

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS MIXTOS TITANIO-SILICIO

Synthesis, characterization and photocatalytic activity of titania-silica mixed oxides.

RESUMEN

Los Óxidos mixtos de TiO_2 - SiO_2 fueron sintetizados mediante la ruta sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. Para el titanio se evaluaron diferentes alcóxidos precursores: etóxido, isopropóxido y butóxido de titanio. Así mismo, se estudió el efecto de diferentes solventes en la síntesis: etanol e isopropanol. Los materiales obtenidos se caracterizaron por medio de diferentes técnicas tales como: DRX, FTIR, TG/DTA y Área superficial BET. Los óxidos sintetizados presentan altas áreas superficiales, buena homogeneidad y excelente dispersión del TiO_2 en la estructura de la sílice. Las pruebas fotocatalíticas realizadas mostraron que estos óxidos son presentan notables propiedades fotoactivas.

PALABRAS CLAVES: fotocatalisis, metanol, óxidos mixtos, sol-gel, TiO_2 - SiO_2 , xerogel.

ABSTRACT

TiO_2 - SiO_2 mixed oxides were synthesized by the sol-gel method using tetraethoxysilane (TEOS) as a silica source. Different alkoxide precursors were evaluated as a titanium source: ethoxide, isopropoxide and butoxide. In addition, the effect in the synthesis of different solvents was studied: ethanol and isopropanol. The obtained materials were characterized by different techniques such as: XRD, FTIR, TG/DTA and BET. The synthesized oxides show high surface areas, well homogeneity and excellent TiO_2 dispersion into silica structure. Photocatalytic tests showed remarkable photoactive properties for these oxides.

KEYWORDS: methanol, mixed oxides, photocatalysis, sol-gel, TiO_2 - SiO_2 , xerogel..

BIVIANA LLANO

Ingeniera Química,
Estudiante Doctora en Ingeniería
Universidad de Antioquia
ebala482@udea.edu.co

JUAN MIGUEL MARÍN

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

LUÍS ALBERTO RÍOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El proceso sol-gel se ha convertido en una de las técnicas más usadas para sintetizar óxidos mixtos tales como: SiO_2 - TiO_2 [1-2], SiO_2 - ZrO_2 [3], Ag_2O - SiO_2 [4], WO_3 - ZrO_2 [5] y WO_3 - TiO_2 [6]. De entre todos estos sistemas, los óxidos mixtos titanio-silicio han sido un foco notable de investigación debido a sus posibles aplicaciones en catálisis [7-8] y en óptica [9].

Una gran diversidad de materiales pueden ser obtenidos cambiando la composición del sol de síntesis y/o el tratamiento térmico. A su vez, existen parámetros que influyen la estructura y las propiedades del material obtenido tales como la naturaleza del precursor, la relación molar silicio/titanio, la naturaleza del solvente y el uso de agentes modificantes[10].

En la síntesis de SiO_2 - TiO_2 se emplea comúnmente como precursores el tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio, el isopropóxido de titanio (TIOT) como fuente de titanio y etanol como solvente. Una de las principales dificultades que es necesario superar en la síntesis de este

óxido mixto es la diferencia de reactividad entre el TEOS y el alcóxido de titanio hacia las reacciones de hidrólisis y condensación propias de la formación vía sol-gel de estos óxidos [11-14].

El TiO_2 , principalmente en su forma cristalina anatasa, es el material más ampliamente utilizado en estudios de degradación fotocatalítica. No obstante, aspectos como tamaño de partícula y áreas superficiales pobres, han motivado el desarrollo de sistemas soportados [11,14], en los cuales el SiO_2 ha surgido como un soporte adecuado para mejorar los procesos fotocatalíticos, dado que es un material químicamente inerte, con gran área superficial y transparente a la radiación UV.

Los métodos comúnmente empleados para sintetizar estos óxidos mixtos son: sol-gel, co-precipitación y deposición química de vapor [2]. El método sol-gel es el más empleado dada su capacidad para controlar las propiedades texturales y de superficie de los óxidos compuestos. Este método se basa en reacciones de hidrólisis y policondensación de un alcóxido de un metal, para producir óxidos puros y homogéneos, cuidando

ciertos parámetros de síntesis, entre ellos la etapa de hidrólisis [1].

En el caso de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ es determinante el control de la reactividad del Ti_{IV} . Por esto, es necesario desarrollar un método apropiado para obtener TiO_2 uniformemente incorporado en la estructura de la sílice mesoporosa, controlando cuidadosamente la etapa de hidrólisis y teniendo en cuenta la diferencia de reactividad de los alcóxidos precursores.

En este estudio se sintetizaron polvos nanoestructurados de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ utilizando el proceso sol-gel. Como fuente de titanio se evaluaron tres diferentes alcóxidos: etóxido, isopropóxido y butóxido. Como fuente de silicio se utilizó el TEOS. Para mejorar los problemas de reactividad del alcóxido y de obviar la diferencia de reactividad entre el TEOS y los alcóxidos precursores del titanio, el proceso de hidrólisis de cada alcóxido se realizó por separado. Se obtuvieron óxidos mixtos con excelentes propiedades estructurales y fotoactivas, los cuales fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como: DRX, FTIR, TG/DTA y Área superficial BET. Para estudiar las propiedades fotoactivas de los óxidos sintetizados se evaluó la degradación fotocatalítica del metanol en fase gas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los óxidos mixtos

El fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ fue sintetizado por medio de la técnica sol-gel, utilizando como fuente de sílice TEOS y como fuente de titanio diferentes alcóxidos precursores: etóxido de titanio, isopropóxido de titanio y butóxido de titanio. Dos solventes orgánicos fueron evaluados en la preparación de estos materiales, ellos son el etanol y el isopropanol. El proceso de síntesis involucró dos etapas iniciales. En la primera, el TEOS se hidroliza bajo las siguientes relaciones molares: $\text{TEOS:H}_2\text{O} = 1:20$, $\text{TEOS:Solvente} = 1:8$, $\text{TEOS:HCl} = 1:0,4$. El proceso típico de preparación consistió en mezclar el solvente orgánico con una pequeña cantidad de HCl, luego se adicionó a este sol agua destilada mezclada con HCl, gota a gota. Esta solución se dejó durante 14 h. gelando. La segunda etapa del proceso de síntesis consistió en la hidrólisis del alcóxido de titanio. Las relaciones molares utilizadas fueron: $\text{Ti(OR)}_4\text{:H}_2\text{O} = 1:12$, $\text{Ti(OR)}_4\text{:Solvente} = 1:14$, $\text{Ti(OR)}_4\text{:HCl} = 1:1$. El procedimiento seguido fue similar al del TEOS. Después del proceso de gelación, el sol de TEOS se adicionó al sol del alcóxido para formar un sol transparente de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Después de mezclarlos durante 1 h., la solución fue llevada al horno a 65 °C para obtener un gel transparente. Posteriormente se secó el gel a 110 °C para obtener un xerogel. Por último, el xerogel se sinterizó a 500 °C durante dos horas para obtener los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Para todas las síntesis realizadas la relación Ti/Si fue igual a 2.

Se obtuvieron 6 diferentes muestras resultantes de utilizar tres alcóxidos de titanio y dos solventes. Las muestras fueron nombradas usando la siguiente nomenclatura: TiSiAL2-500SOL , donde AL se refiere al alcóxido (ET para etóxido, IS para isopropóxido y BU para butóxido), el 2 hace alusión a la relación Ti/Si, el 500 hace referencia a la temperatura de calcinación y SOL al solvente (ETA para etanol e ISO para isopropanol).

2.2 Caracterización

La fase cristalina de los óxidos mixtos se determinó por DRX empleando un difractor Miniflex, Rigaku con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$; la formación de los enlaces Ti-O-Si y Si-O-Si se verificó por Infrarrojo utilizando un espectrómetro IRPrestige-21 /FTIR-8400S. Así mismo se efectuaron análisis de área superficial BET, Gemini V2.00, Micromeritics, y se determinó la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro por el método BJH. Los análisis TG-DTA (STA 1600 Platinum Series, Linseis) se efectuaron para determinar la pérdida de peso y los procesos de cristalización del TiO_2 incorporado en la estructura de la sílica.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

El fotorreactor utilizado en la degradación fotocatalítica del metanol consistió en un cilindro fabricado en vidrio borosilicato, de 3 cm de diámetro y 10cm de altura. El reactor se iluminó externamente con tres lámparas de luz negra de 4W dispuestas en forma de triángulo equilátero. El fotocatalizador se ubicó dentro del fotorreactor en la parte inferior dispuesto sobre un filtro de fibra de vidrio, la cantidad de éste utilizada fue de 100 mg. El sistema experimental consistió en un sistema en flujo continuo, en el cual el metanol se encontraba dispuesto en un burbujeador que a su vez se encontraba sumergido en un baño de enfriamiento a -13 °C. Una corriente de aire sintético lo arrastraba y corriente, arriba se diluía con más aire, en una relación de 1:70 (flujo volumétrico, cm^3/min). La concentración de metanol se determinaba y seguidamente se encendían las lámparas para iniciar el proceso de fotodegradación. El sistema de medición estaba constituido por un cromatógrafo Agilent 7890 N equipado con un detector FID y una columna EC-WAX de 0,25 mm de diámetro interno y 30 m de longitud, con el cual se realizó el seguimiento del metanol y del agua formada durante el proceso de mineralización del metanol.

3. RESULTADOS

3.1 DRX

El espectro de difracción de rayos realizado a los materiales fotoactivos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ muestra un pico principal a $2\theta = 25.079$, característico de la fase cristalina

anatasa (Figura 1). La relación Ti/Si utilizada fue adecuada para garantizar que la cantidad de SiO₂ presente no afectará la cristalización del TiO₂ incorporado a la temperatura de sinterización utilizada, ya que a mayor proporción de SiO₂ mayor es la temperatura requerida para cristalizar el TiO₂.

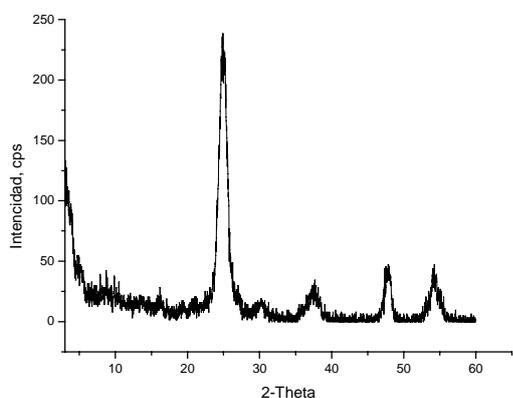


Figura 1. Espectro de Difracción de Rayos X para la muestra TiSiS3-500ET.

En el espectro DRX no se observan picos correspondientes a la sílice o a silicatos, lo cual indica que el SiO₂ presente está en estado amorfo y que, por lo tanto, el TiO₂ se encuentra uniformemente dispersado en la estructura de la sílice.

3.2 Area Superficial BET

La tabla 1 muestra los valores obtenidos de área superficial BET para los óxidos mixtos TiO₂-SiO₂. Puede notarse que se alcanzaron altas áreas superficiales, en el rango de los 272-390 m²/g, en comparación con el Degussa P-25 cuyo valor es de 51 m²/g. Los valores más altos se obtuvieron para las muestras sintetizadas a partir de butóxido de titanio, siendo la mejor la obtenida con isopropanol como solvente (390 m²/g).

Muestra	Area Superficial (m ² /g)
TiSiS2-500ET	272
TiSiS2-500IS	344
TiSiET2-500ET	307
TiSiET2-500IS	325
TiSiBU2-500ET	367
TiSiBU2-500IS	390

Tabla 1. Área superficial de las muestras sintetizadas

La figura 2 muestra la distribución del tamaño de poro para la muestra TiSiBU2-500IS. Puede observarse que éste se concentra en el rango de 2-7 nm, y el tamaño de poro promedio se ubica en 3.43 nm. El volumen de poro es de 0,323 cm³/g. La muestra posee una distribución de tamaños de poro muy uniforme y en un estrecho rango, como lo demuestra el pico agudo y poco delgado en la figura 2. Esto es consecuencia del área superficial obtenida y es un indicio de una nano-estructura muy uniforme. Estos resultados indican que el método de síntesis desarrollado para obtener los óxidos de TiO₂-SiO₂ es adecuado para generar materiales porosos y para controlar el tamaño de partícula de forma que se obtengan materiales fotoactivos con altas áreas superficiales.

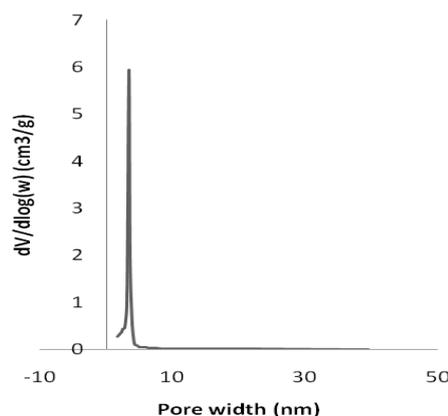


Figura 2. Distribución del tamaño de poro para la muestra TiSiBU2-500IS.

3.3 TG/DTA

El análisis termogravimétrico realizado a los xerogeles muestra una pérdida de peso que oscila entre un 15 % a un 20 % para todas las muestras, a excepción del xerogel proveniente del isopropóxido de titanio con etanol como solvente, el cual presenta una pérdida de peso cercana al 28 % (Figura 3).

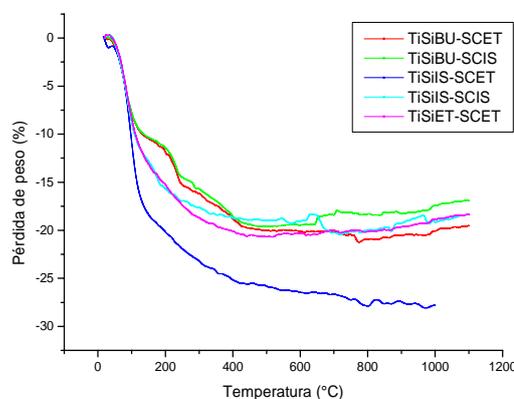


Figura 3. Análisis termogravimétrico.

Esta diferencia se debe a una mayor cantidad de agua adsorbida físicamente y ligada químicamente, y a una mayor proporción de solvente retenido que no se perdió durante la formación del xerogel.

El análisis DTA (Figura 4) muestra un pico endotérmico común a todas las muestras cuyo máximo se da alrededor de los 100 °C, atribuible a la evaporación del agua que se encuentra adsorbida físicamente y al solvente orgánico que se encuentra atrapado en los poros de la muestra. Pérdidas de agua ligadas químicamente y de grupos hidroxilo se dan en el rango de los 200–400 °C.

Las muestras provenientes del butóxido de titanio exhiben un pico exotérmico agudo alrededor de 350 °C el cual puede ser atribuido a la combustión de grupos orgánicos provenientes de la hidrólisis del butóxido de titanio. También puede ser atribuido a la combustión de grupos alcóxidos que permanecen ligados a la estructura del TiO₂ y del SiO₂ después de procesos de hidrólisis y condensación incompletos.

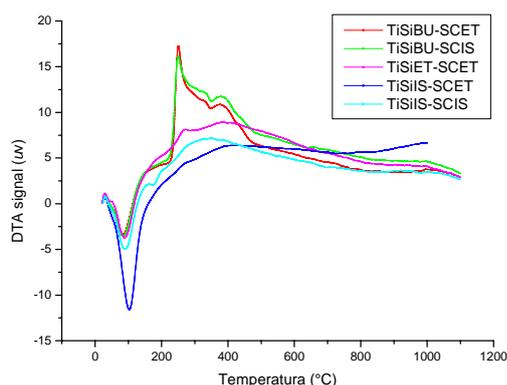


Figura 4. Análisis DTA.

3.4 FTIR

La formación de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Ti se verificó mediante análisis infrarrojo (Figura 5). Las bandas de vibración a 1090 cm⁻¹ y 808 cm⁻¹ corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace Si-O-Si.

El pico a 950 cm⁻¹ se atribuye a la vibración del enlace Si-O-Ti y está íntimamente relacionada con la cantidad de Ti incorporado en la estructura de la sílice, además de ser la evidencia más confiable de la formación de estos enlaces.

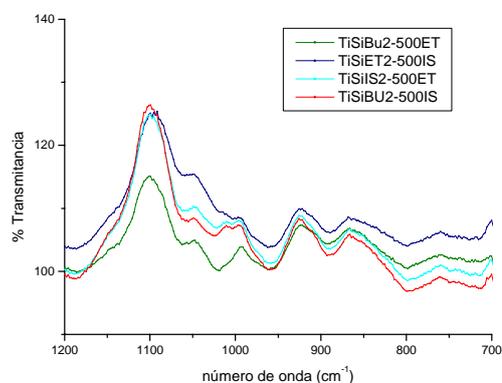


Figura 5. Espectro FTIR de los óxidos mixtos titanio-silicio.

3.5 Evaluación fotocatalítica

La degradación fotocatalítica del metanol se efectuó con el fin de determinar las propiedades fotocatalíticas de los óxidos mixtos preparados. La figura 6 muestra los porcentajes de degradación alcanzados después de 2 h de irradiación, utilizando 100 mg de muestra.

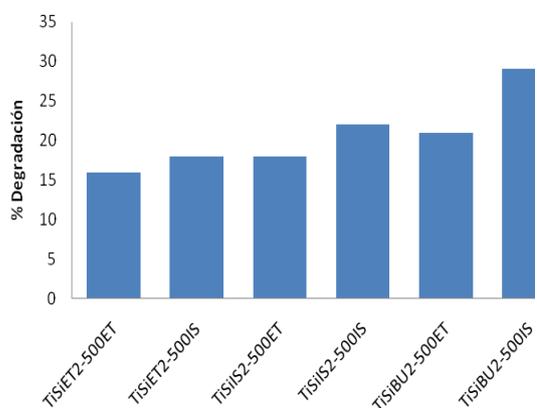


Figura 6. Porcentajes de degradación para los óxidos preparados.

Los porcentajes de degradación oscilan entre un 16% a un 29 % para las diferentes muestras preparadas. El mejor desempeño fotocatalítico se obtuvo con el óxido mixto proveniente del butóxido de titanio y del isopropanol, seguido por la muestra preparada con el mismo alcóxido de titanio y etanol como solvente. Le siguen en orden de actividad fotocatalítica los óxidos provenientes del isopropóxido de titanio y los que presentaron menor actividad fueron los formados a partir del etóxido de titanio. Estos resultados están acorde con los valores de área superficial obtenidos, en donde los óxidos provenientes del butóxido de titanio poseen las

mejores áreas superficiales, seguidos por los obtenidos a partir del isopropóxido de titanio.

Durante los ensayos fotocatalíticos se realizó un seguimiento cromatográfico cualitativo del agua formada, observándose una formación considerable de ésta durante las fases iniciales del proceso; posteriormente esta cantidad disminuye y se estabiliza durante el resto de la degradación de lo cual puede concluirse que el metanol degradado está siendo mineralizado, es decir convertido en CO₂ y H₂O, en una buena proporción. También se observó que al inicio del proceso el metanol se adsorbe notablemente sobre el catalizador, para posteriormente iniciarse el proceso de degradación sobre los sitios activos (TiO₂) bajo iluminación con luz UV. Lo observado está de acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización de estos materiales: altas áreas superficiales favorecen la adsorción del contaminante para entrar en contacto con el TiO₂ incorporado en la estructura del SiO₂, y si además el TiO₂ se encuentra uniformemente distribuido y no aglomerado, se genera un efecto sinérgico entre adsorción y actividad fotocatalítica, lo cual permitió obtener un buen desempeño fotocatalítico para estos materiales.

El hecho de que los mejores materiales se obtuvieron a partir del butóxido de titanio puede ser atribuido a sus propiedades químicas, especialmente en cuanto a reactividad hacia las reacciones de hidrólisis se refiere. De los tres alcóxidos analizados el etóxido es el menos pesado, más volátil y más reactivo y el butóxido es el más pesado, el menos volátil y un poco menos reactivo hacia la hidrólisis que los otros dos alcóxidos. En el proceso de síntesis de estos materiales la etapa de hidrólisis debe controlarse para evitar la formación de materiales poco cristalinos e inhomogéneos. Siendo el etóxido de titanio el más reactivo en presencia de agua, es difícil controlar desde la síntesis el proceso de hidrólisis y por lo tanto los materiales obtenidos pueden no ser tan cristalinos y homogéneos como los que se obtienen a partir del butóxido de titanio, el cual, dadas sus propiedades, permite un mejor control de esta fundamental etapa.

4. CONCLUSIONES

La ruta desarrollada para preparar los óxidos mixtos titanio-silicio utilizando el método sol-gel, mostró ser adecuada para obviar los problemas de reactividad del alcóxido de titanio hacia la hidrólisis y la diferencia de reactividad entre los alcóxidos de silicio y titanio, como lo confirman las propiedades estructurales y fotoactivas generadas en los materiales obtenidos.

Se obtuvieron valores de área superficial en el rango de los 390-270 m²/g, un tamaño promedio de poro de 3,43 nm y un volumen de poro de 0,323 cm³/g. Los análisis de DRX muestran que el TiO₂ se encuentra incorporado en la estructura mesoporosa de la sílice de una forma

ordenada y homogéneamente disperso. El SiO₂ se encuentra en estado amorfo.

La banda a 950 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo es una prueba fehaciente de que el TiO₂ se encuentra incorporado en la estructura del SiO₂ químicamente y no adsorbido o unido físicamente por medio de fuerzas débiles de Van der Waals.

Las pruebas de degradación fotocatalítica del metanol permiten concluir que el óxido mixto más activo fotocatalíticamente es el proveniente de la síntesis realizada a partir del butóxido de titanio y del isopropanol (TiSiBU2-500IS), con el cual se obtuvo un porcentaje de degradación del 29% en 2 h de evaluación, utilizando 100 mg de catalizador. Para este mismo óxido se obtuvo el valor más alto de área superficial.

Las propiedades fotoactivas desarrolladas en estos materiales son atribuibles al valor alto de área superficial, la cual permitió generar un proceso sinérgico entre adsorción y fotocatalisis; al tamaño de poro pequeño; a la homogeneidad de los óxidos mixtos y a la buena dispersión del TiO₂ incorporado en la estructura de la sílice, la cual previno aglomeraciones y mejoró la actividad fotocatalítica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. Zhang, F. Zhang, K. Chan, "Synthesis of titania-silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties," *Applied Catalysis A: General*, 284, p.p. 193-198, 2005.
- [2] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, F. Deng, "Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, 178, p.p. 1395-1405, 2005.
- [3] Z. Zhan, H.C. Zeng, "A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed ZrO₂-SiO₂ oxides," *J. Non-Cryst. Solids*, 243, p.p. 26-38, 1999.
- [4] N. Satyanarayana, X. Xie, B. Rambabu, "Sol-gel synthesis and characterization of the Ag₂O-SiO₂ system," *Mater. Sci. Eng. B*, 72, p.p. 7-12, 2000.
- [5] S. Vives, C. Guizard, L. Cot, C. Oberlin, "Sol-gel/precipitation method for the preparation and characterization of zirconia-tungsten composite powders" *J. Mater. Sci.*, 34, p.p. 3127-3135, 1999.
- [6] C. Garzella, E. Comini, E. Bontempi, L.E. Depero, C. Frigeri, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators*, B83, p.p. 230-255, 2002.
- [7] S. Vives, C. Meunier, "Influence of the synthesis route on sol-gel SiO₂-TiO₂ (1:1) xerogels and powders," *Ceramics International*, Article in Press, 2006.
- [8] S.M. Jung, P. Grange, "TiO₂-SiO₂ mixed oxide modified with H₂SO₄: II. Acid properties and their SCR reactivity," *Appl. Catal. A*, 228, p.p. 65-73, 2002.

- [9] G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. Scarinci, "Materials for Photonic Applications From Sol-Gel," *J. Electroceram.*, 4 (1), p.p. 151-165, 2000.
- [10] L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, "Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst," *Chem. Eng. And Procces*, 45, p.p. 959-964, 2006.
- [11] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annala, V. Komppa, "The effect of preparation methods on the properties of zirconia/silicas" *J. Mol. Catal.*, 1, p.p. 85-96, 1994.
- [12] X. Gao, E. Wachs, "Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties," *Catal. Today*, 51, p.p. 233-254, 1999.
- [13] D.A. Ward, E.I. Ko, "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p.p. 421-433, 1995.
- [14] J. Aguado, R. Van Grieken, M.J. López, M. Marugán, "A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO_2 and mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts," *Applied Catálisis A: General*, 312, p.p. 202-212, 2006.