

Modificación del catalizador WO_3/TiO_2 con carbono, síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades texturales.

A. Cordero-García, E. Ruiz-Ruiz, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez*.

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, Guerrero y Progreso S/N, Col. Treviño, Monterrey, N.L., México.

*E-mail: aracely.hernandezrm@uanl.edu.mx.

Recibido 26 de febrero 2015, Aceptado 14 de mayo 2015

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron los materiales TiO_2 (T) y WO_3/TiO_2 (TW) por el método sol-gel en condiciones ácidas, incorporando 2 y 14% de carbono en el TW (TWC2 y TWC14). Como precursores de los óxidos se utilizó tetrabutil ortotitanato ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), p-Tungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, y dextrosa monohidratada ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como fuente de carbono. Para evaluar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y texturales, los materiales sintetizados se caracterizaron por DRX, espectroscopia UV-Vis, SEM-EDX y fisisorción de N_2 . El contenido de carbono fue determinado mediante análisis elemental por la técnica de combustión y comparado con la composición química analizada por EDX. Los resultados obtenidos indican que con la adición de 2 y 14% de carbono durante la síntesis, sólo se incorpora 0.1 y 0.18 % de C respectivamente, en la red cristalina del TiO_2 . Esta modificación es suficiente para provocar el corrimiento en el borde de absorción del catalizador logrando disminuir los valores de energía de banda prohibida respecto al TiO_2 y al WO_3/TiO_2 .

Palabras clave: Sol-gel, óxido mixto, fotocatalizador, caracterización.

1. Introducción

El TiO_2 en su fase anatasa es el semiconductor más usado en aplicaciones fotocatalíticas; sin embargo, éste tiene algunas desventajas en este campo, tales como una alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco (h^+/e^-) fotogenerados y una energía de banda ancha relativamente elevada ($E_g \approx 3.2$ eV) lo que significa que solo puede ser activado con radiación de la región del ultravioleta [1].

En este contexto, se han reportado varios métodos para mejorar la activación del TiO_2 con luz visible; entre los cuales se encuentran i) el acoplamiento con otro semiconductor, lo que aumenta la vida media de los pares h^+/e^- y ii) el dopaje con no metales, que ha demostrado aumentar la respuesta espectral del óxido mixto y sus constituyentes por separado en regiones del visible [2,3].

Recientemente se ha confirmado que el WO_3/TiO_2 (2%) presenta una actividad fotocatalítica superior a la del TiO_2 puro cuando es activado con luz solar [4,5], de aquí que, el objetivo del presente trabajo, es modificar las propiedades físicas y ópticas del WO_3/TiO_2 , incorporando carbono durante el proceso de síntesis, esto con el propósito de estudiar el efecto de la adición de diferentes cantidades de carbono en las propiedades fotocatalíticas de este.

2. Parte experimental

2.1 Materiales y preparación de los fotocatalizadores

Para la síntesis de TiO_2 , WO_3/TiO_2 , y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-C}$ (2 o 14 %p) se utilizó butóxido de titanio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), p-

Tungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, dextrosa monohidratada ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 2-butanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$), y ácido acético glacial ($\text{CH}_3\text{-COOH}$). En todas las síntesis se utilizaron productos químicos con pureza de grado reactivo sin purificación adicional. El agua para preparar las soluciones fue desionizada (18M Ω).

2.2 Preparación de los fotocatalizadores

Para obtener los materiales $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-C}$ (2 y 14 %p) se utilizó el método sol-gel en condiciones ácidas. Para esto se realizó la mezcla de 100% del butóxido de titanio con el 64% del 2-butanol calculado en una relación molar de 1:20 para formar la solución A, dejándola en agitación constante durante media hora. Pasado este tiempo se ajustó el pH de la disolución a 3 con la adición de ácido acético glacial y se mantuvo en agitación vigorosa durante 1 hora. Luego, se agregó gota a gota una mezcla de 2-butanol con el 10% del total del agua a utilizar (disolución B), continuando la agitación durante 60 min. Posteriormente, la cantidad necesaria de p-Tungstato de amonio y dextrosa monohidratada para preparar materiales con 2% en peso de WO_3 en TiO_2 y, 2 o 14 % en peso de carbono en WO_3/TiO_2 fueron agregados gota a gota de forma sincronizada a la mezcla de A y B. El gel obtenido se dejó envejeciendo durante 48 horas a temperatura ambiente. Finalizado este lapso de tiempo se efectuó la evaporación de los solventes a 50 °C. El sólido obtenido se lavó con agua caliente a ≈ 70 °C, y fue secado a 80 °C durante 12 horas. El xerogel resultante se trató térmicamente en flujo de nitrógeno con rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar los 450 °C; permaneciendo a esta temperatura durante 3 horas. Para la

síntesis de los materiales de referencia TiO₂ y WO₃/TiO₂ se siguió un procedimiento similar con la diferencia que para el primero (TiO₂) a la mezcla de la solución A + B se le agregó agua sin contenido de W, o C y para el segundo (WO₃/TiO₂) el agua agregada después de la mezcla A+B contiene solo 2% en peso de W.

2.3 Caracterización de fotocatalizadores

La determinación de las fases presentes en los materiales sintetizados se realizó por la técnica de DRX en un difractómetro Bruker Avanced utilizando una fuente de radiación de cobre (Cu-Kα, λ=1.5418), en un rango de 20-90°, con tiempo y tamaño de paso de 12s y 0.03°. El promedio del tamaño de cristalito se calculó con la ecuación de Scherrer (ecuación 1).

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

Donde D es el tamaño promedio del cristal, K es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación, B es la anchura a la altura media del pico de difracción de la fase anatasa (1,0,1) y θ es el ángulo de Bragg correspondiente al pico más intenso.

Los espectros UV-Vis de los diferentes materiales se registraron utilizando un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific-Evolution 300, el cual dispone de una esfera de integración para sólidos. Los espectros fueron registrados en el intervalo de 200 – 700 nm, utilizando un tamaño de paso de 1 nm. El cálculo del ancho de banda prohibida (Eg) se obtuvo mediante la teoría de Kubelka-Munk (ecuación 2), la cual relaciona la radiación reflejada en función de las constantes de absorción (K_{ab}) y dispersión (K_s)

$$F(RL) = \frac{(1-RL)^2}{2RL} = \frac{K_{ab}}{K_s} \quad (2)$$

El área superficial fue determinada por adsorción física de N₂ en un equipo Quantachrome Autosorb-1. El área superficial se calculó con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Adicionalmente, las características morfológicas y composición elemental en la superficie de los materiales fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. El equipo utilizado para estos fines fue un SEM-EDX, Nanosem 200 FEI. Para el análisis del contenido de carbono en el bulk se utilizó un analizador elemental por combustión TC-436 LECO.

3. Resultados y discusión.

3.1 Caracterización

De acuerdo con los patrones de difracción mostrados en la figura 1, en todas las muestras de TiO₂ y WO₃/TiO₂ dopadas con carbono se observan picos de difracción en: 2θ= 25.35°, 37.95°, 48.05°, 54.05°, 55.10° y 62.85°, correspondientes al arreglo cristalino tetragonal asociado con la fase anatasa del TiO₂ según las ficha JCPDS No. 21-1272. No se observaron reflexiones correspondientes

al WO₃ debido a que el 2% se encuentra por debajo del límite de detección de DRX.

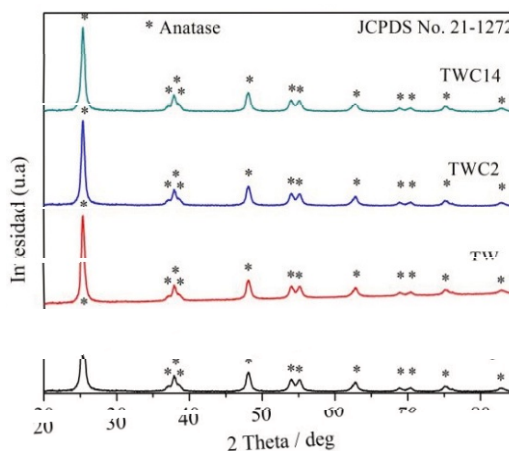


Figura 1. Patrones DRX de los materiales WO₃/TiO₂ con diferente contenido de carbono calcinados a 450 °C.

En los resultados mostrados en la tabla 1 se observa que la presencia de W (2%p) en la estructura de la titania disminuye ligeramente el tamaño de los cristalitos de la fase anatasa. Este efecto podría atribuirse a que la presencia de iones de W durante el proceso de síntesis modifica la carga superficial de las nanopartículas de TiO₂, evitando la interacción entre ellas. Otra posibilidad está asociada directamente con las propiedades químicas del W (radio iónico, electronegatividad, número de coordinación) ya que se ha reportado que los iones de vanadio y niobio provocan un aumento en el tamaño de cristal de la anatasa al incrementar la cantidad de dopante, mientras que el dopaje con molibdeno y wolframio tienen la propiedad de retardar la cristalización y el crecimiento de las nanopartículas de TiO₂, [6,7]. Lo anterior también explica el aumento en el área superficial al incorporar el WO₃ (Tabla 1) debido a la correlación entre el tamaño de partícula y el área superficial. Para los materiales modificados con carbono se observaron áreas superficiales mayores al TiO₂ y similares al WO₃/TiO₂, esto podría ser explicado considerando la baja cantidad efectiva de carbono en la matriz del óxido mixto (Tabla 1) la cual no influye en el tamaño de partícula y por ende en las propiedades texturales de los materiales.

Las isothermas de adsorción-desorción de la figura 2 indican que los materiales presentan isothermas de adsorción tipo V de acuerdo a la clasificación Brunauer Deming, Deming, Teller (BDDT). En dichos gráficos se observa que en la adsorción de N₂ se presentan dos tipos de fenómenos capilares: el primero corresponde a una adsorción multimolecular explicada por la teoría de BET este fenómeno se presenta en el intervalo de 0.01 - 0.70 P/P₀ en la región de la isoterma de adsorción (meseta de la isoterma) en esta región se encuentran los mesoporos (20 Å < x < 500 Å). La segunda etapa observada entre 0.7-1.0 P/P₀ se refiere a la condensación capilar y generalmente se asocia a presiones relativamente altas en la isoterma de

adsorción ($P/P_0 \approx 1$), en esta región se presenta los macroporos ($X > 500 \text{ \AA}$). Por lo anterior se confirma la condición mesoporosa de los materiales y la inexistencia de microporos ($X < 20 \text{ \AA}$) en todos los materiales. También en la figura 2 se observa que en un intervalo relativamente amplio de presiones, la isoterma de adsorción y desorción no coinciden, produciendo con esta diferencia el lazo de histéresis que según la clasificación IUPAC es de tipo H1 asociado con un modelo de poros lisos y cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

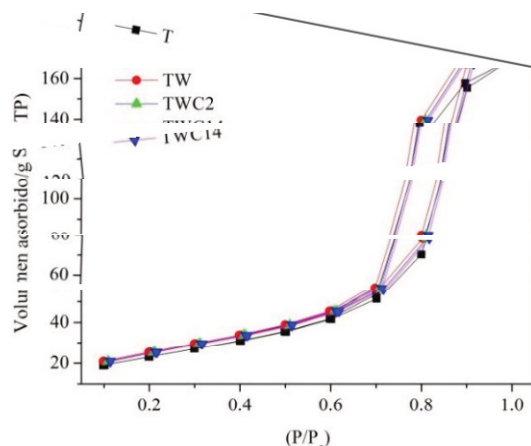


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para T, TW, TWC2 y TWC14.

Tabla 1. Tamaño promedio de cristal, área superficial, ancho de banda prohibida (Eg) y determinación de C mediante análisis elemental por combustión (AEC) y SEM-EDX.

Material	D _{Scherrer} (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	AEC (% C)	SEM-EDX (% wt)	Eg (eV)
T	15.77	85.6	0.04	ND	3.15
TW	14.00	93.1	0.05	2.38	3.10
TWC2	14.02	93.0	0.1	2.20	3.05
TWC14	14.02	93.6	0.18	2.58	2.98

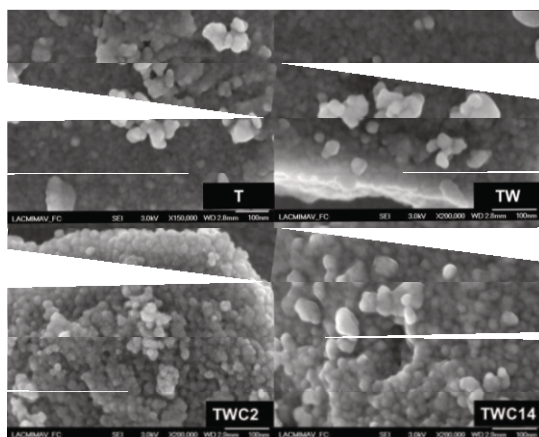


Figura 3. Imágenes SEM del T, TW, TWC2 y TWC14 (x 200 000).

Las micrografías de la figura 3 y los valores de la tabla 1 demuestran que todos los materiales están formados por partículas esféricas con estructura porosa y tamaño nanométrico (3 a 20 nm). Desde el punto de vista de la catálisis el uso de partículas nanométricas es ventajosa; el motivo principal parece ser que a menor tamaño de partícula mayor incremento de la porosidad (mayor superficie específica) y por consiguiente mayor proporción de átomos en posiciones superficiales donde se hallan los sitios activos.

En los análisis EDX de la figura 4 se muestran los elementos presentes en los materiales tales como O, Ti, W, y C para las muestras dopadas con este no metal, además

de la presencia de Al. Los primeros 4 son componentes de los materiales sintetizados mientras que la señal del Al pertenece al contenedor de la muestra usado durante el análisis. Para obtener información semicuantitativa del contenido de W en los materiales sintetizados, se realizaron mediciones en 4 puntos diferentes con el fin de obtener valores representativos, el promedio de estos puntos se muestra en la tabla 1.

Los valores de los porcentajes atómicos obtenidos para W en posiciones geométricas diferentes de la muestra, permiten establecer que la composición W en el material varía de punto a punto; estas variaciones pueden deberse al pequeño volumen que censa el dispositivo del SEM en cada punto de la muestra, a una falta de homogenización durante el proceso o a ambas. Debido a los cuidados tenidos durante la preparación, se considera que el segundo factor en caso de existir tiene una menor incidencia, no obstante el valor promedio es aproximado a la cantidad teórica de W empleada. Acorde con los espectros de absorción UV-Vis de la figura 5 la presencia de W en el TiO₂ (WO₃/TiO₂) provoca el desplazamiento hacia la región visible del espectro del principal borde de absorción del TiO₂. Se ha reportado que el desplazamiento al rojo depende en gran medida del método de preparación, la temperatura de calcinación y la naturaleza de los precursores [8]; puesto que las dos primeras son constantes en todos los casos, este efecto podría explicarse como el resultado de la formación de niveles de energía dentro de la banda prohibida del TiO₂ durante el proceso de calcinación causado por la adición de W, provocando la disminución de la Eg [9].

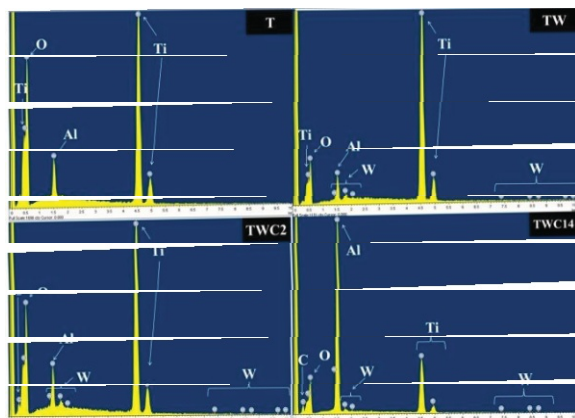


Figura 4. Análisis EDX de T, TW, TWC2 y TWC14 calcinados a 450 °C.

Debido a que el SEM-EDX es una técnica de análisis superficial semicuantitativa que no necesariamente indica la composición del “bulk”, la cuantificación del C en el WO₃/TiO₂ se realizó mediante análisis elemental por combustión. Los resultados de la tabla 1 muestran la presencia de este elemento en concentraciones inferiores a las teóricas. A pesar de esto según los valores de banda prohibida obtenidos para las muestras dopadas con C existe una influencia inversamente proporcional entre la cantidad incorporada de carbono y los valores de la E_g.

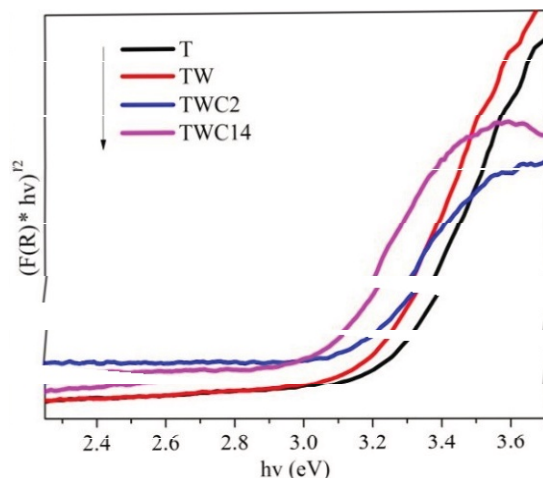


Figura 5. Espectros de absorción Uv-Vis, de los catalizadores sintetizados.

La disminución progresiva en la E_g a medida que aumenta la cantidad de C en el WO₃/TiO₂, podría estar relacionada con la sustitución parcial del oxígeno por átomos de C en la matriz del soporte, lo cual forma un nuevo nivel energético localizado (C2p) por encima de la banda de valencia del TiO₂ (O 2p), facilitando con esto la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [10-14].

4. Conclusiones

Todos los materiales obtenidos tienen un arreglo cristalino asociado a la fase anatasa del TiO₂. La adición de WO₃ disminuye ligeramente la E_g del TiO₂, sin embargo, los catalizadores WO₃/TiO₂ dopados con carbono presentan mayor corrimiento del borde de absorción hacia el visible, logrando una mayor disminución en la E_g. Por lo anterior y los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales, el mayor desplazamiento hacia la región visible es atribuido a la incorporación de carbono presente en el soporte mixto, ya que a mayor contenido de carbono (TWC14) se obtuvieron valores menores de la E_g. Derivado de lo reportado en este trabajo, podría ser viable el uso de estos materiales en procesos fotocatalíticos irradiados con luz solar.

5. Agradecimientos

Loa autores agradecen el apoyo a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y a CONACYT (Proyecto 181057).

6. Referencias

1. Wols, B.A.; and Hofman-Caris, C.H.M. *Water Res.* **2012**, 46(9), 2815-2827.
2. Xiang-Zhong S.; Zhi-Cheng L.; Shan-Mei X.; Jun G. J. *Hazard Mater.* **2009**, 162(2-3), 1193-1198.
3. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga Y. *Science* **2001**, 293(5528), 269-271.
4. Ramos-Delgado, N.A.; Hinojosa-Reyes, L.; Guzmán-Mar, J.L.; Gracia-Pinilla, M.A.; Hernández-Ramírez, A. *Catal. Today* **2013**, 209, 35-40.
5. Ramos-Delgado N.A.; Gracia-Pinilla M.A.; Maya-Treviño L.; Hinojosa-Reyes L.; Guzmán-Mar J.L.; Hernández-Ramírez A. *J. Hazard Mater.* **2013**, 263, 36-44.
6. Kubacka, A.; Colon G.; M. Fernández-García, M. *Catal. Today* **2009**, 143, 286-292.
7. Sajjad A.K.L.; Sajjad, S.; Tian, B.Z.; Chen, F.; Zhang, J.L. *Appl. Catal. B-Environ.* **2009**, 91, 397-405.
8. Bamwenda, G.R.; and Arakawa H.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 210 181-191.
9. He, Y.P.; Wu, Z.Y.; Fu, L.M.; Li, C.R.; Miao, Y.M.; Cao, L.; Fan, H.M.; Zou, B.S. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4039.
10. Emeline, A.V.; Kuznetsov, V.N.; Rybchuk, V.K.; Serpone, N. *Int. J. Photoenergy* **2008**, 258, 1.
11. Spadavecchia, F.; Cappelletti, G.; Ardizzone, S.; Ceotto, M.; Falciola, L. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115.
12. Yu, J.C.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3808-3816.
13. Valentin, C. D.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; *Chem. Mater.* **2005**, 17 6656-6665.
14. Faria, J.L.; Wang, W.; Serp, P.; Figueiredo, J.L. *Carbon Materials in Photocatalysis (Chapter 13)*. En: *Carbon Materials for Catalysis*; Serp, P.; and Figueiredo, J. L.; Editorial: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.