

Síntesis vía sol-gel y caracterización morfológica y estructural del fotocatalizador TiO_2 modificado con WO_3

N.A. Ramos Delgado¹, M.A. Gracia Pinilla², L. Hinojosa Reyes¹, J.L. Guzmán Mar¹, A. Hernández Ramírez^{1*}.

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental¹, Guerrero y Progreso S/N, Col. Treviño, Monterrey, N.L., México. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas², Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., México.
e-mail: aracely.hernandezrm@uanl.edu.mx

Recibido 24 de Febrero de 2012, aceptado 15 de Marzo de 2012

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis por sol-gel del óxido mixto WO_3/TiO_2 , a partir de los precursores tetrabutil ortotitanato y *p*-tungstato de amonio. Así mismo, para efectos comparativos, se preparó TiO_2 puro mediante el proceso sol-gel. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa y Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (SEM-EDX); adicionalmente se realizó el análisis textural del TiO_2 a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

La caracterización del TiO_2 , sintetizado por sol-gel como referencia, indicó que éste presenta la fase anatasa, con tamaño nanométrico (20nm) y estructura mesoporosa. Respecto al TiO_2 modificado con WO_3 , se encontró que igualmente se forma la fase anatasa y que el borde de absorción de este se desplaza a valores de mayor longitud de onda respecto a los del TiO_2 sol-gel y TiO_2 comercial Degusta P25, lo que indica que puede activarse con luz visible.

Palabras Clave: WO_3/TiO_2 , óxido mixto, sol-gel.

1. Introducción

El TiO_2 ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de fotocatálisis, sin embargo, presenta un valor de banda de energía prohibida ($E_g=3.0\text{-}3.2\text{ eV}$) que corresponde a la región del UV, por lo que disminuye su eficiencia si se irradia con luz visible [1]. En este contexto, la modificación del TiO_2 con WO_3 tiene como principal objetivo lograr una disminución en el valor de la banda de energía prohibida y una efectiva separación de cargas [2]. Además, el WO_3 es hasta 15 veces más ácido que el TiO_2 , lo que le confiere a éste cierta acidez superficial, permitiéndole adsorber mayor cantidad de grupos hidroxilo y grupos de compuestos orgánicos recalcitrantes. El óxido mixto WO_3/TiO_2 ha sido utilizado en la degradación de colorantes como el azul de metileno [1,3-6] y el naranja de metilo [2,7,8], con buenos resultados. Sin embargo, en todos los trabajos reportados a la fecha donde se estudió la eficiencia de este sistema, se utilizaron lámparas como fuente de energía. El presente trabajo es la primera etapa de un proyecto en el cual se pretende degradar plaguicidas organofosforados por fotocatálisis heterogénea utilizando el catalizador mixto en un reactor solar. Así, el objetivo de este estudio es evaluar las características de la modificación del TiO_2 con WO_3 , para su uso posterior como fotocatalizador en reacciones de degradación.

2. Metodología

Para la síntesis del WO_3/TiO_2 se utilizaron como

precursores el tetrabutil ortotitanato $[\text{Ti}(\text{O-Bu})_4]$ o butóxido de titanio y el *p*-tungstato de amonio $[(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$. Estos semiconductores se prepararon al 2% y 5% de WO_3 sobre TiO_2 . Para obtener 5g de WO_3/TiO_2 , se mezclaron 14.3mL de butóxido de titanio y 50mL de 2-butanol, se ajustó a pH 4 con ácido acético glacial y se mantuvo en agitación por 1 h, posteriormente, se adicionó gota a gota una mezcla de 20mL de 2-butanol con 3mL de agua; enseguida se añadió la cantidad adecuada (89mg para el 2% y 222.5mg para el 5%) de *p*-tungstato de amonio disuelto en agua para obtener el porcentaje de modificación establecido. Una vez obtenido el gel, el sistema se dejó envejecer durante 24h, y se secó a 80°C, posteriormente, la muestra se calcinó a 500°C durante 5h. Para efectos comparativos se sintetizó también TiO_2 , de la manera antes descrita, pero sin añadir *p*-tungstato de amonio. Los materiales así obtenidos fueron caracterizadas por DRX en un difractómetro Siemens D500 en un intervalo de 2θ 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05°, por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa en un espectrómetro Thermo Fisher Scientific, Evolution 300 y por SEM-EDX que se llevó a cabo en un microscopio Jeol JSM6510-LV. El análisis textural se realizó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno registrada en un equipo Quantachrome, Autosorb-1, modelo AS-1C2. Se utilizó el método BET para calcular área superficial y BJH para el análisis de la porosidad.

3. Resultados y Discusión Difracción de Rayos X

En la figura 1, se muestran los patrones de difracción de las muestras de WO_3/TiO_2 calcinadas a 500°C . En todos los casos se presentaron las reflexiones características de la fase anatasa del TiO_2 . Las más intensas fueron registradas en: $2\theta = 25.35, 37.95, 48.05, 54.05, 55.10, 62.85$, correspondientes a los planos: 101, 004, 200, 105, 211, 204 respectivamente, de la fase anatasa (JCPDS No. 21-1272). La muestra modificada al 5% presentó algunas señales muy pequeñas correspondientes a las reflexiones más intensas [200, 202] del WO_3 en su fase monoclinica (JCPDS No. 036-0101). Ninguno de los autores ha reportado el WO_3 en fase cristalina a tan bajo porcentaje de modificación en el óxido mixto WO_3/TiO_2 . Sajjad (2009) y Saepurahman (2010) mencionan que el hecho de no encontrar evidencia de WO_3 en los patrones de difracción a bajos porcentajes de modificación (12%) puede sugerir que este se encuentra presente en forma amorfa y muy bien dispersa en la superficie del TiO_2 [4,7]. Sajjad (2011) por su parte, sugiere que a bajos porcentajes de modificación (20%) los iones de tungsteno, pueden ser incorporados en la red del TiO_2 , y reemplazar al Ti en enlaces W-O-Ti, aunque estos autores sugieren la posibilidad de estar en el límite de detección del equipo de análisis de DRX [8]. Sin embargo, por el método sol-gel, aún en bajos porcentajes de modificación se logró evidenciar en este trabajo la presencia de WO_3 cristalino, en fase monoclinica.

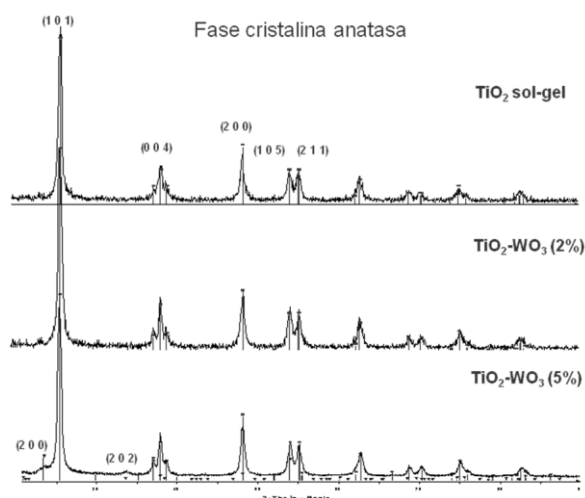


Figura 1. Patrones de DRX del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (2 y 5%) sintetizados por sol-gel.

SEM-EDX

Las micrografías SEM del TiO_2 sintetizado por sol-gel muestran microagregados esféricos formados de nanopartículas con tamaños menores a 20nm (Fig. 2).

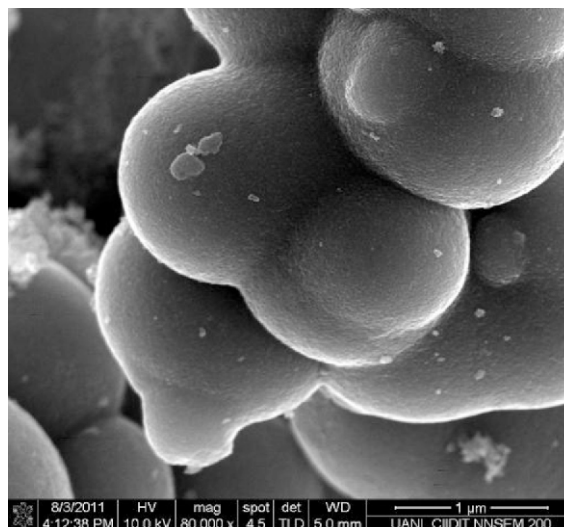


Figura 2. Imagen SEM de TiO_2 sintetizado por sol-gel (Medida de referencia 1 μm).

Por otra parte, las muestras sintetizadas del óxido mixto TiO_2 con WO_3 al 2% y al 5%, presentan también tamaño nanométrico ($< 20\text{nm}$), sin embargo, la morfología se vio afectada, ya que a diferencia del TiO_2 sintetizado por sol-gel, el óxido mixto no presenta la forma de microagregados esféricos, sino en la forma de agregados irregulares (Fig 3 y 4), esto se debe a que la adición del tungstato de amonio en solución acuosa al butóxido de titanio acelera la reacción de hidrólisis provocando la rápida formación del gel y por lo tanto la morfología irregular.

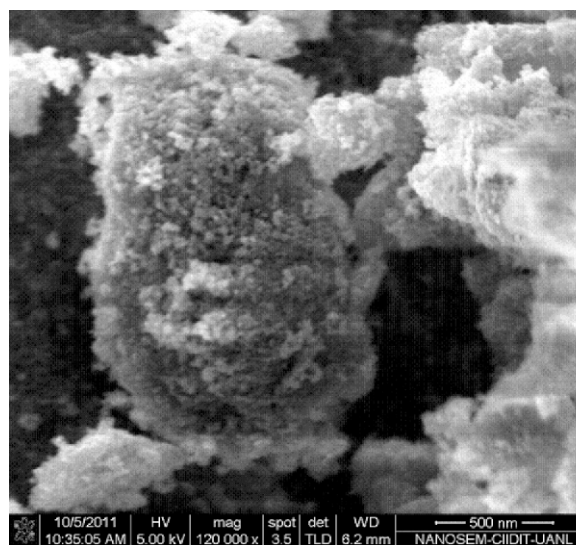


Figura 3. Imagen SEM del WO_3/TiO_2 -2% sintetizado por sol-gel (Medida de referencia 500nm).

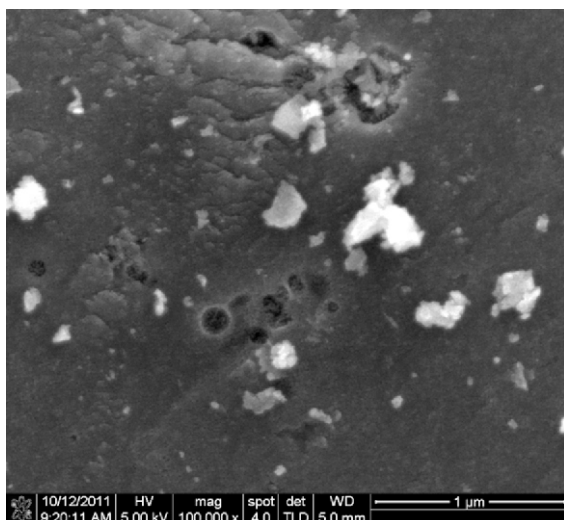


Figura 4. Imagen SEM del WO_3/TiO_2 al 5% sintetizado por sol-gel. (Medida de referencia $1\mu\text{m}$).

La composición química por EDX indica la presencia del tungsteno en el óxido mixto (Fig 5), en un porcentaje del 2.73 en peso para el WO_3/TiO_2 al 2% y del 6.98 para el WO_3/TiO_2 al 5% (Tabla 1). Estos valores son más altos de lo esperado, lo que confirma que la reacción de síntesis fue mucho más rápida en los óxidos mixtos que en el TiO_2 , por lo que cabe la posibilidad de que parte del butóxido de titanio no haya logrado hidrolizarse y el TiO_2 se haya formado en menor proporción de la esperada.

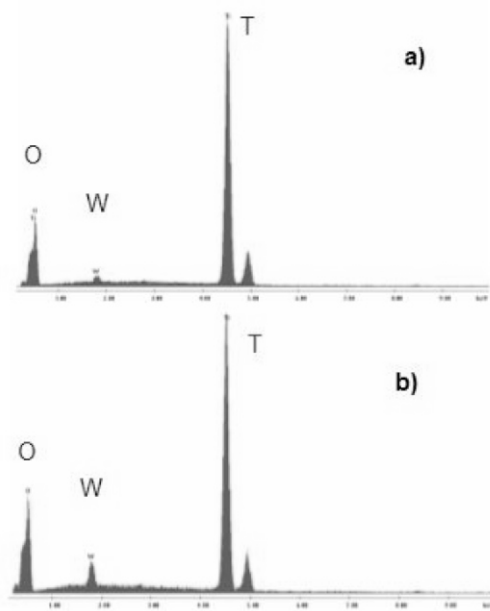


Figura 5. Análisis EDAX del óxido mixto a) WO_3/TiO_2 2% y b) WO_3/TiO_2 al 5% sintetizado por sol-gel.

Tabla 1. Porcentaje en peso de los elementos en los óxidos mixtos a partir del análisis EDX.

| Elemento | WO_3/TiO_2 al 2% | WO_3/TiO_2 al 5% |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| O | 37.37 | 34.92 |
| W | 2.73 | 6.98 |
| Ti | 59.91 | 58.10 |

Análisis Textural

Las propiedades texturales fueron evaluadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, las cuales se muestran en la figura 6, para ambos sólidos sintetizados, con 2% y 5% de WO_3 de modificación. Todos los catalizadores presentan isothermas de tipo V, según la clasificación de la IUPAC, ya que presentan lazo de histéresis y falta del punto de inflexión B al inicio de la isoterma, resultado de la presencia de mesoporos, y de pobres interacciones entre el adsorbente y adsorbato. [11]. El área superficial fue calculada por el método BET obteniendo valores de 52 y $87\text{ m}^2/\text{g}$ para los sólidos modificados al 2 y al 5% respectivamente, lo cual indica que la incorporación del tungsteno aumenta el área superficial del material ya que el TiO_2 sin modificar exhibe un valor de aproximadamente $50\text{ m}^2/\text{g}$. El diámetro promedio de los poros se obtuvo a partir de la curva de desorción y fue calculado por el método BJH, obteniendo valores de 11 y 14 nm para las muestras 2% WO_3/TiO_2 y 5% WO_3/TiO_2 respectivamente.

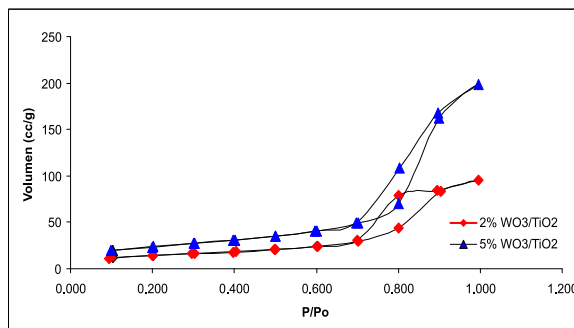


Figura 6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel.

Espectroscopia UV-Vis con Reflectancia Difusa

En la Fig. 7 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de las muestras sintetizadas, comparando con el del TiO_2 comercial Degussa P-25. Es evidente que las curvas de los óxidos mixtos se desplazan hacia la región de la luz visible.

Los valores de la banda de energía prohibida de los catalizadores sintetizados fueron calculados a partir de la ecuación 1. [12]

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m=1$, para una transición directa entre las bandas (banda de valencia y banda de conducción). A partir de los espectros de UV-Vis, la E_g fue calculada por la extrapolación de una línea recta de la pendiente de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando $\alpha=0$, entonces $E_g=h\nu$. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte en unidades de energía en electrón volts (eV). En la Tabla 2, se indican las longitudes de onda (λ) correspondientes al borde de absorción de cada espectro, así como la E_g calculada a partir de éstas para cada uno de los catalizadores. Los óxidos mixtos resultaron con un ancho de banda de energía prohibida menor, lo que corrobora el hecho de que el material sintetizado tiene la capacidad de activarse con menor energía que el TiO₂ Degussa. Por otro lado, se debe notar que el desplazamiento del borde de absorción hacia el visible está en función del porcentaje de modificación, a mayor porcentaje, mayor desplazamiento hacia longitudes de onda de menor energía.

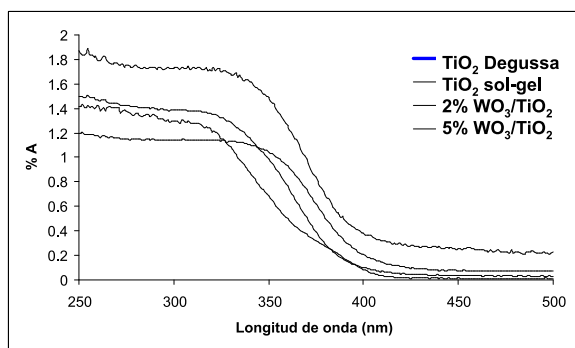


Figura 7. Espectros de absorción UV-Vis de los catalizadores.

Tabla 2. Valores de energía de banda prohibida de los materiales semiconductores.

| | λ (nm) | E_g (eV) |
|--------------------------------------|----------------|------------|
| TiO ₂ Degussa | 386 | 3.21 |
| TiO ₂ sol-gel | 391 | 3.17 |
| 2% WO ₃ /TiO ₂ | 399 | 3.11 |
| 5% WO ₃ /TiO ₂ | 407 | 3.04 |

4. Conclusiones

La síntesis de WO₃/TiO₂ por vía sol-gel en condiciones ácidas (pH 4) es efectiva para obtener un material nanoparticulado (<50nm), en el cual, se favorece la formación de la fase anatasa. La incorporación del WO₃ en el óxido mixto aumenta el área superficial del sólido y disminuye el valor de E_g del semiconductor, lo que indica que éstos catalizadores pueden ser activados con longitud de onda de menor energía que el TiO₂ Degussa, y por

tanto es un material prometedor para ser utilizado en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando luz solar.

5. Referencias

1. Li, X.Z.; Li, F.B.; Yang, C.L.; Ge, W.K. *J Photoch Photobio A*. 2001. 141, 209-217.
2. Sajjad, A.K.L.; Sajjad, S.; Tian, B.Z.; Chen, F.; Zhang, J.L. *J Hazard Mater*. 2010. 177, 781-791.
3. Kwon, T.Y.; Song, K.Y.; Lee, W.I.; Choi, G.J.; Do, R.Y. *J Catal*. 2000. 191, 192-199.
4. Saepurahman; Abdullah, M.A.; Chong, F.K. *J Hazard Mater*. 2010. 176, 451-458.
5. Akurati, K.; Vital, A.; Dellemann, J.P.; Michalow, K.; Graule, T.; Ferri, D.; Baiker, A. *Appl Catal B Environ*. 2008. 79, 53-62.
6. Shinguu, H.; Bhuiyan, M.M.H.; Ikegami, T.; Ebihara, K. *Thin Solid Films*. 2006. 506-507, 111-114.
7. Sajjad, A.K.L.; Sajjad, S.; Tian, B.Z.; Chen, F.; Zhang, J.L. *Appl Catal B Environ*. 2009. 91, 397-405.
8. Sajjad, A.K.L.; Sajjad, S.; Chen, F.; Zhang, J. *Chem Eng J*. 2011. 166, 906-915.
9. Candal, R.; Bilmes, S.; Blesa, M. 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Editado por Miguel Blesa, para la Red CYTED.
10. Chen, X.; Mao, S. *Chem Rev*. 2007. 107, 2891-2959.
11. Lowell, S.; Shieds, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface, area, pore size and density. Springer: The Netherlands. 2006; pp12-13.
12. Pankove JI. Optical Processes in: Semiconductors. Dover Publications, Inc. New York. NY. 1971; pp 34.