumen, por medio de la ecuación 4, la cual es la cantidad necesaria a utilizar en la síntesis. ($\rho_{isop.}$: 0,96 g/ml)

$$65,124 \text{ g } Ti^{4+} * \frac{1 \text{ ml}}{0,96 \text{ g}} = 67,837 \text{ ml}$$

5. Teniendo en cuenta la segunda relación, se puede calcular la cantidad de ácido nítrico (HNO_3) necesario para la síntesis.

$$\frac{H^+}{Ti^{4+}} = 0,2 \quad (2)$$

$$0,2 \frac{H^+}{\text{mol } Ti^{4+}} * 0,2291 \text{ mol } Ti^{4+} = 0,0458 \text{ mol } H^+$$

Conociendo el porcentaje de pureza del ácido (65%), se encuentra el valor de los moles puros a utilizar usando la ecuación 6.

$$0,0458 \text{ mol } H^+ * \frac{100\%}{65\%} = 0,0705 \text{ mol } H^+ (\text{puros})$$

Luego, haciendo uso de la ecuación 5, se hallan los gramos de ácido puros necesarios.

$$0,0705 \text{ mol } H^+ * \frac{63 \text{ g de } H^+}{1 \text{ mol de } H^+} = 4,4415 \text{ g } H^+$$

Finalmente, así como el isopropóxido, el ácido nítrico es líquido, luego, se calcula el valor del volumen a utilizar para la síntesis por medio de la ecuación 4. (Densidad del HNO₃: 1,395 g/ml)

$$4,4415 \text{ g } H^+ * \frac{1 \text{ ml de } H^+}{1,395 \text{ g de } H^+} = 3,184 \text{ ml } H^+$$

6. Cuando se requiere adicionar praseodimio:

Teniendo en cuenta que el precursor es Nitrato de Praseodimio (III) Hexahidratado, Pr (NO₃)₃ • 6H₂O

Datos importantes:

$$PM \text{ Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 435,01 \frac{\text{g Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

Pureza: 99,99%

Para la concentración de 1%, se usa la tercera relación

$$\frac{Pr^{4+}}{Ti^{4+}} = 1\% \quad (3)$$

Teniendo en cuenta la estequiometría $Ti_{1-x}Pr_xO_2$, donde x es el valor de la composición a calcular. Luego, para la concentración de 1% quedaría, $Ti_{0,99}Pr_{0,01}O_2$

Entonces, aplicando la relación.

$$0,2291 \text{ mol } Ti^{4+} * \frac{0,01 \text{ mol } Pr^{4+}}{0,99 \text{ mol } Ti^{4+}} = 2,3141 * 10^{-3} \text{ mol } Pr^{4+}$$

Teniendo en cuenta que la pureza es de 99,99%, se hace uso de la ecuación 6 para hallar los moles puros de praseodimio.

$$2,3141 * 10^{-3} \text{ mol de } Pr^{4+} * \frac{100\%}{99,99\%} = 2,3143 * 10^{-3} \text{ mol de } Pr^{4+}$$

Finalmente, se calculan los gramos puros de praseodimio a utilizar en la síntesis utilizando la ecuación 5.

$$w_{Pr} = 2,3143 * 10^{-3} \text{ mol de } Pr^{4+} * 435,01 \frac{\text{g de } Pr^{4+}}{\text{mol de } Pr^{4+}} = 1,0067 \text{ g } Pr^{4+}$$

7. Para el caso del neodimio, se debió hacer una disolución (500 ml y 3,7 g $Nd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$) para calcular las moléculas de agua que posee el precursor de neodimio.

Teniendo en cuenta que el precursor Datos importantes:

Pureza: 99,99%

Del análisis de la disolución se obtuvo que hay $2,4 \frac{g Nd}{l}$

Sabiendo esto, se prosigue a calcular el valor de X. Primero se calcula el peso de neodimio (w_{Nd}) en la disolución.

$$w_{Nd} = 2,4 \frac{g Nd}{l} * 0,5 l = 1,2 g Nd$$

Haciendo uso de la ecuación 5, se calculan los moles de neodimio (n_{Nd}).
(PM neodimio: 144,24 g Nd/mol)

$$n_{Nd} = 1,2 g Nd * \frac{1 mol Nd}{144,24 g Nd} = 8,32 * 10^{-3} mol Nd$$

Por estequiometría, se sabe que por 1 mol de Nd se tienen 3 moles de NO_3 .

$$8,32 * 10^{-3} mol Nd * \frac{3 moles NO_3}{1 mol Nd} = 0,025 moles NO_3$$

Luego de saber las moles de nitrato que se tienen, se utiliza nuevamente la ecuación 5 para hallar el peso (w_{NO_3}). (PM $NO_3 = 62,01 g NO_3/mol$)

$$w_{NO_3} = 0,025 moles NO_3 * 62,01 \frac{g NO_3}{mol} = 1,55 g NO_3$$

Sumando los valores másicos de ambos componentes (Nd y NO_3), se obtiene un valor másico parcial (M).

$$M = w_{NO_3} + w_{Nd} = 1,2 + 1,55 = 2,75 g Nd(NO_3)_3$$

Ahora se resta del valor másico total ($M_T = 3,7$ g), el parcial (M) y obtengo la masa de H_2O (w_{H_2O}):

$$w_{H_2O} = M_T - M \quad (8)$$

$$w_{H_2O} = 3,7 - 2,75 = 0,95 \text{ g } H_2O$$

Luego, se busca el valor de las moles de agua por medio de la ecuación 5.

$$n_{H_2O} = 0,95 \text{ g } H_2O * \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} = 0,0528 \text{ mol de } H_2O$$

Finalmente, para hallar el número de moléculas presentes.

$$\frac{0,0528 \text{ moles } H_2O}{8,32 * 10^{-3} \text{ mol } Nd} * 1 \text{ mol } Nd = 6,346 \text{ mol de } H_2O \sim 6 \text{ moles de } H_2O$$

Por consiguiente el compuesto quedaría: $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Ahora, para la concentración de 1% mol neodimio se usa la tercera relación.

$$\frac{Nd^{4+}}{Ti^{4+}} = 1\%$$

Teniendo en cuenta que $Ti_{1-x}Nd_xO_2$, donde x es el valor de la composición a calcular. Luego, para la concentración de 1% quedaría $Ti_{0,99}Nd_{0,01}O_2$

$$0,2291 \text{ mol } Ti^{4+} * \frac{0,01 \text{ mol } Nd^{4+}}{0,99 \text{ mol } Ti^{4+}} = 2,3141 * 10^{-3} \text{ mol } Nd^{4+}$$

Sabiendo que la pureza es de 99,99%, se hace uso de la ecuación 6.

$$2,3141 * 10^{-3} \text{ mol de } Nd^{4+} * \frac{100\%}{99,99\%} = 2,3143 * 10^{-3} \text{ mol de } Nd^{4+}$$

Finalmente, utilizando la ecuación 5, se calcula el peso de neodimio a utilizar. (PM Nd (NO₃)₃ • 6H₂O: 444,57 g/mol)

$$w_{Nd} = 2,3143 * 10^{-3} \text{ mol de } Nd^{4+} * 444,57 \frac{\text{g de } Nd^{4+}}{1 \text{ mol de } Nd^{4+}} = 1,031 \text{ g } Nd^{4+}$$

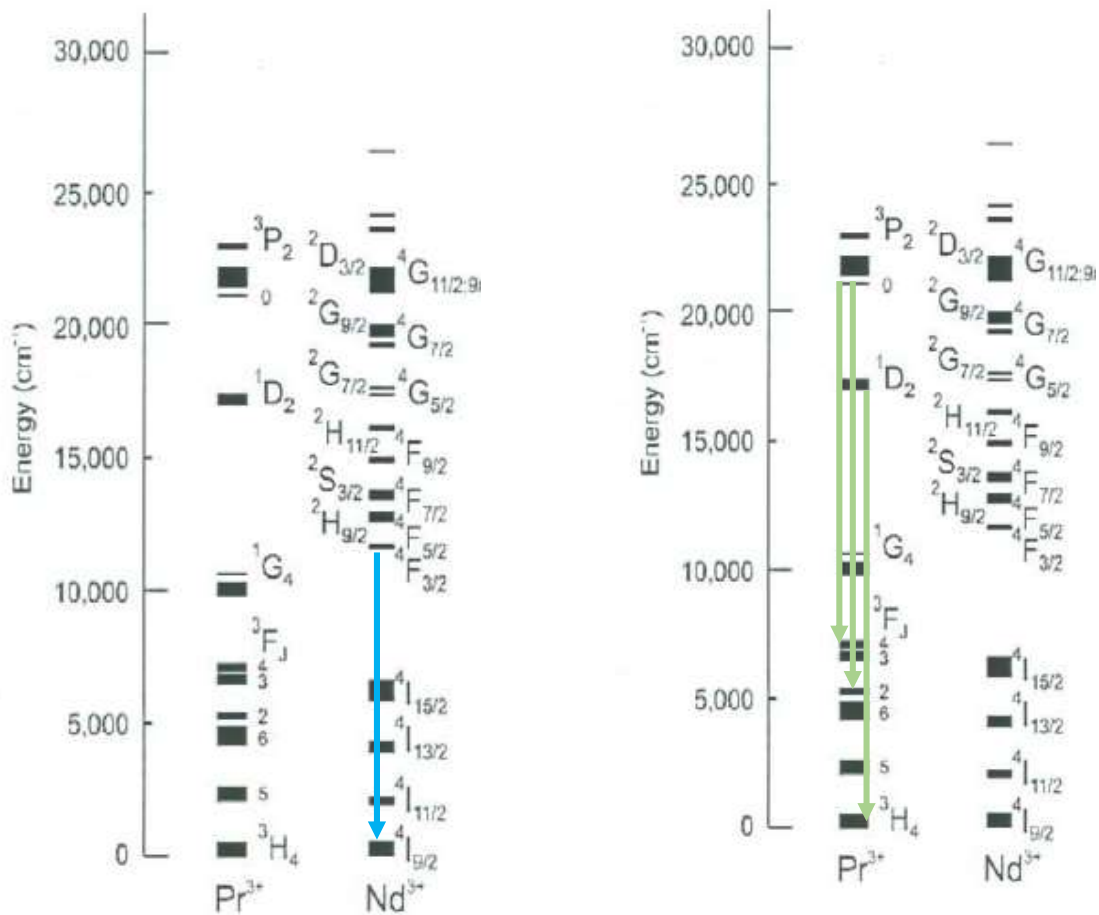
ANEXO D: Tabla de tiempos de peptización.

CONCENTRACIONES (%mol)	TIEMPO DE PEPTIZACIÓN (h)	TIEMPO DE SECADO EN EL AMBIENTE (h)	TIEMPO DE SECADO EN LA ESTUFA (h)
Sin Dopar	36	218	73
0.5 Pr	37	218	91
1.0 Pr	40	218	91
2.0 Pr	42	218	118
3.0 Pr	44	218	118
5.0 Pr	48	218	118
0.5 Nd	37	218	91
1.0 Nd	40	218	91
2.0 Nd	46	218	114
3.0 Nd	47	218	114
5.0 Nd	48	218	114

ANEXO E: Diagrama de energía de Nd³⁺ y Pr³⁺.

Los espectros de absorción y de emisión de los iones lantánidos trivalentes incorporados a sistemas sólidos, consisten en gran cantidad de bandas angostas y pronunciadas producto de las transiciones entre estados de configuración 4f.

El conjunto completo de niveles de energía de un ion ópticamente activo es el resultado de las interacciones a las que se encuentra sometido; así, la estructura de los niveles de energía para un ion de Nd³⁺ o Pr³⁺ incorporado a un sistema sólido es producto de la interacción coulombiana entre sus electrones, el acoplamiento espín-órbita y la interacción de ion con el medio que los rodea [3].



ANEXO F: Representación de Tauc para el cálculo de las transiciones indirectas en los xerogeles de (a) $\text{TiO}_2 - \text{Pr}^{3+}$ y (b) $\text{TiO}_2 - \text{Nd}^{3+}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en función de las concentraciones.

