

## Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis

Laila Galeano<sup>(1)</sup>, José A. Navío<sup>(2)</sup>, Gloria M. Restrepo<sup>(1)</sup> y Juan M. Marín<sup>(1)</sup>

(1) Universidad de Antioquia, Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Calle 70 No. 52-21, Medellín-Colombia (e-mail: jmmarin@udea.edu.co).

(2) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE). Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla-España (e-mail: navio@us.es).

Recibido Mar. 13, 2013; Aceptado Abr. 18, 2013; Versión final recibida Jun. 17, 2013

### Resumen

Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) fueron obtenidos por anclaje de TiO<sub>2</sub> en SiO<sub>2</sub>. El fotocatalizador TiO<sub>2</sub> se obtuvo por alcoholisis del TiCl<sub>4</sub> con 2-propanol y posterior cristalización a presión autógena a 200 °C, excluyendo etapas de calcinación a altas temperaturas. Se emplearon diferentes relaciones SiO<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> para determinar su influencia en la estabilidad, propiedades y fotoactividad de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. La actividad fotocatalítica fue evaluada por la fotodegradación de metanol en fase gaseosa. El TiO<sub>2</sub> cristalizó como fase anatasa o como una mezcla rutilo/anatasa, dependiendo por la relación SiO<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> inicial. Los resultados muestran que se producen materiales compuestos con alta cristalinidad del TiO<sub>2</sub>. Se encontró también que hay una fuerte relación entre la actividad fotocatalítica con las propiedades fisicoquímicas y de estas con las composiciones iniciales de síntesis.

*Palabras clave:* sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, fotocatálisis, método solvotérmico, materiales compuestos

## Preparation of Titanium Oxide/Silicon Oxide (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) systems through the solvothermal method for applications in photocatalysis

### Abstract

Titanium Oxide/Silicon Oxide (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) systems were obtained by anchoring TiO<sub>2</sub> in SiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>2</sub> photocatalyst was obtained by alcoholysis of TiCl<sub>4</sub> with 2-propanol and subsequent crystallization under autogenous pressure at 200 °C, excluding calcination steps at high temperatures. SiO<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> at different ratios were used to determine their influence on stability properties and photoactivity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems. The photocatalytic activity was evaluated by the photodegradation of methanol in gaseous phase. The TiO<sub>2</sub> did crystallize as anatase phase or as a mixture rutile/anatase, depending on the initial SiO<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> ratio. The results showed that composite materials with high crystallinity of TiO<sub>2</sub> are produced. It was also observed that there is a strong relationship between the photocatalytic activity and physicochemical properties and of these with the initial compositions used for the synthesis.

*Keywords:* TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems, photocatalysis, solvothermal method, composite materials

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos de titanio y silicio son materiales de especial interés debido a sus propiedades físicas, resistencia química y variados usos tecnológicos tales como vidrios con muy baja expansión térmica (M. Andrianainarivelo et al., 1996), catalizadores y soportes de catalizadores (Marín et al., 2008; Bellardita et al., 2010; Bahadur et al., 2012), películas con índices de refracción deseados (Zhao et al., 2004), actividad fotocatalítica (Chun et al., 2001, Dong et al., 2012) y celdas solares (Nguyen et al., 2007; Kumar et al., 2012), como consecuencia de una adecuada dispersión y estabilización del fotocatalizador en la matriz de sílice. Las propiedades de este tipo de mezcla de óxidos dependen fuertemente de la composición química, homogeneidad y textura, así como del método de preparación, entre los cuales se cuentan la mezcla física en estado sólido, co-precipitación (Ren et al., 2013), hidrólisis (Hu et al., 2012; Cetinkaya et al., 2013), método hidrotérmico (Wu et al., 2009; Balachandaran et al., 2010) y el proceso sol-gel (Nilchi et al., 2011; Zhong et al., 2012). Este último método se presenta como una ruta muy efectiva, sin embargo incluye habitualmente etapas posteriores de calcinación que además de elevar los costos de síntesis cambian propiedades de los materiales, especialmente las superficiales. El estudio de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> se está realizando con particular énfasis en aplicaciones fotocatalíticas debido a las propiedades de estabilidad térmica (Beyers et al., 2009), altas áreas superficiales, estabilidad de cargas que presentan estos compositos así como la efecto adsorbente que aporta el SiO<sub>2</sub> al proporcionar mejores sitios de adsorción en la vecindad de TiO<sub>2</sub> durante la fotocatalisis. Una particular aplicación es la configuración de estructuras autolimpiables basadas en la acción fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> y las propiedades que aporta el SiO<sub>2</sub> al composito aunadas al aumento de transparencia óptica en aplicaciones sobre sistemas vítreos (Pinho y Mosquera, 2013; Pinho et al., 2013).

El dióxido de titanio es comúnmente usado en la fotocatalisis ambiental para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire (Deveau et al., 2007; Lasek et al., 2013) o compuestos orgánicos en sistemas acuosos (Valencia et al., 2012; Kusic et al., 2013) debido a su alta estabilidad, actividad fotocatalítica, capacidad para la oxidación avanzada y bajo costo. La actividad de un fotocatalizador está influenciada por el área superficial disponible, propia o aportada por otros materiales como el SiO<sub>2</sub>, la cual posibilita y potencia fenómenos como la adsorción y reacciones catalíticas, y además por la eficiencia en la absorción de fotones, la cual es definida por el tamaño de sus partículas primarias. Cuando el tamaño de la partícula semiconductor decrece a magnitudes nanométricas, las proporciones relativas entre la superficie y el seno del material son comparables, el área superficial del material es incrementada y su estructura de bandas de energía se vuelve discreta exhibiendo propiedades ópticas y químicas diferentes a las generales del material (Brus, 1986). La morfología y el tamaño de las partículas y de los agregados pueden afectar las propiedades de la dispersión de la luz (Maira et al., 2000), así como también el grado de penetración del fotón, las propiedades de transporte de los reactivos y productos, y de la actividad fotocatalítica. Para controlar estos fenómenos se proponen métodos como el anclaje del fotocatalizador sobre una matriz como el SiO<sub>2</sub>, que además incrementa el área superficial del sistema.

La relación entre el tamaño de partícula y la actividad del fotocatalizador ha sido reportada en varios estudios (Kongsuechart et al., 2006), algunas publicaciones muestran que la eficiencia fotocatalítica es incrementada con la disminución del tamaño de partícula hasta un valor óptimo que depende del proceso catalítico específico desarrollado, pero que en general se encuentra entre 7 y 15 nm (Maira et al., 2000; Zhang et al., 1998). No obstante lo anterior, los beneficios de un tamaño de partícula pequeño pueden ser contrarrestados por el incremento de la velocidad de recombinación e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> superficiales (Zhang et al., 1998). Todos estos fenómenos son atribuidos a las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales del TiO<sub>2</sub>, las cuales son directamente afectadas por el método de síntesis, las condiciones de cristalización del fotocatalizador (Zhu et al., 2005) y las interacciones superficiales en el medio de anclaje o dispersión.

En este trabajo se reporta el desarrollo de sistemas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> por métodos alternativos que no requieren la etapa de calcinación a altas temperaturas para lo cual se constituyó una ruta de síntesis alternativa que involucró el método solvotérmico. Se emplearon técnicas como espectroscopia UV-Visible, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis térmicos, para caracterizar las propiedades superficiales y ópticas de los materiales desarrollados. La fotoactividad fue evaluada en la degradación de metanol en fase gaseosa, el cual fue seleccionado como molécula modelo debido a que es un típico contaminante en fase gas, pertenece a los compuestos orgánicos volátiles, es representativo de los alcoholes y posee una función alcohol que orienta su adsorción, además está presente en efluentes gaseosos de la industria de la celulosa, pinturas y adhesivos (Bello et al., 1995). Se obtuvieron materiales con alta cristalinidad, propiedades superficiales y actividad, evaluada como fotodegradación de metanol. El procedimiento de síntesis desarrollado fue altamente eficiente. Los resultados muestran la producción de materiales con alta resistencia, funcionalidad y actividad así como una fuerte relación entre la actividad fotocatalítica con las propiedades fisicoquímicas y de estas con las composiciones iniciales de síntesis.

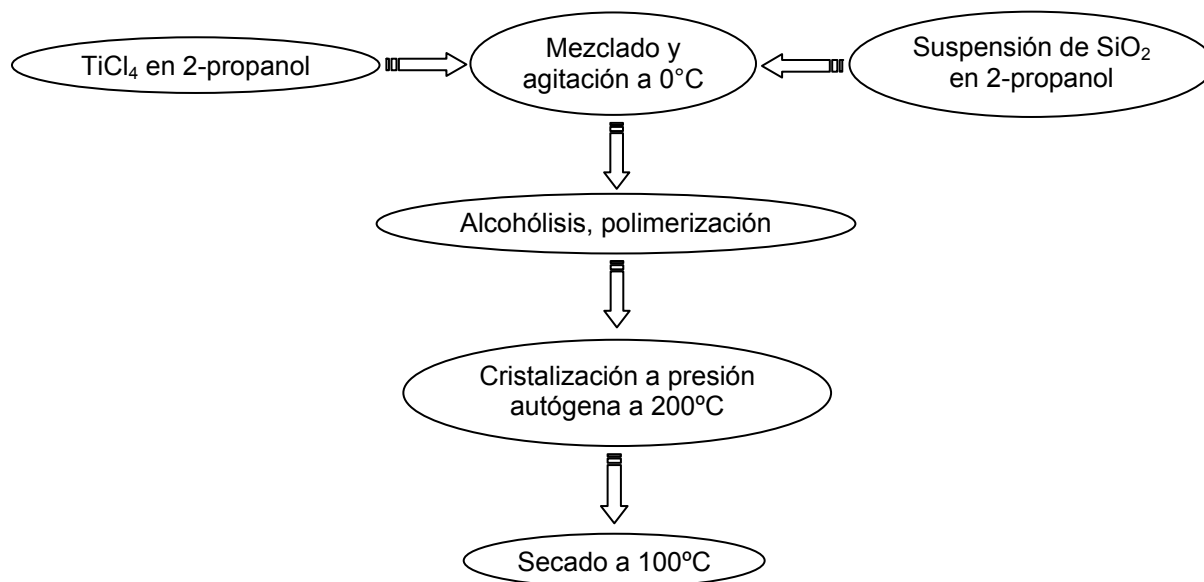
## EXPERIMENTACIÓN

*Preparación de sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*

El procedimiento para la preparación de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> se fundamentó en la síntesis del fotocatalizador TiO<sub>2</sub> a partir de tetracloruro de carbono (TiCl<sub>4</sub>, 99%, Merck) y su anclaje sobre sílice (SiO<sub>2</sub>, 100%, Merck). Se partió de una suspensión de SiO<sub>2</sub> en 2-propanol (99.8%, Merck) donde se agregó el TiCl<sub>4</sub> en 2-propanol, usando diversas relaciones SiO<sub>2</sub> y TiCl<sub>4</sub> como se muestra en la Tabla 1; esta etapa se desarrolló lentamente durante 2 horas bajo agitación continua y manteniendo todo el sistema a temperaturas entre 0 °C y 5 °C. Todas las preparaciones incluyeron 0.35 mol de 2-propanol, el cual fue dividido en partes iguales para la preparación de la suspensión de SiO<sub>2</sub> y la adición del TiCl<sub>4</sub>. Terminado este proceso, la suspensión obtenida se trasvasó a reactores acero-teflón y el sistema fue sometido a un tratamiento térmico a 200 °C durante dos horas; donde se produjo la cristalización del TiO<sub>2</sub>. Finalmente el sólido obtenido se lavó hasta que los cloruros residuales no dieron señal al AgNO<sub>3</sub> en las aguas de filtrado. Posteriormente el sólido se secó a 100 °C durante 1 hora. El protocolo de síntesis se ilustra en la Fig. 1.

Tabla 1: Programación de sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Relaciones molares SiO <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> ( $R_{SiO_2/TiCl_4}$ ) para la preparación de sistemas TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,11$	$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,71$
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,14$	$R_{SiO_2/TiCl_4} = 1,00$
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,20$	$R_{SiO_2/TiCl_4} = 1,67$
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$	$R_{SiO_2/TiCl_4} = 3,00$
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,55$	$R_{SiO_2/TiCl_4} = 5,00$

Fig. 1: Esquema de síntesis de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*Caracterización y evaluación de la fotoactividad de los materiales desarrollados*

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se determinaron empleando diversas técnicas de caracterización. La composición de fase cristalina se estimó por difracción de rayos X (DRX), la cual fue realizada en un difractómetro Rigaku Miniflex con radiación Cu K $\alpha$  y 2 $\theta$  desde 3° hasta 60°. La morfología y el mapeo superficial fue obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) realizada en un equipo JEOL, JSM 540 equipado con detector particular de energías dispersivas de rayos X (Link ISIS Pentaflex, Oxford). Espectroscopía de Fielectrones de Rayos X

(XPS) fue realizada en un espectrómetro Leybold Heraeus LHS-10 trabajando a un paso de energía de 50 eV. La cámara principal del espectrómetro, con presión de trabajo inferior a  $2 \times 10^{-9}$  Torr, está equipada con un analizador de electrones hemisférico EA-200 MCD con fuente de rayos X dual. Como fuente de excitación se empleó la línea K $\alpha$  del Aluminio ( $h\nu = 1486,6$  eV) a 120 W y 30 mA. Como energía de referencia interna para todos los experimentos se usó la señal del C 1s (284.6 eV). Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en la precámara del instrumento a 150 °C, hasta una presión inferior a  $2 \times 10^{-8}$  Torr para eliminar el agua quimisorbida en la superficie. Análisis térmicos gravimétricos y diferenciales (ATG/ATD) fueron realizados en un analizador LINSEIS, STA Platinum Series. Espectroscopía de infrarrojo de los sistemas fue obtenida en un espectrofotómetro SHIMADZU IR Prestige-21 equipado con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR – ATR). Análisis UV-Visible fueron realizados en un equipo UV-vis spectrometer PERKIN ELMER, Lambda 9 equipado con accesorio de reflectancia difusa (UV-vis/DR). Todos los espectros fueron realizados en el modo de reflectancia difusa y transformados a la magnitud proporcional del coeficiente de extinción a través de la función Kubelka–Munk function,  $F(R_\infty)$ . Los Band-gaps fueron calculados empleando la función Kubelka–Munk de acuerdo con el método propuesto por Tandom and Gupta (1970). El área superficial fue determinada por adsorción de nitrógeno (método BET, equipo analizador QUANTACHROME, Nova 3200) y la cuantificación de dióxido de titanio por métodos químicos (Chun et al., 2001).

El montaje experimental utilizado para la degradación fotocatalítica consistió de una etapa donde se prepara el efluente gaseoso para lo cual el metanol se diluye en aire hasta una concentración de 350 ppmv (293 K y 1 atm de presión), en una corriente de  $62,5 \text{ mL min}^{-1}$ . El reactor fotocatalítico consistió de un cilindro ( $d_i = 4,2 \text{ cm}$ ,  $h = 2,5 \text{ cm}$ ), fabricado en acero inoxidable, provisto de tuberías de  $1/8''$  que permiten la entrada y salida del efluente. 25 mg de cada sistema TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> se ubicaron en el plano central del reactor, el cual recibe la radiación emitida por una lámpara PHILIPS HPK 125 W, que entra al reactor a través de un disco en vidrio borosilicato. Se empleó un filtro CORNING 0.52 que transmite radiaciones superiores a 340 nm y un baño de agua para absorber los rayos infrarrojos, Fig. 2. La radiación que alcanzó las muestras es de  $18 \text{ mW/cm}^2$ , la cual fue determinada empleando un fotómetro Solar Light Co. PMA 2200. El sistema de análisis fue conformado por un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (CG-FID) (Varian Star 3400) con el que se verificó el avance de la reacción y un segundo cromatógrafo con detector de conductividad térmica (GC 121 MB matrix) con el cual se determinó la mineralización a CO<sub>2</sub>.

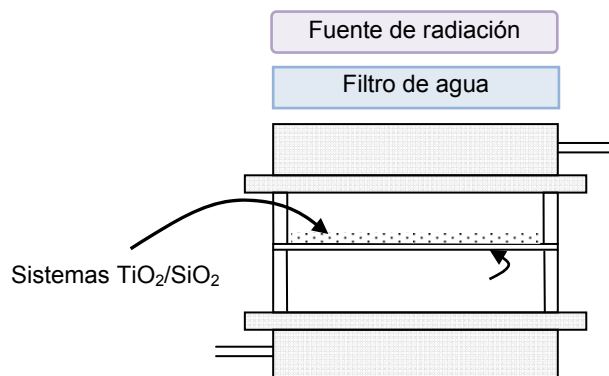


Fig. 2: esquema del sistema de reacción

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> en los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> cristalizó como partículas en fase anatasa o una mezcla de rutilo/anatasa, presentando mayor cristalinidad para materiales sintetizados con  $R_{\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4}$  inferiores a 1, a partir de la cual el material se presentó más amorfo, Fig. 3.

La relación rutilo/anatasa aumentó en los materiales hasta un valor de 0,54, proporcionalmente con el incremento de la  $R_{\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4}$  hasta una  $R_{\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4} = 0,55$ , valor a partir del cual la relación rutilo/anatasa disminuyó predominando la fase anatasa. Los materiales con  $R_{\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4} > 1$  presentaron un aumento en la relación entre las fases nuevamente, no obstante estos materiales presentaron menor cristalinidad de TiO<sub>2</sub>, este comportamiento se representa en la Fig. 4.

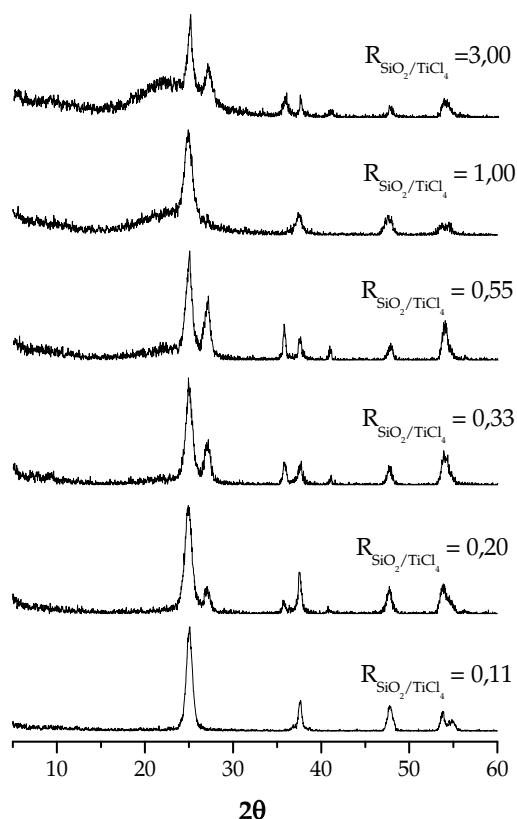


Fig. 3: Diagramas de Difracción de rayos X para los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

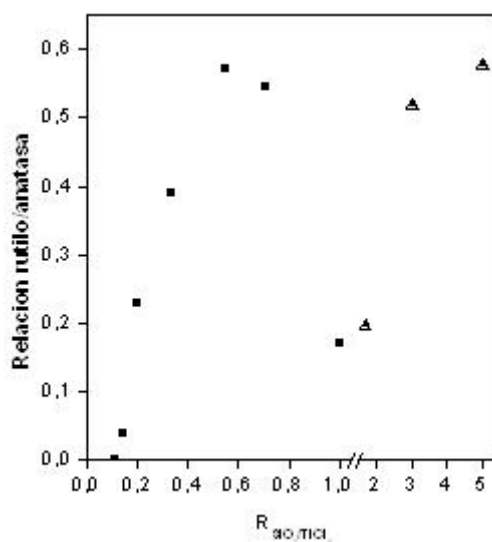


Fig. 4: Variación de la relación rutilo/anatasa en el TiO<sub>2</sub> con el cambio en la  $R_{SiO_2/TiCl_4}$

El tamaño medio de microdominios de TiO<sub>2</sub> (L) fue determinado empleando la ecuación de Debye Scherrer (Asilturk et al., 2009). Los materiales conformados a partir de suspensiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4} < 1$  presentaron tamaños variables entre 85 y 115 nm y para aquellos procedentes de suspensiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4} > 1$  el tamaño disminuyó proporcionalmente con el aumento en  $R_{SiO_2/TiCl_4}$ . Este comportamiento, presentado en la Fig. 5, permite presumir que cuando la cantidad molar de SiO<sub>2</sub> supera la del precursor de titanio, relacionadas con 0,35 mol de solvente, retrasa la formación del fotocatalizador debido principalmente a efectos físicos como consecuencia de la adsorción del solvente en la matriz de sílice y la disminución del medio de difusión de especies así como la disponibilidad del precursor para la alcoholisis del TiCl<sub>4</sub>.

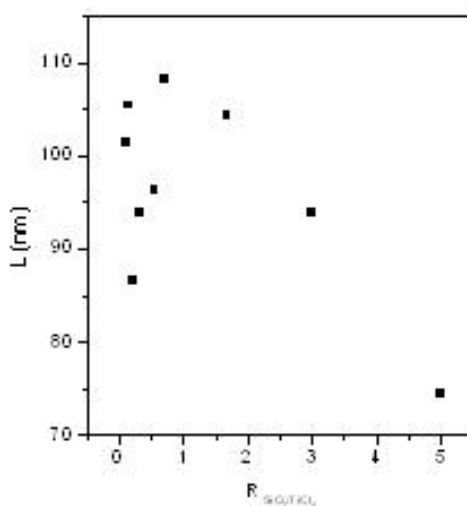


Fig. 5: Tamaño medio de los cristales de TiO<sub>2</sub> con el cambio en la  $R_{SiO_2/TiCl_4}$

La densificación del material al pasar de la metafase anatasa a la fase más estable rutilo presenta cambios estructurales y morfológicos detectables en una menor presencia de especies hidroxilos de la superficie (TiOH libres y enlazados, observados por análisis FTIR-ATR, no mostrados) y una menor área superficial específica, la cual disminuyó desde un valor de 140 m<sup>2</sup>/g hasta valores de 73 m<sup>2</sup>/g en síntesis con  $R_{SiO_2/TiCl_4} \geq 3$ , Fig. 6. Este último valor coincide con el área superficial de la SiO<sub>2</sub> empleada, determinada luego de ser sometida al proceso descrito sin presencia del precursor TiCl<sub>4</sub>, la cual también es muy similar al área superficial del SiO<sub>2</sub> sin ningún tipo de tratamiento de 79 m<sup>2</sup>/g. La pérdida de área superficial es atribuida a la rutilización y a la diferencia de composición de los compositos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> así como a la modificación de la superficie del SiO<sub>2</sub>.

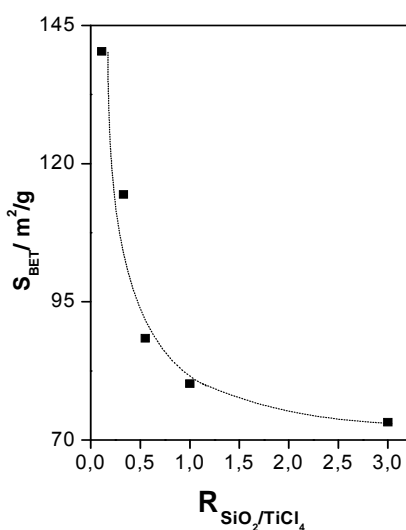


Fig. 6: Variación de la superficie específica para diferentes composiciones de  $R_{SiO_2/TiCl_4}$ .

Análisis térmicos gravimétricos mostraron pérdidas de peso generales entre el 10 y 12,5 %. Esta pérdida de peso es menor en aquellos materiales con mayor relación rutilo/anatasa, como consecuencia posible de una menor oclusión del solvente para pérdidas por debajo de 100°C y una condensación de radicales hidroxilos fuertemente unidos a la superficie del material sintetizado. Los análisis térmicos diferenciales presentaron señales endotérmicas centradas alrededor de 79 °C atribuidas a la remoción de especies fisisorbidas o que permanecieron ocluidas luego de la síntesis, específicamente el solvente empleado 2-propanol y H<sub>2</sub>O. Materiales con relación rutilo/anatasa menor a 0.5 presentaron señales exotérmicas entre 300 °C y 400 °C asociadas a la cristalización en anatasa del material amorfo remanente, mientras que la transformación de anatasa a rutilo se presenta gradualmente a diferentes temperaturas mayores a 500 °C, donde la temperatura es menor para los materiales con relación rutilo/anatasa mayor a 0.5 y en consecuencia estos materiales pueden alcanzar la fase rutilo a temperaturas más bajas debido a la rutilización parcial lograda

durante el proceso de síntesis desarrollado. Se observaron pequeñas pérdidas de masa a temperaturas mayores a 600°C las cuales podrían ser atribuidas a la degradación térmica de las últimas moléculas atrapadas en la estructura tridimensional del óxido.

Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X fueron realizados a los materiales con  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  de 0,11 y 0,33. El primero de estos materiales presenta TiO<sub>2</sub> en fase anatasa y el segundo una mezcla rutilo/anatasa de 0,4. Espectros XPS de los niveles Ti(2p) y O(1s) son recogidos en la Fig. 7.

El material preparado con  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,11$  presenta los espectros Ti(2s) y O(1s) típicos de TiO<sub>2</sub> en coordinación octaedral mientras aquel obtenido de  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$  muestra un pequeño corrimiento de la energía de enlace del Ti(2p<sup>3/2</sup>) hacia la posición típica de TiO<sub>2</sub> tetragonales (Towě y Benndorf, 2000); este ligero cambio en la estructura también es evidenciado en análisis preliminares por espectroscopia de absorción de rayos X donde el pico A, de acuerdo a la nomenclatura de Pólux (Poumellec et al., 1987) se presenta con mayor intensidad.

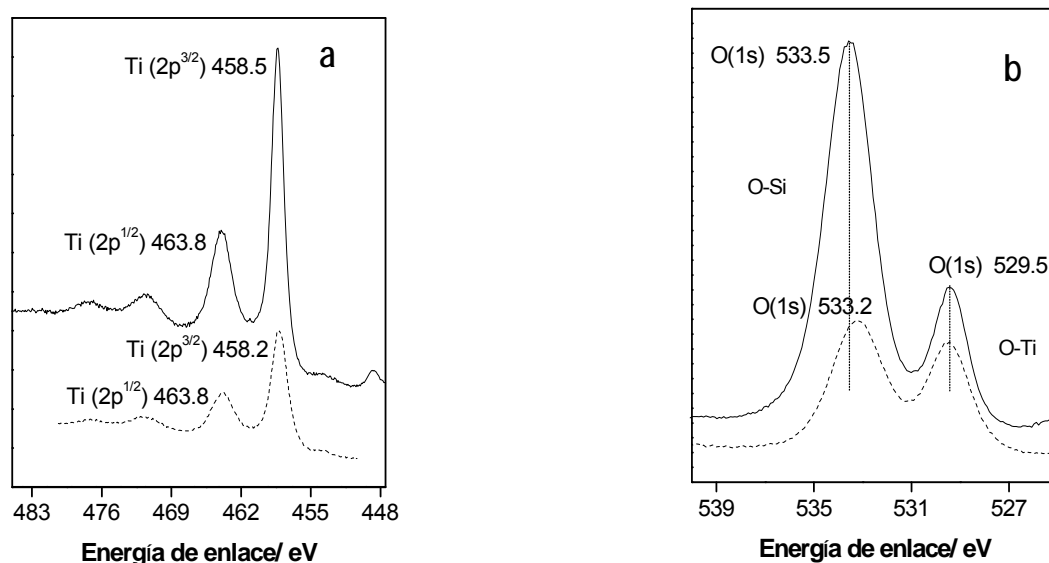


Fig. 7: Espectros XPS para los materiales  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,11$  en línea punteada y  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$  en línea continua. a) niveles Ti(2p); b) nivel O(1s)

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes atómicos de los elementos encontrados en los análisis de XPS, luego de ser normalizados al eliminar los porcentajes del carbono, atribuidos a posibles contaminaciones y al 2-propanol residual que acompaña los sólidos sintetizados. Estas composiciones concuerdan con los análisis de cuantificación de TiO<sub>2</sub> realizados por métodos químicos (Chun et al., 2001), los cuales revelan que el porcentaje de TiO<sub>2</sub> en los materiales disminuye de un valor máximo de 72,5% determinado para los materiales provenientes de dispersiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$  hasta valores cercanos al 20% para los materiales sintetizados con mayor cantidad de SiO<sub>2</sub> en la preparación inicial (Fig. 8); no obstante lo anterior, materiales con  $R_{SiO_2/TiCl_4} < 0,33$  presentaron una tendencia inversa que pudo ser consecuencia a que el SiO<sub>2</sub> como lugar de anclaje del TiO<sub>2</sub> cumple la función de aglomerador de clusters facilitando la formación del TiO<sub>2</sub> (Kriventsov et al., 2001).

Tabla 2: Valores de la composición superficial para los material con  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,11$ , y  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$ , determinados por XPS

Concentración Superficial (% atómico)			
Material	Ti(2p)	O(1s)	Si(2p)
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,11$	16,41	69,87	13,72
$R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$	24,48	68,44	7,07

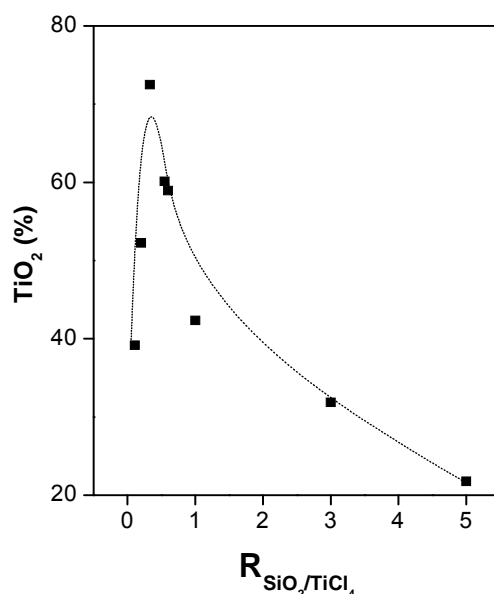


Fig. 8: Porcentaje de TiO<sub>2</sub> en los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> con la variación en la  $R_{SiO_2/TiCl_4}$

Análisis por microscopía electrónica de barrido mostraron apariencias similares para los materiales obtenidos con diferentes proporciones entre los precursores SiO<sub>2</sub> y TiCl<sub>4</sub>; en general estuvieron conformados por grandes aglomerados de hasta 100  $\mu$ m, alrededor de los cuales se depositaron otros más pequeños. Los aglomerados de mayor tamaño se presentaron con mayor regularidad en materiales sintetizados con  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  bajos, exhibiendo una morfología bastante similar, con caras planas y superficies rugosas y limpias (Fig. 9a). Los demás materiales presentaron mayor proporción de pequeños aglomerados (10  $\mu$ m – 20  $\mu$ m) y pequeñas esferas de TiO<sub>2</sub> unidos a los grandes aglomerados (Fig. 9b). Las esferas de TiO<sub>2</sub> se presentan distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de los diferentes aglomerados o en sistemas aislados; su tamaño aunque muy homogéneo (alrededor de 4  $\mu$ m) presenta pequeños cambios para materiales con mayor  $R_{SiO_2/TiCl_4}$ , donde se reducen ligeramente (Fig. 9c).

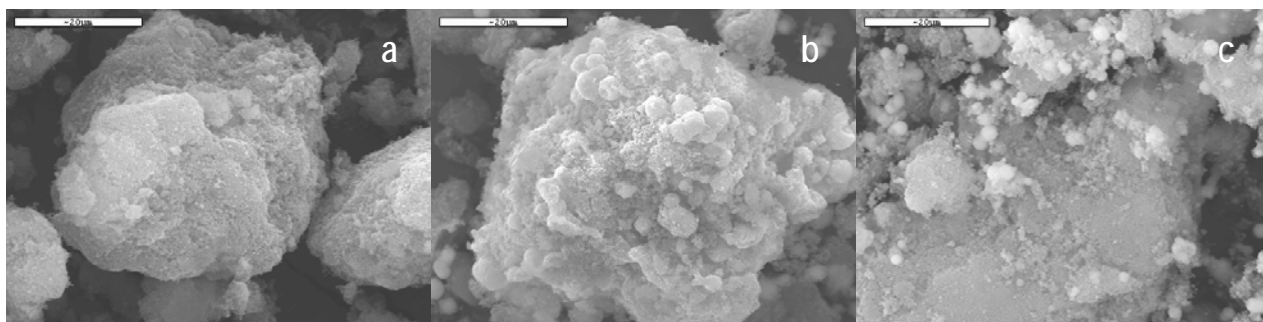


Fig. 9: Imágenes SEM de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. a)  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,11$ ; b)  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,55$ ; c)  $R_{SiO_2/TiO_2} = 3,00$

La identificación de las esferas se realizó por análisis de energías dispersivas los cuales permitieron observar que los aglomerados estaban formados por ambas clases de óxidos en toda su estructura, donde las esferas y gran parte del material superficial corresponden al TiO<sub>2</sub> (Fig. 10). Los materiales que se encuentran dispersos separados de los mayores aglomerados corresponden en mayor proporción al dióxido de titanio. De acuerdo con estos análisis, se puede interpretar que aquellos materiales que se observan más blancos en las micrografías SEM corresponden al TiO<sub>2</sub> y el material un poco más oscuro a la sílice.

Por los análisis anteriormente discutidos y los análisis SEM, materiales con  $R_{SiO_2/TiCl_4} < 0,33$  podrían presentar una cantidad de sílice insuficiente para el depósito del TiO<sub>2</sub> mientras que a  $R_{SiO_2/TiCl_4} > 0,33$  la sílice podría competir con el TiO<sub>2</sub> en la conformación del composito y de la superficie.



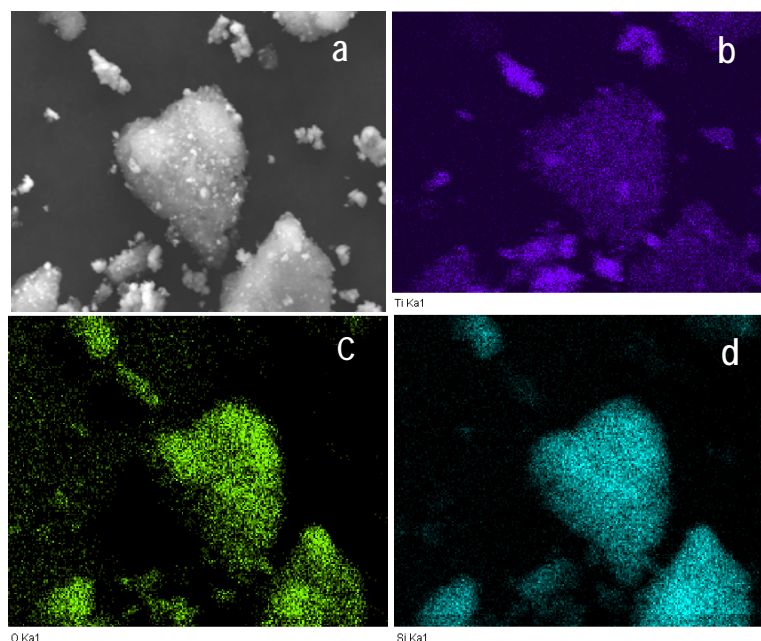


Fig. 10: Mapa elemental del material  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,55$  determinado por análisis de energías dispersivas de Rayos X: a) Imagen SEM; b) Ti Ka1; c) O ka1; d) Si Ka1

La absorción de radiación de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> fue similar a la que presenta el TiO<sub>2</sub> P 25, aunque en la región del espectro entre 350 nm y 420 nm la mayoría de los materiales desarrollados en este estudio presentan mayor absorción, la cual aumenta para los materiales con mayores  $R_{SiO_2/TiCl_4}$ , Fig. 11. Los valores correspondientes a la energía de la banda prohibida,  $E_g$ , aumentan en aquellos materiales que fueron sintetizados de dispersiones con mayores  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  y que presentaron mayor cristalinidad en su estructura; el menor valor 3,10 eV, es asociado a la presencia de TiO<sub>2</sub> rutilo. Los materiales con menor cristalinidad de TiO<sub>2</sub> no presentaron tendencias en los  $E_g$ , los cuales se presentan aleatoriamente entre valores de 3,15 eV y 3,45 eV.

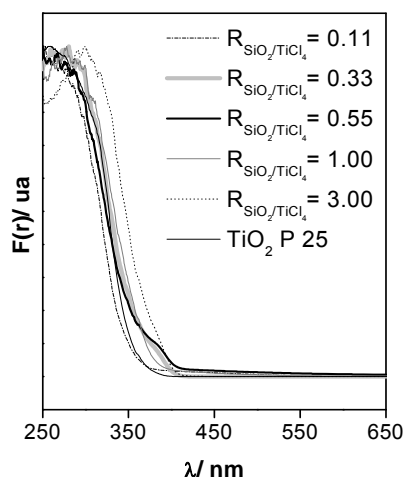


Fig. 11 : Espectros de reflectancia difusa para los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> con la variación en la  $R_{SiO_2/TiCl_4}$

#### Actividad fotocatalítica para la degradación de metanol

La actividad fotocatalítica de los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> presentó eficiencias muy similares para aquellos materiales que mostraron mayor cristalinidad, no se aprecian diferencias importantes aunque podría precisarse que materiales con  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  cercanos a 0,5 alcanzaron las mayores degradaciones como puede ser observado en la Fig. 12a. Los materiales con mayores cantidades de sílice, donde no se obtuvo completa cristalinidad del TiO<sub>2</sub> presentaron menores eficiencias en la degradación de metanol, disminuyendo con el aumento de  $R_{SiO_2/TiCl_4}$ .

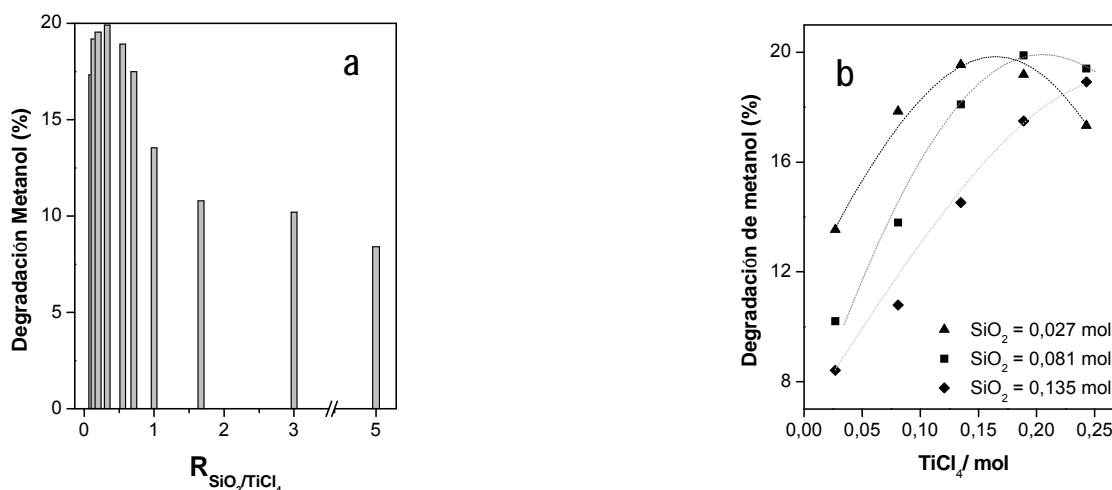


Fig. 12: Fotodegradación de metanol durante 60 minutos empleando los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en función de: a)  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  y b) la composición molar de TiCl<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>

La influencia de los precursores SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en la eficiencia fotocatalítica de los materiales sintetizados se presenta la Fig. 12b, se puede apreciar que las mayores degradaciones fueron obtenidas con materiales provenientes de síntesis con menores cantidades de SiO<sub>2</sub>, no obstante la relación entre ambos precursores presenta máximos a determinadas cargas de TiCl<sub>4</sub> para cada uno de las cantidades de SiO<sub>2</sub> dispersadas, siendo menores a menores cargas de sílice, es así que para una carga de sílice de 0,027 mol la cantidad de TiCl<sub>4</sub> óptima es de 0,15 moles mientras que para un aporte de sílice de 0,081 la cantidad de TiCl<sub>4</sub> debe ser incrementada a 0,20 moles. Los porcentajes de mineralización, medidos como formación de CO<sub>2</sub>, fueron bajos y se obtuvieron únicamente con materiales de mayor cristalinidad en fase anatasa y con relación rutilo/anatasa menor a 0,25, el promedio de estos porcentajes de mineralización fue 4 %, indicando una selectividad del 20% hacia el CO<sub>2</sub>. Materiales con menor grado de cristalización, con altas  $R_{SiO_2/TiCl_4}$ , no presentaron mineralización sostenible y cuantificable luego de alcanzar el estado estable, sólo durante las primeras etapas de la degradación fotocatalítica se determinó la formación de CO<sub>2</sub> en la mayoría de los materiales. Otro subproducto detectado en pequeñas cantidades y que no fue sostenible durante todo el tiempo de la fotorreacción fue el metilo formiato; no se evidenció la formación de ácido fórmico y formaldehído, los cuales son subproductos de la fotodegradación de metanol detectados en otros estudios (Granda et al., 2012; Halasi et al., 2012), atribuida principalmente a los sistemas empleados para el seguimiento de la reacción y a que se generan en cantidades muy pequeñas que son rápidamente fotodegradadas.

El material más eficiente en la fotodegradación del metanol fue sintetizado a partir de suspensiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4} = 0,33$  y en general los sintetizados a partir de suspensiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  cercanas a este valor, sin embargo estos presentan relaciones rutilo/anatasa altas las cuales parece que no conducen a la mineralización posiblemente debido a que la fase rutilo es menos fotoactiva y a que los porcentajes de sílice se hacen cada vez mayores, como es el caso de los materiales sintetizados de suspensiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4} > 1$  donde la fase SiO<sub>2</sub> es la que predomina y aunque presentan actividad fotocatalítica, su superficie es menos hidroxilada y tienen menor área superficial.

## CONCLUSIONES

El procedimiento desarrollado para la preparación de sistemas nanométricos de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> basado en la alcoholólisis y polimerización combinada con procesos de cristalización, en método solvotermal, a presión autógena a baja temperatura (473 K), resultó ser muy eficiente. Los sistemas TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> más activos presentaron alta cristalinidad de TiO<sub>2</sub>, gran área superficial y absorciones de radiación UV similares a los TiO<sub>2</sub> comerciales, haciéndolos potencialmente útiles en aplicaciones fotocatalíticas.

Los materiales formados de suspensiones con  $R_{SiO_2/TiCl_4}$  menores a 0,33 se presentan como los más adecuados para las aplicaciones fotocatalíticas ya que presentan fotoactividad, mayor hidroxilación de su superficie y área superficial, mayores incorporaciones de TiO<sub>2</sub> con más alta cristalinidad en fase anatasa.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS y la Universidad de Antioquia por la financiación de la investigación. También al Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla, CSIC-Universidad de Sevilla, al Ministerio de Ciencia e Innovación de España, y al Laboratorio "Photocatalyse, Catalyse et Environnement" de l'UMR "IFoS" - CNRS, Ecole Central Lyon, Lyon – France.

## REFERENCIAS

Andrianainarivelo, M., R. Corriu, D. Leclercq, P. Hubert Mutin y A. Vioux, *Mixed oxides SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> by a non-hydrolytic sol-gel route*, Journal of Materials Chemistry: 6(10), 1665–1671 (1996).

Asilturk, M., F. Sayilkan y E. Arpac, *Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photo-catalytic degradation of Malachite Green dye under UV and Vis-irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry: 203, 64–71(2009).

Bahadur, J. y otros seis autores, *One-Step Fabrication of Thermally Stable TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Microspheres by Evaporation-Induced Self-Assembly*, Langmuir: 28(31), 11343-11353 (2012).

Balachandaran, K., R. Venckatesh y R. Sivaraj, *Synthesis of nano TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite using sol-gel method: effect on size, surface morphology and thermal stability*, International Journal of Engineering Science and Technology: 2(8), 3695-3700 (2010).

Bellardita, M. y otros seis autores, *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> systems*, Journal of Hazardous Materials: 174(1-3), 707-713 (2010).

Bello, L., R. Rosal, H. Sastre y A. Diez, *Los VOCs y el medio ambiente*, Ingeniería Química: 313, 81–87 (1995).

Beyers, E. y otros nueve autores, *Combined TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Applied Catalysis B: Environmental: 88(3-4), 515-524 (2009).

Brus, L., *Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory*, Journal of Physical Chemistry: 90(12), 2555-2560 (1986).

Cetinkaya, T., L. Neuwirthová, K.M. Kutlákova, V. Tomásek y H. Akbulut, *Synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> as an effective photocatalyst for degradation of acid orange*, Applied Surface Science: 279, 384– 390 (2013).

Chun, H., W. Yizhong y T. Hongxiao, *Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and photocatalysis for azo dyes*, Applied Catalysis B: Environmental: 30(3-4), 277-285 (2001).

Deveau, P.A. y otros siete autores, *Different methods in TiO<sub>2</sub> photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO<sub>2</sub>-adsorbed phases*, Journal of Hazardous Materials: 144(3), 692–697 (2007).

Dong, W. y otros nueve autores, *Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites to various organic contaminants*, Journal of Hazardous Materials: 229– 230, 307– 320 (2012).

Granda, C.F., J.M. Marín y G.M. Restrepo, *Reactor solar de núcleos fotoactivos, evaluación en el tratamiento de efluentes gaseosos*, 1ª edición, 74-95, Editorial Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia (2012).

Halasi, G., G. Schubert y F. Solymosi, *Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO<sub>2</sub> modified by N and promoted by metals*, Journal of Catalysis: 294, 199–206 (2012).

Hu, S., F. Li y Z. Fan, *Preparation of SiO<sub>2</sub>-Coated TiO<sub>2</sub> Composite Materials with Enhanced Photocatalytic Activity Under UV Light*, Bulletin of the Korean Chemical Society: 33(6), 1895-1899 (2012).

Kongsuebchart, W. y otros cinco autores, *Effect of crystallite size on the surface defect of nano-TiO<sub>2</sub> prepared via solvothermal synthesis*, Journal of Crystal Growth: 297(1), 234–238 (2006).

Kriventsov, V.V. y otros cinco autores, *XAFS study of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> system prepared by sol-gel from inorganic precursors*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: 470(1-2), 347–352 (2001).

Kumar, D.A., J.M. Shyla y F.P. Xavier, *Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano composites for solar cell applications*, Applied Nanoscience: 2(4), 429–436 (2012).

- Kusic, H., N. Koprinavac y A.L. Bozic, *Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry: 252, 131–144 (2013).
- Lasek, J., Y.H. Yu y J.C.S. Wu, *Removal of NO<sub>x</sub> by photocatalytic processes*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews: 14, 29–52 (2013).
- Maira, A.J., K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue y C.K. Chan, *Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO<sub>2</sub> catalysts*, Journal of Catalysis: 192(1), 185–196 (2000).
- Marín, J.M., J.A. Navío, L.A. Rios y G. Restrepo, *Soporte de Nuevas Películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis*, Información Tecnológica: 19(6), 9-20 (2008).
- Nguyen, T.V., H.C. Lee, M.A. Khan y O.B. Yang, *Electrodeposition of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite for dye-sensitized solar cell*, Solar Energy: 81(4), 529–534 (2007).
- Nilchi, A., S. Janitabar-Darzi y S. Rasouli-Garmarodi, *Sol-Gel Preparation of Nanoscale TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite for Eliminating of Con Red Azo Dye*, Materials Sciences and Applications: 2(5), 476-480 (2011).
- Pino, L. y M.J. Mosquera, *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading*, Applied Catalysis B: Environmental: 134–135, 205–221 (2013).
- Pino, L., F. Elhaddad, D.S. Facio y M.J. Mosquera, *A novel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material*, Applied Surface Science: 275, 389–396 (2013).
- Poumellec, B., J.F. Marucco y B. Tonzelin, *X-ray-absorption near-edge structure of titanium and vanadium in (Ti,V)O<sub>2</sub> rutile solid solutions*, Physical Review B: 35(5), 2284-2294 (1987).
- Ren, C., W. Qiu y Y. Chen, *Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method*, Separation and Purification Technology: 107, 264–272 (2013).
- Tandom, S.P y J.P. Gupta, *Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique*, Physica Status Solidi: 38(1), 363-367 (1970).
- Töwe, M. y C. benndorf, *Titanium containing DLC coatings from a PACVD process using titanium (IV) isopropylate as a precursor*, Diamond and Related Materials: 9(3), 811-814 (2000).
- Valencia, S.H., J.M. Marín y G.M. Restrepo, *Evolution of natural organic matter by size exclusion chromatography during photocatalytic degradation by solvothermal-synthesized titanium dioxide*, Journal of Hazardous Materials: 213–214, 318–324 (2012).
- Wu, Z.Y., Y.F. Tao, Z. Lin, L. Liu, X.X. Fan y Y. Wang, *Hydrothermal synthesis and morphological evolution of mesoporous titania-silica*, Journal of Physical Chemistry C: 113(47), 20335-20348 (2009).
- Zhang, Z.B., C.C. Wang, R. Zakaria y J.Y. Ying, *Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts*, Journal of Physical Chemistry B: 102(52), 10871-10878 (1998).
- Zhao, Y., L. Xu, Y. Wang, Ch. Gao y D. Liu, *Preparation of Ti-Si mixed oxides by sol-gel one step hydrolysis*, Catalysis today: 93-95, 583 – 588 (2004).
- Zhong, J.B. y otros seis autores, *Improved photocatalytic performance of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared with the assistance of SDBS*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 357, 101-105 (2012).
- Zhu, K.R., M.S. Zhang, J.M. Hong y Z. Yin, *Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal*, Materials Science and Engineering A: 403(1-2), 87–93 (2005).