

## OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

*Caterine Daza Gómez<sup>1\*</sup>, Jorge Enrique Rodríguez<sup>2</sup>*

1: Química, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

2: Doctor en Ciencias con especialidad en Física de Materiales, Docente – Investigador del Departamento de Física de la Universidad del Cauca, Grupo CYTEMAC. Popayán, Colombia

\*Contacto: Katerine-16-@hotmail.com

### RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando el método de precipitación controlada. Para ello se usó como precursor de niobio el oxalato de niobio amoniacal, como solvente agua o ácido acético, a los valores de pH de 5.0 y 7.14, y 5.04 y 9.04, respectivamente, empleando como precipitante NH<sub>4</sub>OH. Los precipitados obtenidos se secaron 100 y 160°C, respectivamente, y luego se trataron térmicamente a 400, 500 y 600°C. Los polvos obtenidos se caracterizaron utilizando Espectroscopia IR y Raman, DRX y MET, técnicas que indicaron que las partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eran nanométricas y formaban aglomerados que presentaban una forma especial.

**Palabras Clave:** *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Síntesis, Nanopartículas, Precipitación, Solventes*

### ABSTRACT

In this paper Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles were synthesized using controlled precipitation method. To this was used as precursor of niobium ammonium niobium oxalate as a solvent water or acetic acid at pH values of 5.0 and 7.14, and 5.04 and 9.04, respectively, using as precipitating NH<sub>4</sub>OH. The precipitates obtained were dried 100 and 160 ° C, respectively, and then heat treated at 400, 500 and 600 ° C. The powders obtained were characterized using IR and Raman spectroscopy, XRD and TEM techniques indicated that Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were nanometric particles and agglomerates formed had a special way.

**Keywords:** *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Synthesis, Nanoparticles, Precipitation, Solvent*

### 1 INTRODUCCIÓN

El pentóxido de niobio(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), exhibe alta actividad en las reacciones catalizadas con ácido, en el que las moléculas de agua participan [1, 3]; específicamente, en reacciones de hidratación, esterificación, hidrólisis-condensación, alquilación, deshidrogenación y, principalmente, en reacciones de oxidación [4]. Este óxido tiene una energía de banda prohibida de 3,4 eV, semiconductor de banda ancha, por lo que puede presentar propiedades fotocatalíticas. Una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas hacen que este óxido se utilice en diversas aplicaciones. Actualmente se emplea en la conformación de celdas solares de polímeros, con implicaciones tecnológicas muy prometedoras ya que el óxido de niobio presenta una estabilidad química excepcional contra la fotocorrosión, absorbe en el UV y tiene un “gap”

de energía ancho [5]. Este óxido también se emplea como soporte de diversos catalizadores [6-8] y también se han encontrado aplicaciones importantes, como dispositivo ferroeléctrico y electrocrómico, así como de aditivo para mejorar el comportamiento de los cerámicos dieléctricos [9]. Por otro lado, las propiedades del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dependen fuertemente del método de síntesis utilizado para su obtención y de los tratamientos térmicos realizados al compuesto [10]. En este trabajo se sintetizó pentóxido de niobio, de manera reproducible y controlada, por el método de precipitación. Al caracterizar los polvos sintetizados, estos presentaron una alta pureza química y tamaño nanométrico.

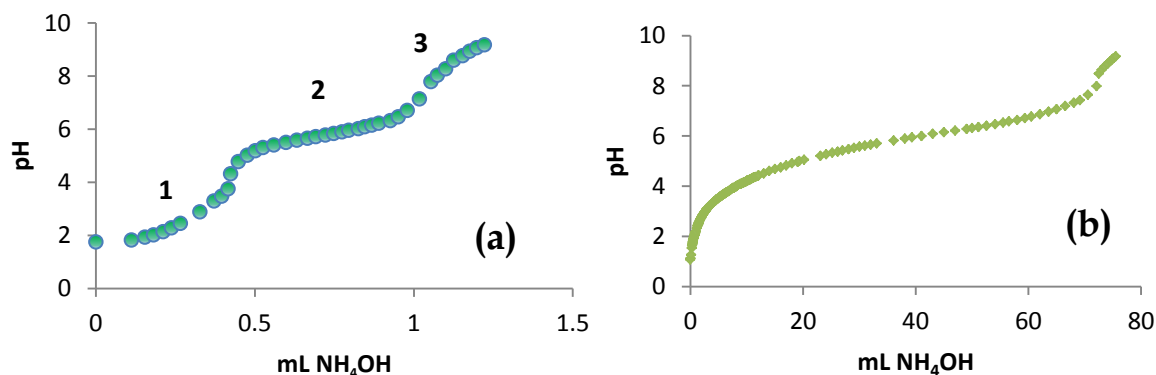
## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Síntesis de nanopartículas de $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Para la síntesis de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se utilizó el método de precipitación controlada, empleando como agente precipitante el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Con el oxalato de niobio amoniacal (donación Empresa Brasileira CBMM) se conformaron soluciones a diferentes valores de pH, teniendo en cuenta la curva potenciométrica obtenida previamente, usando dos solventes diferentes: agua y ácido acético. Las suspensiones obtenidas, después de adicionar el agente precipitante, se secaron utilizando un rotaevaporador a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , para el solvente agua, y  $150^\circ\text{C}$  para el ácido acético. Y finalmente, los polvos secos se trataron térmicamente a  $400$ ,  $500$  y  $600^\circ\text{C}$  durante dos horas, y el material sólido obtenido se maceró en un mortero de ágata; y el polvo final se caracterizó usando Espectroscopia IR y Raman, DRX, Espectroscopía UV-vis y MET.

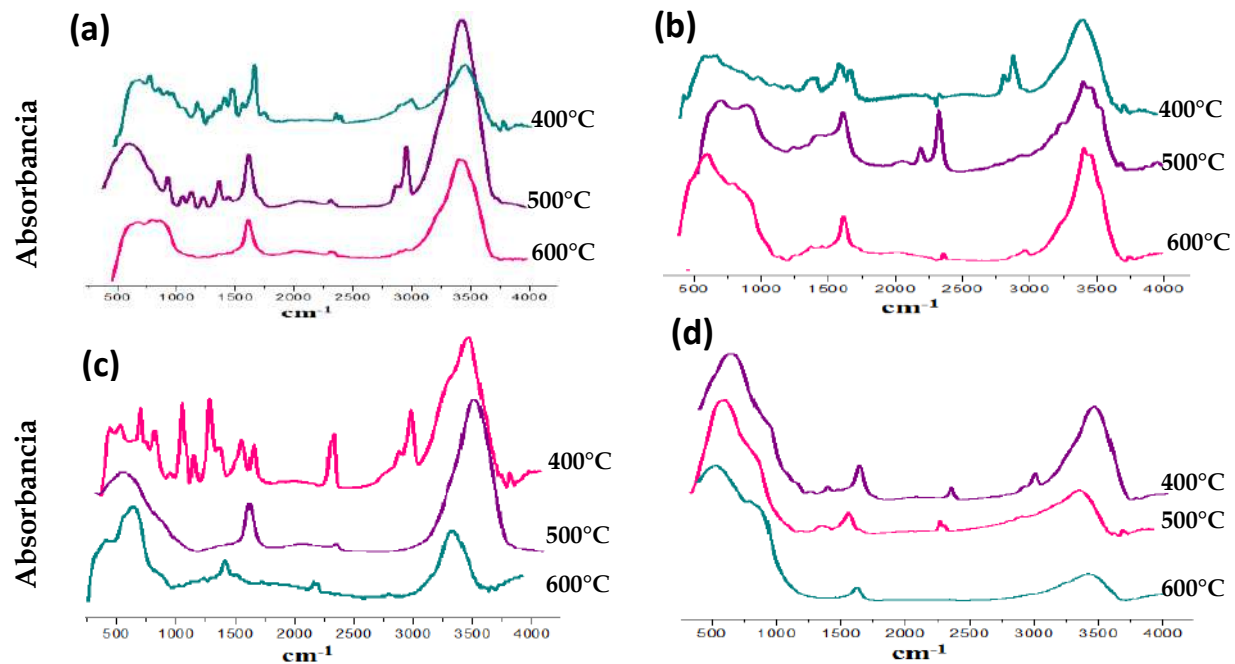
## 3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Considerando las curvas de valoración de la figura 1, se tomaron como valores de pH 5.0 y 7.1, para el solvente agua, y de 5.0 y 9.0, para el solvente ácido acético.



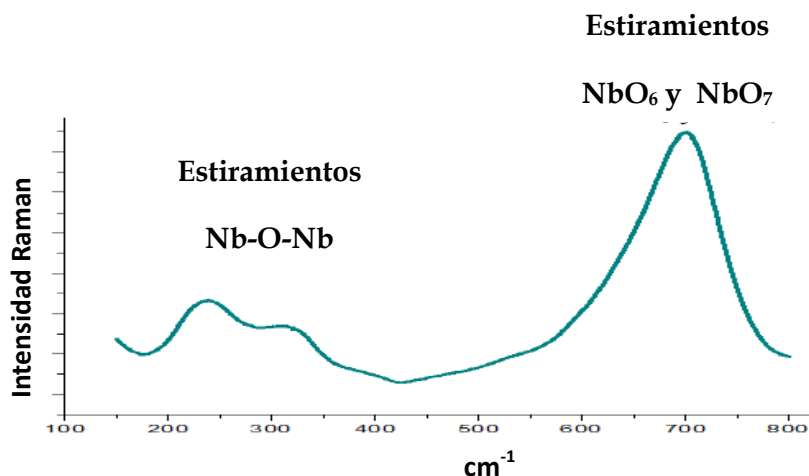
**Figura 1.** Curvas de valoración potenciométrica correspondiente a soluciones de oxi oxalato de niobio, a una concentración 0.2M, utilizando como solvente: (a) Agua destilada y (b) Ácido acético.

En la figura 2 se muestran los espectros IR obtenidos al someter la muestra a tratamientos térmicos a temperaturas de 400, 500 y 600°C. En ellos es evidente la eliminación de las bandas, asociadas, específicamente, a los modos de tensión del CO y el COO, así como de las bandas ubicadas entre 3400cm<sup>-1</sup> y 3500 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos funcionales O-H y N-H, más exactamente al modo vibracional de tensión asimétrico del enlace N-H. Se observa, además, que el tratamiento térmico permite consolidar el enlace Nb-O, ya que las bandas ubicadas en la región entre 400 y 1200 cm<sup>-1</sup>, asociadas a este grupo funcional, se hacen más intensas; por otro lado, la presencia de las bandas asociadas al precursor de niobio en las muestras fue disminuyendo conforme se aumentó la temperatura de calcinación.



**Figura 2.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas en agua a (a) pH= 7.14 y (b) pH= 5.04, y en ácido acético a (c) pH= 5.09 y (d) pH=9.08, tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C

La figura 3 muestra el espectro Raman de una muestra sólida del sistema, calcinada a 600°C. En ella se observa una banda alrededor de 700 cm<sup>-1</sup> que correspondería a modos de estiramiento simétricos de unidades NbO<sub>6</sub> y NbO<sub>7</sub>, presentes en un Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrómbico [11]. El grupo de bandas ubicadas en la región baja del espectro Raman, 150-350 cm<sup>-1</sup> corresponderían a modos de estiramiento de Nb-O-Nb. En los espectros Raman obtenidos, para las muestras en estudio, no se observó un gran cambio en ellos si se considera el efecto del pH de síntesis, solvente y/o tratamiento térmico, resultado que se evidencia observando los diferentes espectros.

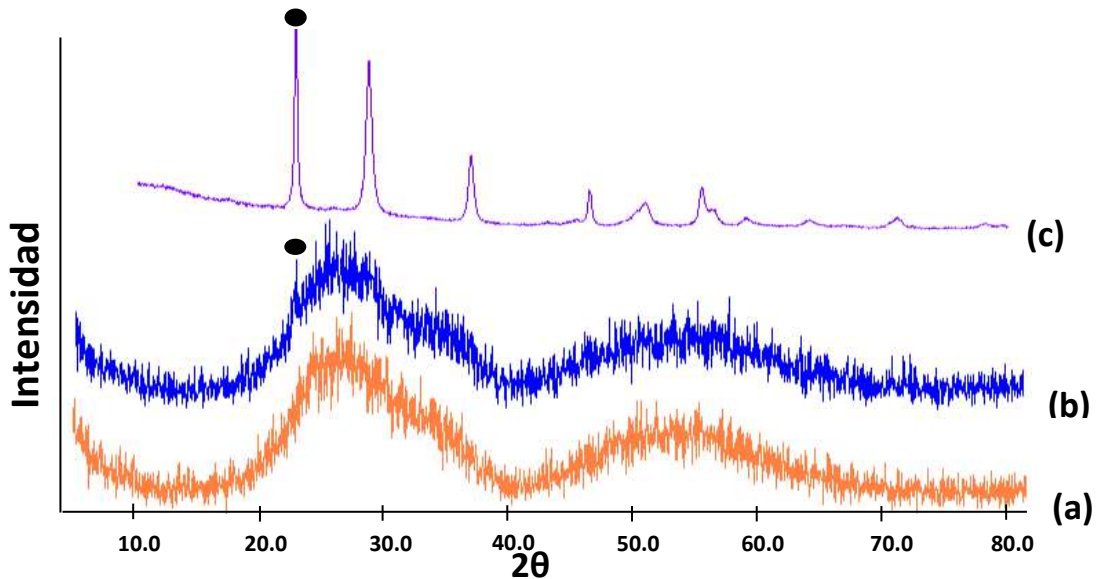


**Figura 3.** Espectro Raman de una muestra tratada térmicamente a 600°C, obtenida utilizando como solvente ácido acético y a un pH de trabajo de 5.04

En la figura 4(a) se observan los difractogramas de Rayos X obtenidos de muestras sólidas sintetizadas utilizando como solvente ácido acético, a pH=9.04, y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Los difractogramas de los sólidos tratados a 400 y 500°C indican que las muestras eran amorfas; los picos característicos del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se hicieron evidentes al incrementar la temperatura de calcinación o sea que la cristalinidad de las muestras se incrementó al aumentar la temperatura de calcinación. Con la identificación de los picos, utilizando los patrones del Inorganic Crystal Structure Database, se encuentra que estos polvos, sintetizados por el método de precipitación controlada, presentan una mezcla de fases cristalinas: ortorrómbica (PDF N° 01-071/0336) y monoclinica (PDF N° 27-1312), donde se destacan los picos de difracción que se pueden asociar a los planos cristalinos (001), (180), (181), (002), (380), y (212) [12].

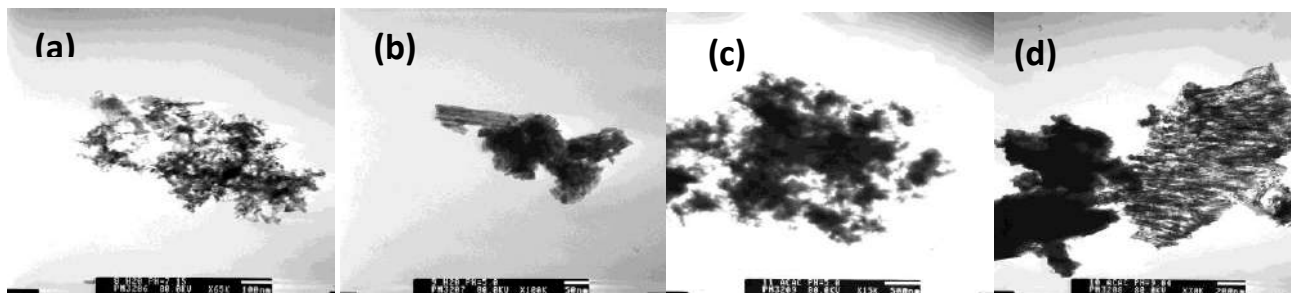
Los planos de difracción (001) y (180) se pueden asociar a los pequeños picos de difracción ubicados a  $2\theta=22.6$  y  $28.3^\circ$  y corresponderían a la fase ortorrómbica [13]. Sin embargo, los otros picos característicos de la fase ortorrómbica no son tan evidentes, lo que sí lo son los picos característicos de la fase monoclinica, lo que indica una mezcla de fases, ortorrómbica y monoclinica [14].



**Figura 4.** Patrones de DRX correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético, a un pH de 9.04 y calcinados a (a) 400°C, (b) 500°C y (c) 600°C

Todos los polvos cerámicos sintetizados, y tratados térmicamente a 600°C, presentaron el mismo patrón de difracción de rayos X, independiente del solvente usado y pH trabajo.

El efecto de las variaciones en las condiciones de síntesis, fue más evidente en la morfología y tamaño de partícula de los sólidos obtenidos y tratados térmicamente a 600°C, como se puede observar en las micrografías electrónicas de transmisión de la figura 5.



**Figura 5.** Micrografías TEM correspondientes a polvos cerámicos usando como solvente agua a (a) pH= 7.15 y (b) pH=5.0, y ácido acético a (c) pH=5.0 y (d) pH= 9.04, tratados térmicamente a 600°C.

En las micrografías es clara la marcada diferencia al variar el pH de trabajo y/o el solvente utilizado; por ejemplo cuando se utilizó como solvente agua a pH=7.14 (figura 5 (a)), las partículas estaban más dispersas, y con una morfología más definida, que las obtenidas en el mismo solvente pero a pH=5.0, en donde las partículas se aglomeraron y el tamaño de partícula fue mayor. Cuando se utilizó como solvente ácido acético, las partículas cuyo pH de trabajo fue de 5.0, figura 5 (c), eran partículas más finas, aunque formaron aglomerados de un tamaño mayor a 500 nm. Las partículas con mayor dispersión y con un tamaño de partícula pequeño, de ~20 nm, fueron las obtenidas en solvente agua y a un pH=7.14, calcinadas a 600°C.

#### **4 CONCLUSIONES**

Utilizando la metodología desarrollada en este trabajo se pudieron obtener, de manera controlada y reproducible, nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con alta pureza química y diferente grado de aglomeración, dependiendo de las condiciones de síntesis (valores de pH, naturaleza del solvente y tratamiento térmico); las partículas que presentaron una mayor dispersión y un tamaño de partícula pequeño, de ~20 nm, fueron las obtenidas usando agua como solvente y a un pH=7.14, calcinadas a 600°C. La cristalinidad de las muestras se incrementó con la temperatura de tratamiento térmico, encontrándose muestras amorfas para temperaturas menores a 500 °C, independiente del solvente empleado y del pH de síntesis.

#### **5 AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad del Cauca por el tiempo de labor académica otorgada a J.E. Rodríguez Páez y facilitar el uso de sus laboratorios. Especial agradecimientos a la Bióloga Patricia Mosquera por su ayuda con el MET.

#### **6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Tanabe K, “Niobic acid as an unusual acidic solid material”, *Materials Chemicals and Physics*, Vol. 17, p. 217–225, Abril–May 1987.
2. Ko E.I., Weissman J.G., “The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts”, *Catalysis. Today*, Vol No 8 p. 37–55. 25 de Octubre 1990.
3. Tanabe K., “Application of niobium oxides as catalysts”, *Catalysis. Today*, Vol No 8 p. 1-11. 25 de Octubre 1990.
4. Alexandre G.S. Prado , L.B.B., Pedroso C., Moura A., “Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol No. 82 p. 219–224. 8 de Agosto 2008.
5. Lira-Cantuun M., Krebs F., “Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides (TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>): Performance improvement during long-time irradiation”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol No. 90 p. 2076–2086. 6 de Septiembre 2006.
6. Mozer T.S, Passos F., “Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol No 36 p. 13369 -13378. Octubre 2012.
7. Seong-Hyeon H., Sung N. K., Jong-Soo B., Myoung Y. S., “Hydrogen-storage properties of gravity cast and melt spun Mg–Ni–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alloys”, *International Journal of hydrogen Energy*, Vol No 34 p. 1944 – 1950. Febrero de 2009.

8. Justin P., Krishna P.C, Ranga R.G., “High performance Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media”, Applied Catalysis B: Environmental Vol No. 100 p. 510–515. 20 de Octubre de 2010.
9. Lingxia L. Ruixue F., Qingwei L., Lujie J., “Doping behaviors of NiO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in BaTiO<sub>3</sub> and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-based X7R ceramics”, Ceramics International, Vol No 38 p. 1915–1920. Abril 2012.
10. Ristic M., Popovic S., Music S., “Sol–gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders” Materials Letters, Vol No 58 p. 2658– 2663. Agosto 2004.
11. Rojac T., Kosec M., Polomska M., Hilczer B., Segedin P., “Mechanochemical reaction in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system”, Journal of the European Ceramic Society Vol No 29 p. 2999–3006. Noviembre de 2009.
12. Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Hon Lim S., Yoshikawa S. , “Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H<sub>2</sub> production properties of mesoporous-assembled Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel method”, Chemical Engineering Journal Vol No 215-216 p. 322–330. 15 de Enero de 2013.
13. Hsin-Yu L., Wei-Lin W., “Synthesis of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting”, Catalysis Today Vol No 174 p. 106– 113. 2 de Octubre de 2012.
14. Yao L., Wuhong X., Jiupeng Z., Xiangdong M., “Fabrication and characterization of three-dimensionally ordered macroporous niobium oxide”, Solid State Sciences Vol No 11 p. 1625–1630. Septiembre de 2009.