

Fotocatalizadores Pt/S-TiO₂ obtenidos por Fotodeposición de Pt sobre S-TiO₂ Sintetizado a partir de TiOSO₄ a través del Método Integrado Sol-Gel/Solvotermal a bajas Temperaturas

Jorge E. Malo⁽¹⁾, María I. Mejía^(1,2) y Juan M. Marín⁽¹⁾

(1) Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Sede de Investigación Universitaria, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia. (e-mail: georgebad@hotmail.com, mismecor@gmail.com, miguel.marin@udea.edu.co)

(2) Doctorado en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad de Medellín, Carrera 87 No. 30-65, Medellín, Colombia.

Recibido Oct. 16, 2017; Aceptado Dic. 19, 2017; Versión final Feb. 12, 2018, Publicado Ago. 2018

Resumen

Materiales fotoactivos tipo Pt/S-TiO₂ fueron obtenidos por fotodeposición de Pt sobre el fotocatalizador S-TiO₂ sintetizado a partir de oxisulfato de titanio (TiOSO₄) usando el método integrado sol-gel/solvotermal a bajas temperaturas (250 °C). La fotodeposición se realizó variando la concentración de platino en 0.2% y 0.5% en peso empleando dos tiempos de residencia de 60 min y 120 min. Las propiedades de los materiales fueron determinadas a través de análisis de DRX, Raman, XRF, FTIR-ATR, XPS, UV-vis/DRS, SEM, EDX, TEM, área superficial y porosidad. Los materiales obtenidos fueron mesoporosos y cristalizaron en fase anatasa, con incorporaciones de 0.31% en peso de S y 85% del valor nominal de Pt, presentando absorción y fotoactividad tanto en radiación ultravioleta como visible. El material preparado con mayor contenido de Pt y tiempo de fotodeposición, 0.5/120 Pt/S-TiO₂, alcanzó la mayor fotoactividad en UV y visible en la decoloración de naranja de metilo en fase líquida.

Palabras clave: fotocatalizador; TiOSO₄; sol-gel/solvotermal; Pt/S-TiO₂; fotodeposición

Photocatalysts Pt/S-TiO₂ obtained by Photodeposition of Pt on S-TiO₂ Synthesized from TiOSO₄ through the Integrated Method Sol-Gel/Solvothermal at low Temperatures

Abstract

Photoactive materials Pt/S-TiO₂ were obtained by photodeposition of Pt on S-TiO₂ photocatalyst synthesized from titanium oxysulfate (TiOSO₄) using the integrated method sol-gel/solvothermal at low temperatures (250°C). The photodeposition was performed changing platinum concentration by 0.2% and 0.5% w/w and using two residence times of 60 min and 120 min. The properties of materials were determined by analysis of DRX, Raman, XRF, FTIR-ATR, XPS, UV-vis/DRS, SEM, EDX, TEM, surface area and porosity. The obtained materials were mesoporous and crystallized as anatase phase, incorporating 0.31% of S (by weight) and 85% of the nominal Pt value, showing absorption and photoactivity in both ultraviolet and visible radiation. The material prepared with higher Pt content and longer photodeposition time, 0.5/120 Pt/S-TiO₂, reached the highest UV and visible photoactivities in the degradation of methyl orange in the liquid phase.

Keywords: photocatalysts; TiOSO₄; sol-gel/solvothermal; Pt/S-TiO₂; photodeposition

INTRODUCCIÓN

El semiconductor dióxido de titanio (TiO₂) se incluye entre los fotocatalizadores con mayor aplicación en la degradación de compuestos orgánicos, incluso hasta la mineralización. Este semiconductor presenta ventajas como baja o nula toxicidad, alta estabilidad, bajo costo y activación con radiación UV (Nakata y Fujishima, 2012), sin embargo esta última propiedad también se constituye en una limitación, ya que la radiación visible presenta mayor magnitud en la superficie terrestre. Otra de las principales limitaciones en el uso de este material es la recombinación de los pares electrón-hueco, especies generadas en la banda de conducción y valencia del semiconductor, respectivamente, como consecuencia de la activación del fotocatalizador y que implica el regreso a su estado basal (Jaramillo y Taborda, 2006). Para mejorar el desempeño del TiO₂, superando estas limitaciones, se estudian diversas estrategias entre las que se incluyen nuevos métodos de síntesis o modificación de rutas para la obtención de materiales con propiedades mejoradas, así como el dopaje del fotocatalizador básico o modificación de su superficie con especies aniónicas (no metales) y/o catiónicas (metales) para viabilizar la formación de pares electrón-hueco con menores requerimientos energéticos, posibilitando aplicaciones solares o para retrasar el fenómeno de la recombinación a través de mecanismos de captura o barrera de electrones (Bohórquez et al., 2016; Jaiswal et al., 2015; López-Zamora et al., 2014). En esta última estrategia se enmarca la modificación del fotocatalizador básico con metales, los cuales conducen a la generación de la barrera de Schottky, que contribuye de manera efectiva a la separación de cargas en el fotocatalizador activado (Singhal y Kumar, 2017).

Fotocatalizadores de TiO₂ sulfatado se han obtenido empleando diferentes métodos de síntesis a partir de diferentes precursores de titanio y azufre (Colón et al., 2006) con el propósito de mejorar propiedades del fotocatalizador, generando materiales con absorción de radiación visible, menores valores de banda prohibida (Han et al., 2011), y en algunos casos fotoactividad bajo luz visible (Nishikiori et al., 2013). Entre los precursores empleados se destaca el TiOSO₄ que permite la obtención de TiO₂ sulfatado teniendo un mismo precursor para el TiO₂ y el sulfato, lo cual reduce los requerimientos en materiales y tiempo de síntesis. Los fotocatalizadores obtenidos empleando el TiOSO₄ han presentado propiedades similares a las mencionadas anteriormente (Yang et al., 2016). Entre los métodos de síntesis aplicados se destacan el método hidrotermal (Ngamta et al., 2013), la ruta "composito modelo" (Tian et al., 2008) y los tratamientos térmicos (Xing et al., 2016), todos ellos con largos tiempos de proceso y/o requerimiento de altas temperaturas. La integración de los métodos sol-gel y solvotermal permite la obtención de TiO₂ (Vargas et al., 2012) o TiO₂ sulfatado (Mosquera-Pretelt et al., 2018) altamente cristalinos empleando tiempos más cortos de proceso y con menores requerimientos energéticos, generando una ruta más sencilla y práctica para la obtención de estos materiales.

La deposición de platino sobre TiO₂ sulfatado se ha reportado empleando ácido hexacloroplatínico a través del método de fotodeposición sobre materiales de TiO₂ que fueron sintetizados por hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio y sulfatados mediante la impregnación con ácido sulfúrico, con posterior calcinación a temperaturas de 650 °C (Murcia et al., 2012; Murcia et al., 2013; Vaiano et al., 2016) y 700 °C (Hidalgo et al., 2007). Los materiales obtenidos presentaron fase anatasa con incorporación de platino menor al valor nominal teórico para los materiales obtenidos a 650 °C y cercano a este valor para los materiales calcinados a 700 °C. Los materiales mostraron alta dispersión de platino sobre la superficie del TiO₂, que fue atribuido a la sulfatación previa del fotocatalizador. La sulfatación previa también indujo al incremento en la fotoactividad del material básico, sin embargo los materiales obtenidos a 650 °C solo presentaron contenidos de entre 0.08% y 0.12% mientras que el material obtenido a 700 °C no presentó sulfato cuantificable, debido a que el sulfato fue eliminado durante la calcinación. Los materiales presentaron absorción en el rango visible, la cual se incrementó con el aumento del contenido de platino y con el tiempo de fotodeposición.

Este trabajo presenta la producción de catalizadores fotoactivos tipo Pt/S-TiO₂ obtenidos a partir de la deposición de platino sobre dióxido de titanio sulfatado (S-TiO₂) a través del método de fotodeposición, variando la concentración de platino en 0.2% y 0.5% en peso y empleando dos tiempos de residencia de 60 min y 120 min. La síntesis del dióxido de titanio sulfatado se realizó a partir del precursor TiOSO₄ empleando el método integrado sol-gel/solvotermal a bajas temperaturas (250 °C), éste método tiene como ventaja una baja demanda energética. El uso de estos métodos y del TiOSO₄ se estudió con el propósito de determinar su influencia en las propiedades y en la actividad fotocatalítica de los materiales Pt/S-TiO₂, especialmente el efecto de las propiedades del material base S-TiO₂ y su influencia en la deposición del platino. Las propiedades de los materiales fueron determinadas a partir de análisis de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), termogravimetría (TGA), espectroscopia de absorción UV-visible con reflectancia difusa (UV-vis/DRS), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), porosidad y área superficial BET. La fotoactividad de los materiales fue evaluada en la decoloración de naranja de metilo en fase líquida.

MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo de los materiales incluyó la síntesis del material base S-TiO₂ y su modificación a través de la fotodeposición de platino.

Síntesis del material base S-TiO₂

El material base S-TiO₂ fue obtenido empleando 8.0 mL del precursor oxisulfato de titanio (TiOSO₄, 15 % wt, Adrich) y 4.29 mL de agua Mili-Q, los cuales se adicionaron en cuatro partes iguales cada 30 minutos a 27.5 mL de metanol (CH₃OH, 99.9 %, Merck) dispuestos en un recipiente de teflón de 100 mL. El proceso se realizó durante 2 horas, bajo agitación constante y temperatura ambiente. El gel obtenido se dispuso en reactores de acero-teflón y fue sometido a tratamiento solvotermal durante 2 horas a 250 °C. El material obtenido fue lavado con membranas esterilizadas de PTFE de 0.45 µm de poro de Emflon PTF045LH0P Pall Corporation, utilizando 1 L de agua destilada y secado durante una hora a 100 °C.

Fotodeposición de Pt sobre el fotocatalizador S-TiO₂

El fotocatalizador base S-TiO₂ fue modificado con Pt a través del método de fotodeposición para lo cual se usó ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, 99.9%, Aldrich) como precursor del platino. La solución para la fotodeposición se preparó empleando una solución acuosa de 2-propanol (C₃H₈O, 99%, Merck) a una concentración de 0.3 mol/L, a la cual se le adicionó 0.2% y 0.5% en peso de platino. Luego, 5 g/L del fotocatalizador base S-TiO₂ fue adicionado a esta solución y se expuso a radicación lumínica bajo una lámpara de 300 W *Osram Ultra-Vitalux*, por 60 y 120 minutos (Tabla 1). Durante el proceso de fotodeposición se aplicó un burbujeo constante de N₂ como gas de purga que proporciona una atmósfera inerte evitando la re-oxidación (Murcia et al., 2012). La radiación promedio aplicada fue de 60 W/m². Posteriormente, la solución fue lavada con abundante agua destilada y secada a 120°C durante 10 horas.

Tabla 1: Condiciones experimentales (porcentaje en peso de platino, % Pt, y tiempo de fotodeposición) para la fotodeposición de Pt en el material base S-TiO₂

<i>Material platinizado</i>	<i>% Pt (p/p)</i>	<i>Tiempo de fotodeposición (min)</i>
0.2/60 Pt/S-TiO ₂	0.2	60
0.2/120 Pt/S-TiO ₂	0.2	120
0.5/60 Pt/S-TiO ₂	0.5	60
0.5/120 Pt/S-TiO ₂	0.5	120

Caracterización de materiales

Las propiedades de los materiales fueron determinadas a partir de análisis de difracción de rayos X (DRX) realizados en un Equipo XPert PANalytical Empyrean Series II con Detector PIXcel 3D usando radiación CuKα (0.1541874 nm). Los análisis Raman fueron obtenidos en un equipo Horiba Jobin Ivon, modelo Labram HR 800 Microraman. Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se realizaron en un espectrofotómetro Panalytical Axios secuencial con fuente de rodio. Para los análisis de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se usó un espectrómetro IR-Prestige-21/8400S equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada, donde los espectros fueron obtenidos en el rango 4500-500 cm⁻¹. Los análisis termogravimétricos (TGA) se midieron en un analizador TA instruments, modelo Hi-Res TGA 2950. La caracterización por UV-visible con reflectancia difusa (UV-vis/ DRS) se realizó en un espectrofotómetro UV-visible marca Thermo Evolution 600 acoplado a una esfera integradora usando spectralon de Labsphere como referencia. Las micrografías de microscopia electrónica de barrido (SEM) y el análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) se hicieron en un microscopio JEOL JSM 6490LV. La microscopia electrónica de transmisión (TEM) fue realizada en un microscopio TECNAI G2 F20 usando un detector FP 5360/22 HAADF 120/200 kV. Los análisis de porosidad, adsorción-desorción y área superficial BET, fueron determinados usando fisisorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2020 PLUS. Los análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) fueron realizados en un equipo SPECS con analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD, utilizando una fuente de rayos-X Al Kα monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W.

Evaluación fotocatalítica

Los materiales obtenidos fueron evaluados fotocatalíticamente en la decoloración de naranja de metilo (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, 99%, Carlo Erba), empleando una carga de fotocatalizador de 0.5 g/L y como fuente de radiación UV se empleó una lámpara de luz negra de 26 W *Nippon 3U*, con un máximo de emisión a 350 nm

y una intensidad lumínica promedio de 80 W/m². Para la evaluación fotocatalítica bajo radiación visible se cambió la lámpara por una lámpara de luz día de 20 W *ElectroX PAR 38-E27* con una intensidad lumínica promedio de 50 W/m² y se instaló un filtro de poliéster sobre el reactor para eliminar la componente de radiación UV. La solución modelo de naranja de metilo se preparó a una concentración de 20 ppm para la evaluación bajo radiación UV y 10 ppm para la evaluación bajo radiación visible, ya que se realizó bajo menor intensidad de radiación y para minimizar la competencia por absorción de la radiación visible entre el colorante y el fotocatalizador. Los experimentos se realizaron bajo agitación continua y a temperatura ambiente en reactores de borosilicato cilíndricos, abiertos en la parte superior. Las lámparas fueron localizadas en la parte superior del reactor dentro de una campana cóncava de aluminio para irradiar la solución con intensidad homogénea. La decoloración del naranja de metilo se monitoreó durante cuatro horas, luego de una hora de adsorción previa para asegurar el equilibrio de adsorción del colorante sobre el fotocatalizador. Para el seguimiento de la decoloración, se tomaron muestras cada 30 minutos, las cuales fueron evaluadas a través de análisis de espectroscopia UV-visible en el espectrofotómetro Thermo Evolution 600 con lectura en longitud de onda de 465 nm (Zhang et al., 2010).

RESULTADOS

Los materiales desarrollados fueron sintetizados por duplicado para estandarizar las condiciones del material obtenido, su reproducibilidad y fiabilidad, lo cual fue determinado a través de los análisis de caracterización.

Análisis DRX y Raman

Los difractogramas del material base S-TiO₂ y los modificados Pt/S-TiO₂ presentaron una estructura correspondiente a óxido de titanio con presencia de picos asociados a los planos de reflexión reportados para la fase cristalina anatasa, los cuales se presentan resueltos y bien definidos en ancho e intensidad para todos los materiales sintetizados. En la Fig. 1 se observan picos a 25.28°, 36.98°, 37.80°, 38.53°, 48.05°, 53.89°, 55.06°, 62.69° y 68.20°, correspondientes a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) y (116) (Thamaphat et al., 2008), los cuales presentan las mismas proporciones en intensidad y ancho, indicando que los materiales presentan cristalinidad similar y en consecuencia que la modificación con platino no incurrió en un cambio en la estructura cristalina del óxido base.

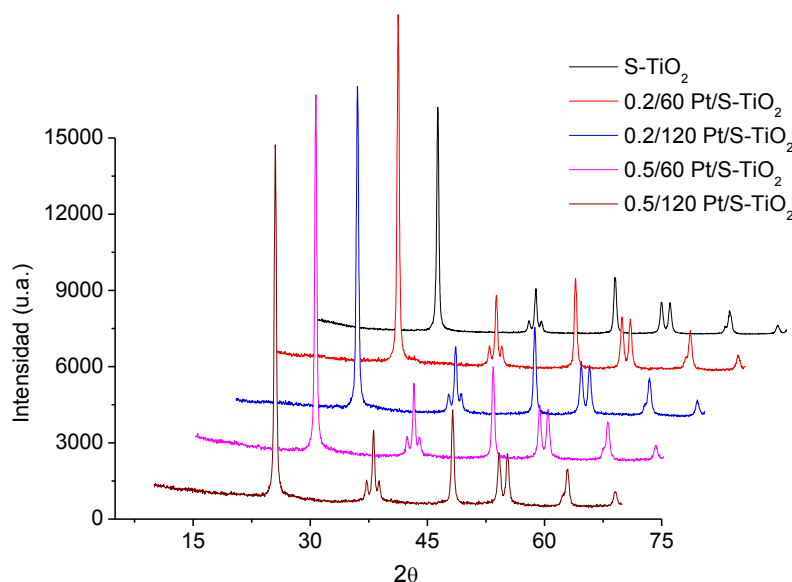


Fig. 1: Difractogramas de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂

Los análisis Raman permitieron corroborar la cristalinidad de las muestras, determinando que solo se presenta la fase anatasa al observarse en la Fig. 2 los modos Raman en 144 cm⁻¹ (Eg), 197 cm⁻¹ (Eg), 399 cm⁻¹ (B1g), 513 cm⁻¹ (A1g), 519 cm⁻¹ (B1g), y 639 cm⁻¹ (Eg) (Choi et al., 2005). En la Fig. 2 no se observan modos asociados a la fase brookita y al rutilo (Balaganapathi et al., 2017). El principal modo Eg Raman, observado en 144 cm⁻¹, presenta pequeñas disminuciones en intensidad en los materiales modificados con el incremento nominal de Pt, sin embargo la localización del pico así como el ancho obtenido a la altura media permanece casi invariable con respecto al determinado para el material base S-TiO₂ (13.57 cm⁻¹), indicando que la microestructura de los materiales no presenta modificaciones. Se ha reportado que la disminución de la

intensidad de los picos Raman con el aumento del Pt presente en los materiales de TiO₂ se debe a una electro-interacción fuerte entre el TiO₂ y el Pt depositado (Abdennouri et al, 2015).

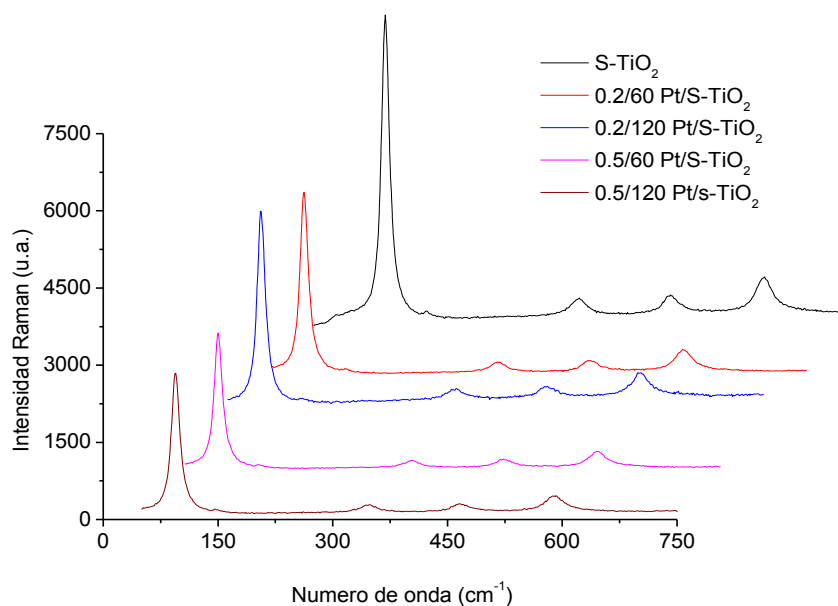


Fig. 2: Espectros Raman de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂

Los tamaños promedio de los cristales fueron calculados empleando la ecuación de Scherrer (Ec 1) en el plano de reflexión más significativo de la fase cristalina anatasa (plano (101), $2\theta = 25.281^\circ$), $K = 0.9$ y β es el ancho verdadero del pico a su altura media (FWHM). Estos tamaños de cristal (D) son reportados en la Tabla 2. El tamaño del cristal no sufrió variaciones por las modificaciones realizadas al material base S-TiO₂. Los tamaños de cristal de los materiales obtenidos en este trabajo, empleando el método integrado, fueron mayores que los tamaños de cristal reportados en la literatura para materiales Pt/S-TiO₂ obtenidos usando el método sol-gel (Murcia et al., 2012) y para materiales Pt-TiO₂ obtenidos a través de otros métodos como el hidrotérmal y la precipitación sonoquímica (Zunic et al., 2014), todos con calcinación a 400 °C. Este resultado se atribuye a que el método empleado genera altos estados energéticos que conducen a la obtención de anatasa con alto grado de cristalinidad sin requerimientos de etapas de calcinación.

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

Tabla 2: Tamaño de cristal (D), área superficial (S_{BET}), banda prohibida (BG), %S y %Pt

Material	D (nm)	S_{BET} (m ² /g)	BG	%S (p/p) XRF	%Pt (p/p) XRF
S-TiO ₂	40.56	41.45	3.13	0.31	----
0.2/60 Pt/S-TiO ₂	39.72	41.75	2.90	0.23	0.17
0.2/120 Pt/S-TiO ₂	39.74	41.89	3.04	0.26	0.17
0.5/60 Pt/S-TiO ₂	39.86	42.88	3.02	0.23	0.36
0.5/120 Pt/S-TiO ₂	39.73	43.13	2.99	0.21	0.42

Análisis de área superficial y porosidad

El material base S-TiO₂ presentó mesoporosidad y un área superficial BET de 41.45 m²/g, volumen de poro de 0.1589 cm³/g y tamaño de poro promedio de 22.16 nm, propiedades que no presentaron variación significativa por la inclusión del Pt. La Fig. 3 muestra la isoterma de adsorción-desorción del material base S-TiO₂, la cual es similar en los materiales modificados. Se observa una isoterma tipo IV que representa materiales mesoporosos y presenta un ciclo de histéresis que sugiere la conformación de poros a partir de agregados de partículas con una distribución estrecha, con posibles formas de hendidura y relativa uniformidad (Thommes et al., 2015), distribución que se observa en el recuadro de la Fig. 3 donde se tiene una distribución homogénea de mesoporos entre 2 y 28 nm. Las áreas superficiales de los materiales Pt/S-TiO₂ son levemente menores a las áreas superficiales de materiales obtenidos por otros métodos y que incluyen procesos de calcinación (Murcia et al., 2012), este resultado es atribuido al grado de cristalinidad y al tamaño de partícula alcanzado en los materiales obtenidos en este trabajo, como consecuencia del método empleado.

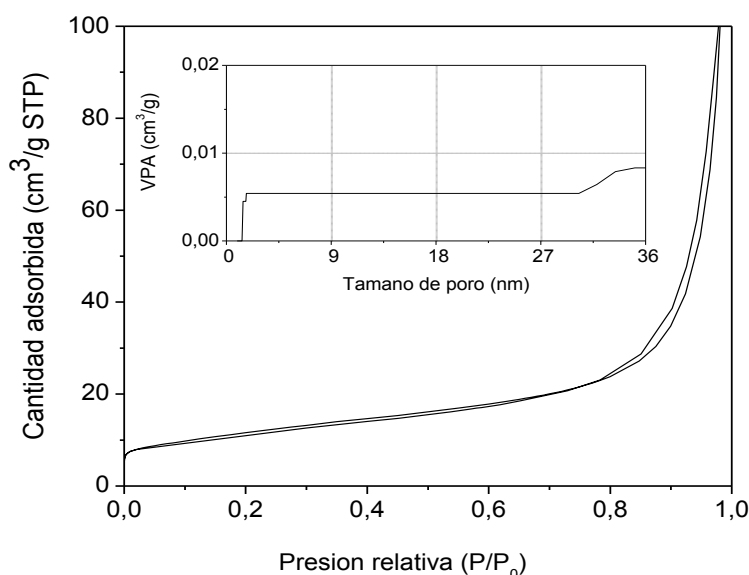


Fig. 3: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del material base S-TiO₂ y VPA: volumen de poro acumulativo (recuadro)

Análisis XRF

Los análisis de XRF reportados en la Tabla 2 indican la presencia de azufre en el óxido base S-TiO₂ como consecuencia del precursor de TiO₂ (TiOSO₄) y del método integrado de síntesis empleado. El porcentaje en masa de azufre decrece levemente en los materiales modificados debido a la incorporación del platino y a posibles desprendimientos de la superficie durante el proceso de fotodeposición. El porcentaje de azufre en los materiales modificados es similar para todas las muestras con contenidos entre 0.21% y 0.26%. Los materiales modificados con menor porcentaje de platino (0.2%), presentaron una fijación de platino del 85%, incorporándose el mismo contenido de platino para ambos tiempos de proceso (60 min y 120 min), esto muestra que el proceso de menor tiempo (60 min) fue energéticamente más eficiente. Los materiales con porcentaje nominal de Pt de 0.5% requirieron mayor tiempo para su fijación, posiblemente debido al mayor contenido de platino en la solución y en consecuencia una movilidad más limitada y una mayor saturación de la superficie; para estos materiales la mayor cantidad de platino incorporado se presentó en el tiempo de 120 min. Los resultados obtenidos para cada material muestran que un mayor tiempo de proceso de fotodeposición no garantiza una mayor fijación y que la eficiencia de este proceso es resultado tanto del tiempo de deposición como de la concentración del Pt en la solución. Los porcentajes de platino en los materiales Pt/S-TiO₂ obtenidos alcanzaron incorporaciones cercanas o superiores al 80% incluso para tiempos de fotodeposición de 60 minutos lo cual es atribuido a una mayor presencia de S en los materiales obtenidos en este trabajo (entre 0.21% y 0.31%). Se ha reportado incorporaciones de platino del 60% al 70% con respecto al nominal en materiales con contenidos del 0.12% de azufre para los mismos tiempos de fotodeposición (Murcia et al, 2013; Vaiano et al., 2016).

Los resultados están de acuerdo con el trabajo de Hidalgo y col. (2007) quienes reportaron que la presencia de azufre contribuye a una mayor dispersión del platino en la superficie del TiO₂ y en nuestro caso en su incorporación al material base. La incorporación de platino lograda sobre el material base (S-TiO₂) puede considerarse alta al superar el 85% del valor nominal y puede ser relevante debido a que los materiales Pt/S-TiO₂ son obtenidos en tiempos de proceso cortos, 7.0 h, y a través de métodos de bajo consumo energético. Estas características se atribuyen a tres razones principales, la primera se atribuye a que el TiO₂ y el S tienen un mismo precursor (TiOSO₄) que permite la obtención del material base (S-TiO₂) en un proceso de síntesis con menores etapas y la incorporación de contenidos de azufre que posibilitan una mayor deposición de platino. La segunda se debe a que el método integrado de síntesis sol-gel/solvotermal a bajas temperaturas permite la obtención de TiO₂ anatasa con alto grado de cristalinidad, en 5.0 h y sin requerimiento de procesos de calcinación. Finalmente, la etapa de fotodeposición que se desarrolla en el proceso tiene bajas demandas energéticas y tiempos cortos de operación.

Análisis FTIR-ATR y XPS

Los espectros FTIR-ATR presentaron las mismas bandas para todas las muestras sintetizadas (Fig. 4). Se observa la banda característica de enlaces Ti-O-Ti entre 800-500 cm⁻¹ y las bandas a 1125 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹ asociadas a la presencia de grupos sulfato/sulfito que se atribuyen a la vibración de S-O (Nishikiori et al., 2013), lo cual corrobora los resultados reportados por el análisis XRF. Adicionalmente se observa agua

absorbida, a través de la banda en 1640 cm⁻¹ que se atribuye a la vibración de flexión de las moléculas de agua, y grupos OH en la superficie de los materiales dado que se reporta una banda entre 3600 y 3000 cm⁻¹ que caracteriza estas especies.

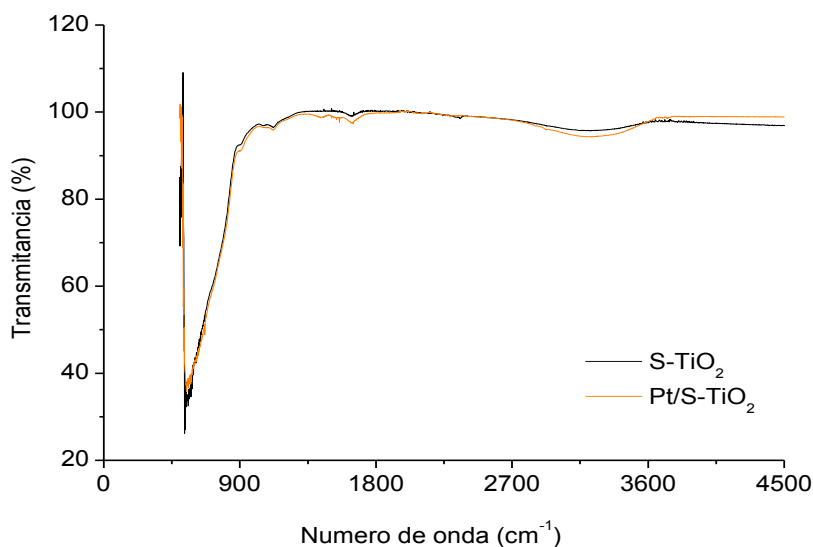


Fig. 4: Espectros FTIR-ATR de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂

Los análisis XPS mostrados en la Fig. 5 corresponden al material S-TiO₂ y 0.5/120 Pt/S-TiO₂, el cual presentó la mayor incorporación de platino. En la Fig. 5a se muestran las energías de enlace del Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} a 459.22 eV y 464.95 eV, respectivamente, las cuales presentan corrimientos con respecto a las energías de enlace del TiO₂ (Galeano et al., 2013) y se ha reportado que pueden ser debidas a un incremento de la polaridad del Ti debido a una fuerte interacción con el anión sulfato (Raj et al., 2010). Se observa también la presencia del azufre que presenta el pico S 2P entre 168 eV y 171 eV (Fig. 5b), el cual se ha asociado a enlaces S-O del sulfato e indica los estados de oxidación del azufre (S⁺⁶/S⁺⁴) (Raj et al., 2010).

Este resultado corrobora los análisis FTIR-ATR en los cuales se indica la presencia de enlaces S-O asociados a la presencia de sulfatos en las muestras obtenidas. La Fig. 5c muestra la región Pt 4f del análisis XPS y en ella se pueden observar varios picos superpuestos los cuales corresponden a los dobletes Pt 4F_{7/2} y Pt 4F_{5/2}, cuya posición permite determinar el estado de oxidación del Pt en la superficie de los materiales. El doblete más definido en 71.05 eV y 74.67 eV, corresponde al Pt metálico, el cual se ha reportado (Zunic et al., 2014) como el estado que genera mayor beneficio para la actividad fotocatalítica de los materiales que son platinizados. El otro doblete se observa en 73.8 eV y 76.27 eV que pueden ser asociados a Pt²⁺ (Hu et al., 2015), este resultado permite inferir que no se presentó una completa reducción del metal. En la Fig. 5d y la Fig. 5e se muestran los espectros O 1S de los materiales 0.5/120 Pt/S-TiO₂ y S-TiO₂, en los cuales se observan un pico principal en 530.3 eV asociado a los oxígenos de la estructura del TiO₂ y un hombro en 532.7 eV, el cual es asociado a los grupos OH que se encuentran en la superficie de los materiales y se presentan con mayor resolución e intensidad, incluso definiéndose como un pico, en el material platinizado, corroborando los resultados reportados en la literatura (Murcia et al., 2013; Zunic et al., 2014) donde reportan una mayor hidroxilación de la superficie en los materiales que han sido fotodepositados con platino.

Análisis UV-vis/DRS

Los materiales platinizados tienen propiedades ópticas similares al material base en la región UV, principalmente en el rango 200-380 nm. En la región de radiación visible (440-800 nm) se aprecian diferencias mayores en el comportamiento óptico (Fig. 6), donde los materiales con mayor cantidad de Pt incorporado presentaron mayor absorción. También se evidenció que los materiales con menor porcentaje de platino (0.2/60 Pt/S-TiO₂ y 0.2/120 Pt/S-TiO₂) tienen mayor absorción en el visible que el material base S-TiO₂. La absorción en el visible de materiales con presencia de azufre ha sido reportada en varios estudios (Yang et al., 2016) y este comportamiento se presenta en el material base S-TiO₂ ya que se observa absorción a longitudes de onda mayores a 400 nm, lo cual no se presenta en el TiO₂ sin presencia de modificantes. Los materiales Pt/S-TiO₂ presentaron un aumento significativo en la absorción de radiación visible con el aumento de la cantidad de Pt incorporado, lo cual se obtuvo con el mayor contenido de Pt nominal y el mayor tiempo de fotodeposición, lo que llevó a un aumento en la actividad fotocatalítica como se presenta en la sección de evaluación fotocatalítica.

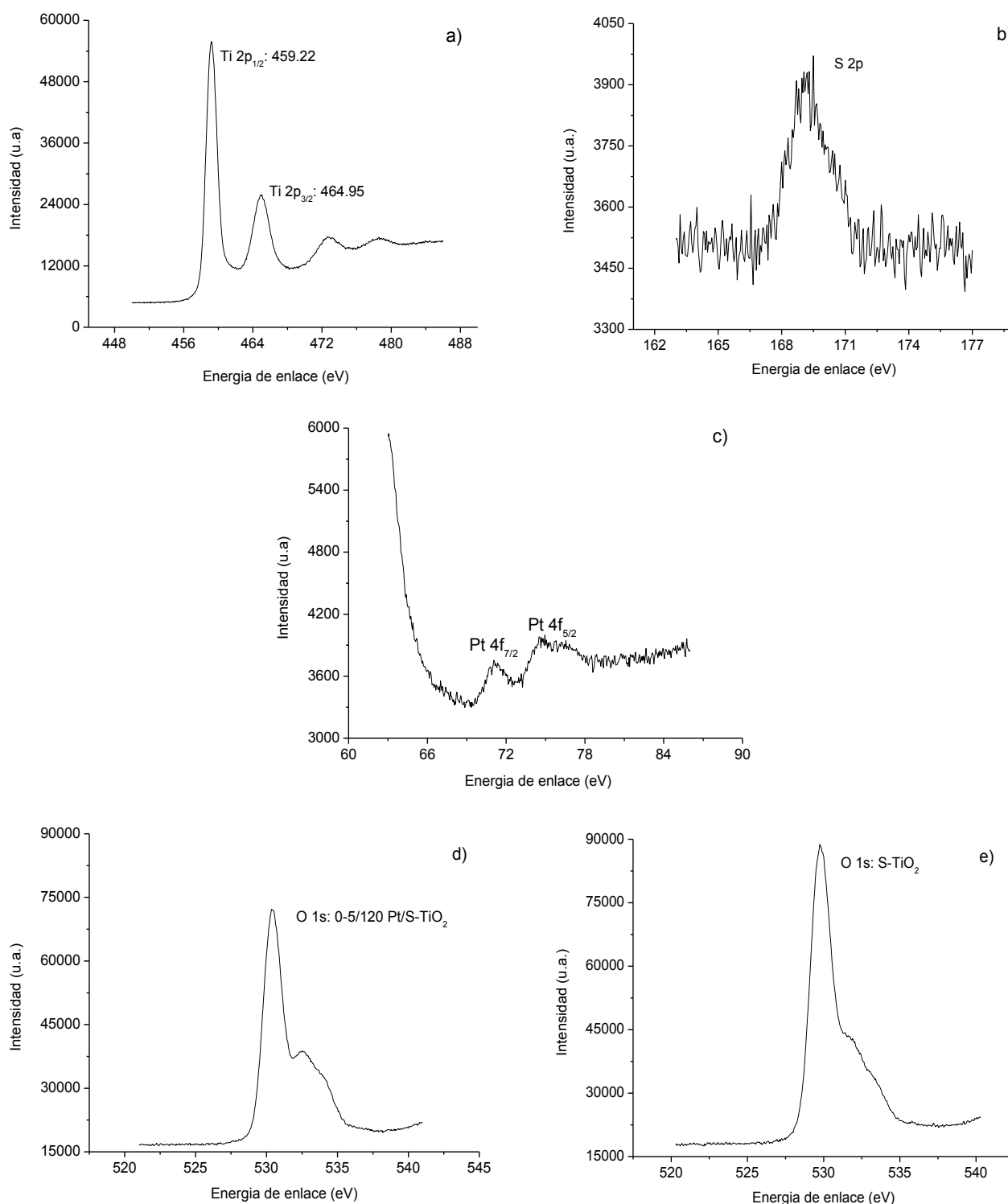


Fig. 5: Espectros XPS de a) Ti 2P, b) S 2P, c) Pt 4F y d) O 1S del material 0.5/120 Pt/S-TiO₂, y e) O 1S del material base S-TiO₂.

La determinación del ancho de banda prohibida (BG) se realizó aplicando el modelo de Kubelka-Munk. En los materiales platinizados se presenta una disminución cercana al 10% del ancho de banda (BG) respecto al material base S-TiO₂, el cual obtuvo un valor de 3.13 eV (Tabla 2), valor que indica una reducción con respecto al valor reportado para la anatasa, 3.2 eV, que es atribuido a la presencia de azufre. Estos resultados confirman nuevamente una posible contribución sinérgica debido a la presencia de S y Pt en el TiO₂ que además de posibilitar una mayor incorporación de Pt por la presencia de azufre y de generar una mayor absorción en el espectro visible, conducen a la reducción de la energía de la banda prohibida. Resultados similares en reducción de la energía de la banda prohibida han sido obtenidos en otros trabajos y reportados de manera independiente para la incorporación de S (Xing et al., 2016) y para la incorporación de Pt

(Guayaquil-Sosa et al., 2017). En los estudios donde se han desarrollado materiales con la presencia de S y Pt en un mismo material también se ha obtenido una reducción de la energía de la banda prohibida, principalmente por la incorporación de Pt (Murcia et al., 2013; Vainao et al., 2016).

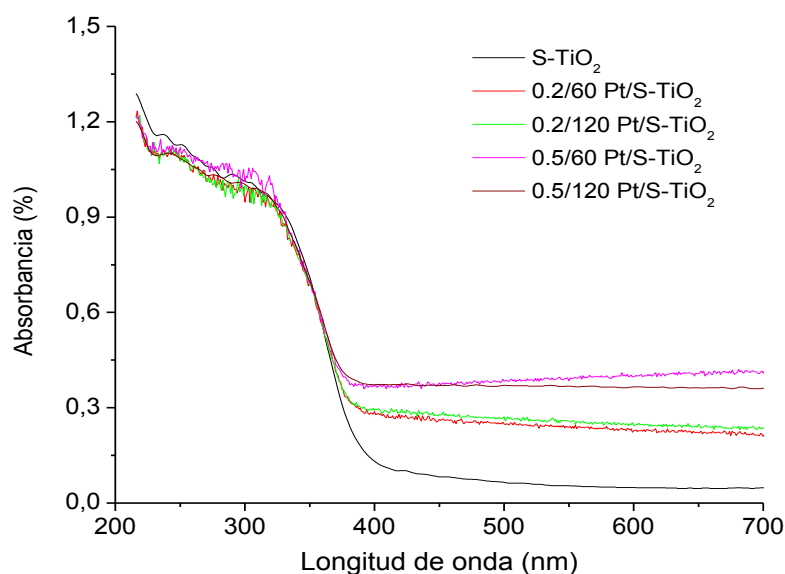


Fig. 6: Espectros UV-vis/DRS de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂

Análisis SEM, EDX y TEM

El material base S-TiO₂ se presenta como aglomerados grandes de partículas con superficie rugosa y con tamaños entre 0.3 μm y 0.7 μm (Fig. 7a). Los materiales modificados no presentan diferencias apreciables con respecto al material S-TiO₂ (Fig. 7b). El proceso de fotodeposición no generó efectos sobre la morfología de la superficie del óxido, lo cual unido al análisis de área BET indica que no se presentaron procesos de sinterización o procesos erosivos. El análisis EDX (Fig. 8) muestra la presencia de los elementos S y Pt en el área seleccionada para el material 0.5/120 Pt/S-TiO₂, siendo análogo para los demás materiales fotodepositados.

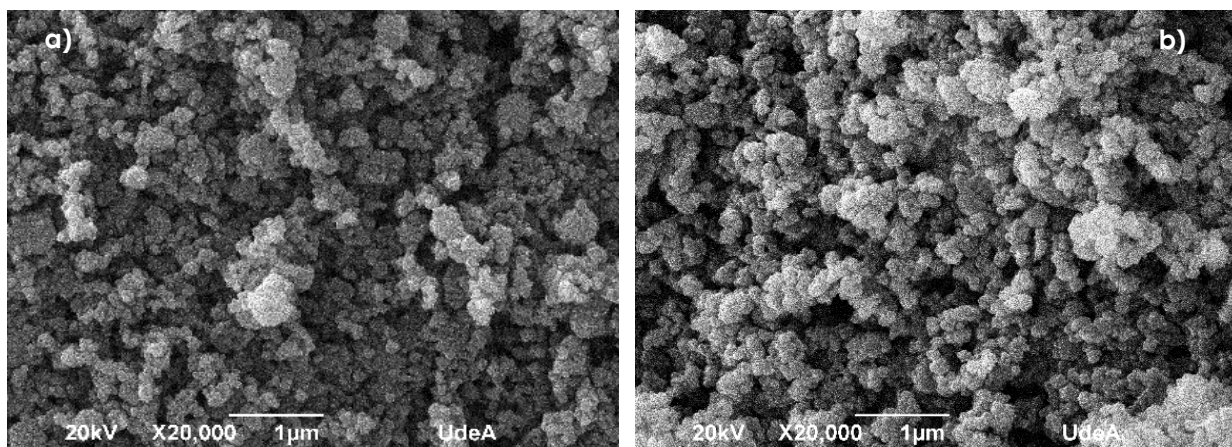


Fig. 7: Micrografías SEM del a) material base S-TiO₂ y b) material fotodepositado 0.5/120 Pt/S-TiO₂

La micrografía TEM de la Fig. 9a permite observar un aglomerado de nanopartículas del material base S-TiO₂, donde se presentan partículas muy uniformes en forma tetragonal. En la Fig. 9b se observa una micrografía HRTEM en la cual se pueden apreciar los planos de reflexión orientados, estos planos son característicos de redes de materiales cristalinos y representan la fase anatasa cristalina ($d = 0.35$ nm, plano (101)) (Ngamta et al., 2013; Xing et al., 2016).

En las micrografías TEM del material 0.5/120 Pt/S-TiO₂ se aprecia el contraste entre las nanopartículas de TiO₂ y las nanopartículas de menor dimensión del platino depositado, las cuales tienen tamaños entre 4 y 6 nm, y se encuentran altamente dispersas sobre la superficie de las partículas de TiO₂ (Fig. 10). Este análisis permitió comprobar que no se presenta lixiviación del platino, ya que para la realización de esta técnica se llevó a cabo una sonicación del material en solvente de alta pureza (etanol), además del lavado previo con abundante agua que se realizó al momento de la fotodeposición.

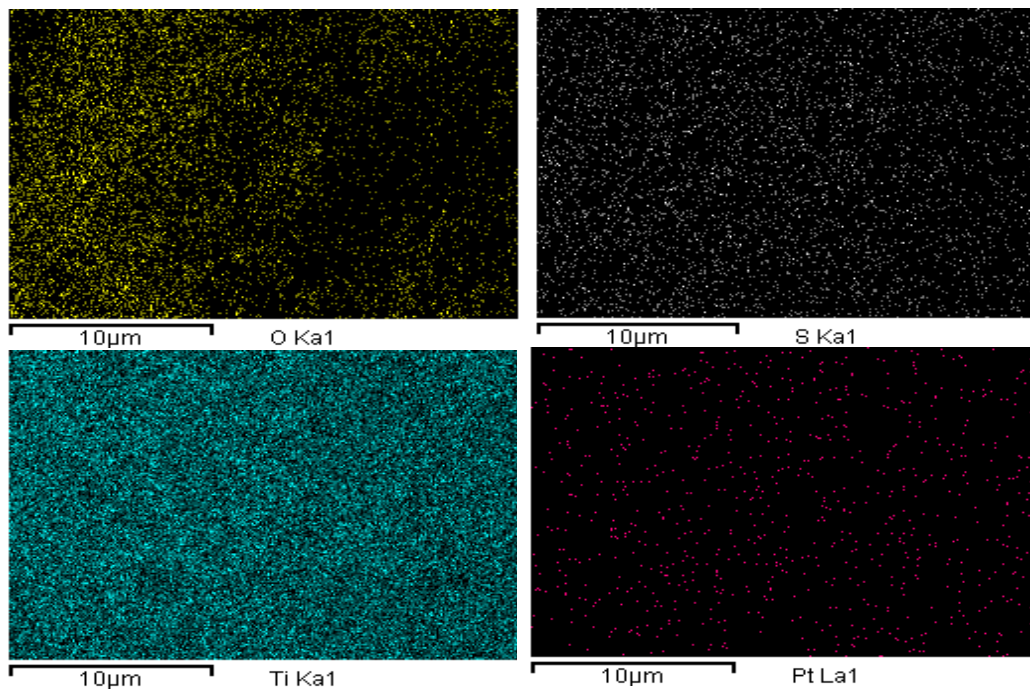


Fig. 8: Análisis EDX del material 0.5/120 Pt-S-TiO₂. Mapa composicional con la distribución del O, S, Ti y Pt.

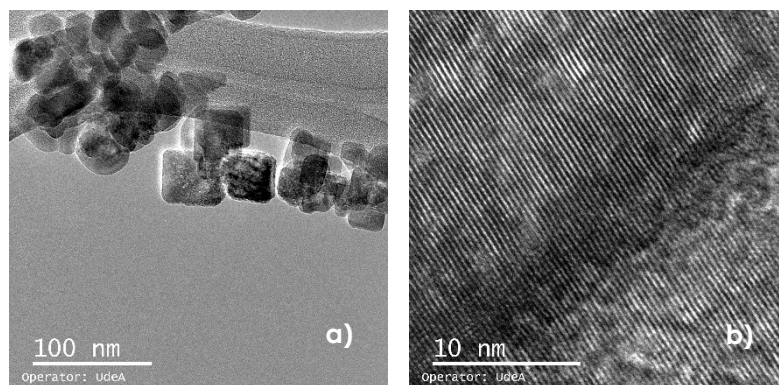


Fig. 9: Micrografías TEM (a) y HRTEM (b) del material base S-TiO₂

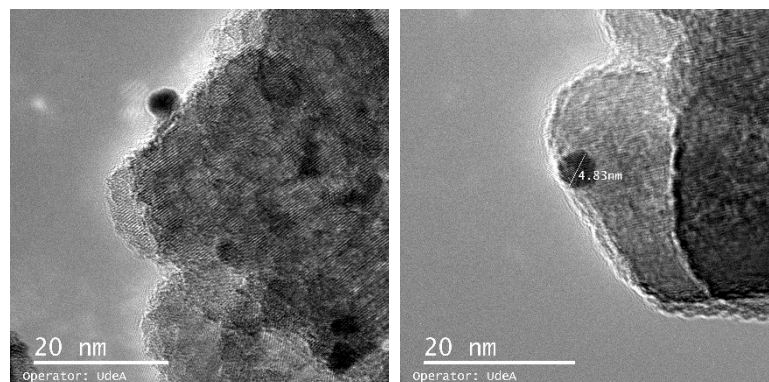


Fig. 10: Micrografías TEM del material 0.5/120 Pt/S-TiO₂

Evaluación Fotocatalítica

Los experimentos de fotólisis mostraron que se presentó una degradación del colorante del 3% empleando radiación UV y del 5% bajo radiación visible (Fig. 11), esto se debe al efecto fotosensible de las moléculas de colorante. No se presentó adsorción en oscuridad del naranja de metilo sobre los materiales preparados. La evaluación fotocatalítica del material base (Fig. 11) y de los materiales fotodepositados bajo radiación UV condujo a degradaciones de naranja de metilo mayores al 60% (Fig. 12). El material base S-TiO₂ logró una decoloración

del 69% mientras que los materiales preparados con el menor porcentaje de Pt nominal (0.2%) presentaron una leve disminución debida posiblemente a la pérdida de contenido de azufre durante la fotodeposición del Pt (Tabla 2). Los materiales preparados con 0.5% de Pt nominal incrementaron la decoloración del naranja de metilo entre 10 y 25%, siendo más alta con el material 0.5/120 Pt/S-TiO₂. Estos resultados muestran que se requirió una cantidad mayor al 0.17% de Pt para generar un cambio en la actividad del material base y que esta actividad se incrementó con la cantidad de Pt fotodepositado. Este incremento en la actividad puede deberse al efecto de barrera de Schottky (Singhal y Kumar, 2017) y en consecuencia a un retardo en la recombinación de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados ya que la energía de la banda prohibida en todos los materiales fue similar.

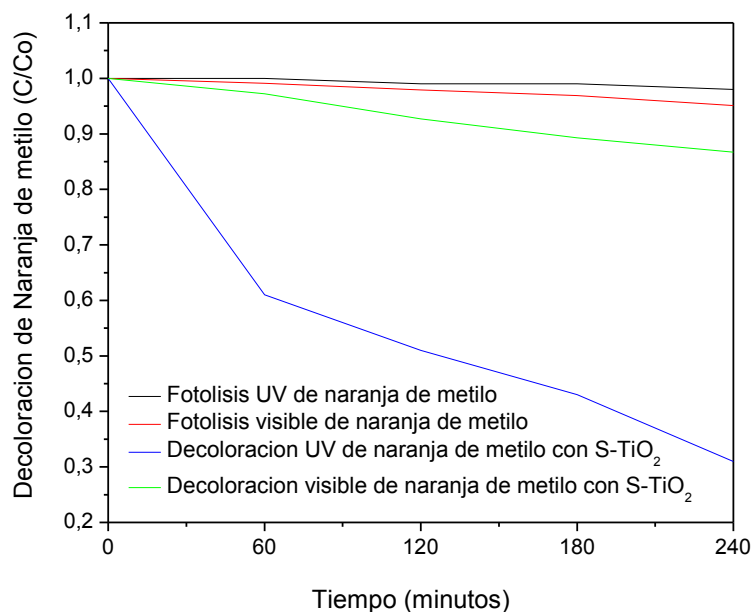


Fig. 11: Actividad fotocatalítica de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂ en la decoloración de naranja de metilo bajo radiación UV y visible

La evaluación fotocatalítica bajo radiación visible (Fig. 11 y Fig. 13) mostró que todos los materiales de S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂ lograron degradar el naranja de metilo, siendo el material 0.5/120 Pt/S-TiO₂ el que presentó la mayor actividad fotocatalítica, logrando una decoloración del naranja de metilo del 25.63%, duplicando la decoloración alcanzada con el material base del 13%.

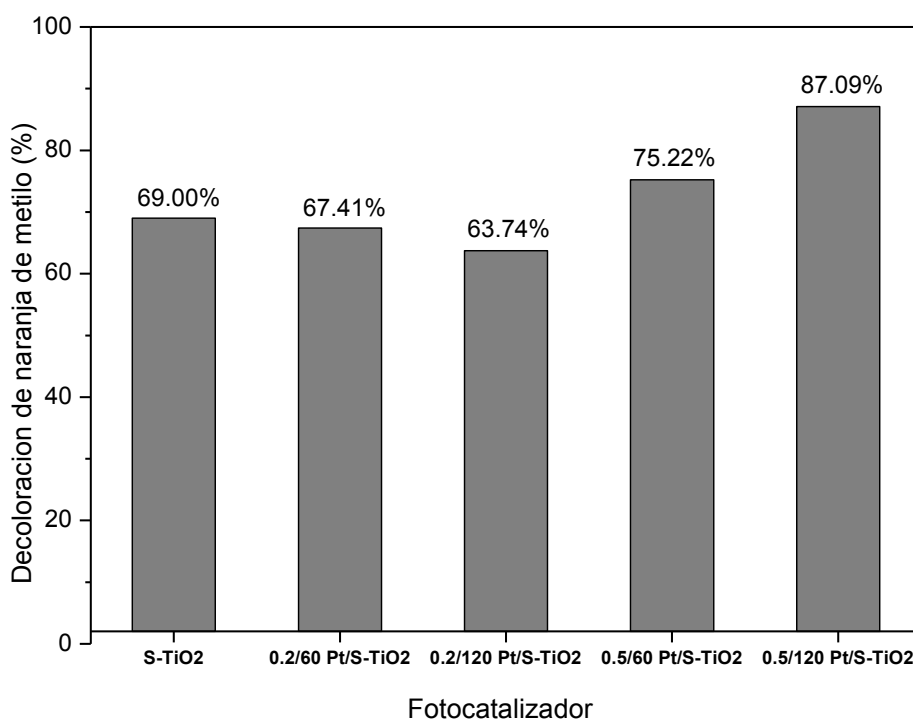


Fig. 12: Actividad fotocatalítica de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂ en la decoloración de naranja de metilo bajo radiación UV.

Un análisis de los resultados muestra que todos los materiales fotodepositados presentaron mayor actividad con respecto al material base y que esta actividad se incrementó tanto con el contenido de Pt nominal como con el tiempo de fotodeposición. Este comportamiento está unido finalmente a la cantidad de platino fotodepositado ya que todos los materiales modificados presentaron la misma cantidad de azufre incorporado y la misma distribución homogénea de platino sobre la superficie, así como valores similares de energía de la banda prohibida. La presencia de platino posiblemente permite disminuir los procesos de recombinación de los pares e-/h+ generados mediante el potencial de Schottky asociado a la interacción interfacial metal-óxido y posibilitar así una mayor actividad bajo radiación UV y/o visible (Singhal y Kumar, 2017).

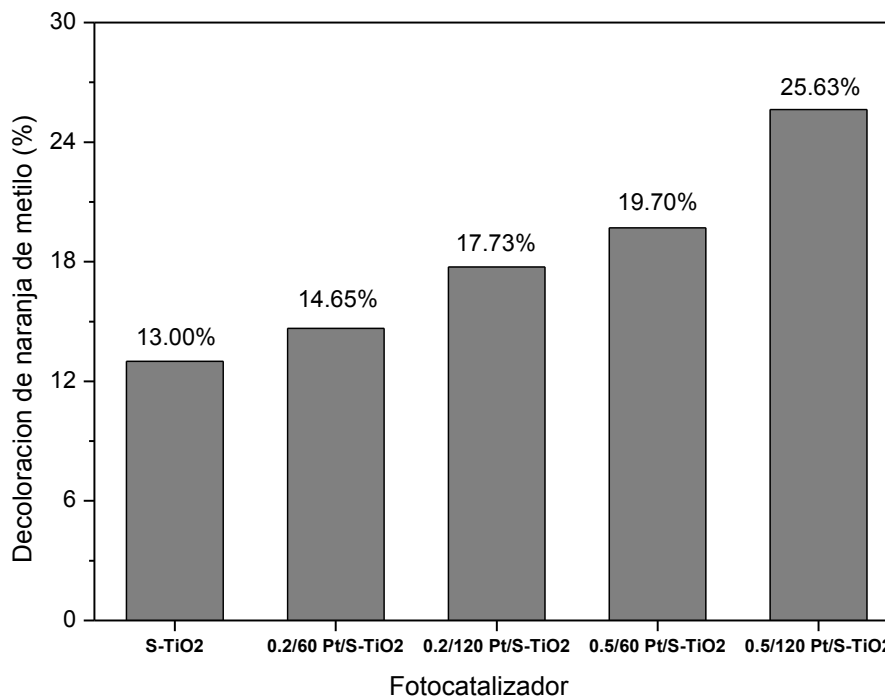


Fig. 13: Actividad fotocatalítica de los materiales S-TiO₂ y Pt/S-TiO₂ en la decoloración de naranja de metilo bajo radiación visible.

CONCLUSIONES

La fotodeposición de Pt sobre el fotocatalizador base S-TiO₂, obtenido a partir del precursor TiOSO₄, condujo a la obtención de materiales Pt/S-TiO₂ fotoactivos incluso bajo radiación visible. La obtención de estos materiales a través de los precursores y procedimientos empleados se constituye en un proceso eficaz ya que la síntesis del material base a través del método integrado sol-gel/solvotermal requirió poco tiempo y consumo de energía, y además permitió la incorporación de un alto contenido de azufre que facilitó la incorporación de mayores porcentajes de platino. El método de fotodeposición empleado al igual que el proceso de síntesis requirió tiempos cortos y bajos requerimientos energéticos contribuyendo de esta manera a la obtención de los materiales mediante un proceso sencillo, ágil y eficaz. La incorporación de platino en bajos porcentajes potenció eficazmente la actividad fotocatalítica del S-TiO₂ bajo radiación UV y visible, logrando reducciones de naranja de metilo mayores al 80% bajo radiación UV y del 25% empleando radiación visible al usar como catalizador el material 0.5/120 Pt/S-TiO₂, el cual se constituye en el material más fotoactivo de los sintetizados en este trabajo debido a sus propiedades, principalmente a la mayor incorporación de platino y su posible efecto en la banda prohibida y la reducción del fenómeno de recombinación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo a través del proyecto PRG14-1-03.

REFERENCIAS

- Abdenouri, M., A. Elhalil y otros doce autores, *Photocatalytic Degradation of 2,4-D and 2,4-DP Herbicides on Pt/TiO₂ Nanoparticles*, Journal of Saudi Chemical Society, 19, 485–493 (2015)
- Balaganapathi, T., B. Kaniathan, S. Vinoth, T. Arun y P. Thilakan, *Controlled Synthesis of Brookite and combined Brookite with Rutile Phases of Titanium di-oxide and its Characterization Studies*, Ceram. Int., 43, 2438–2440 (2017)
- Bohórquez, A.J., H.P. Quiroz y A. Dussan, *Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO₂ Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV*, Inf. Tecnol., 27(6), 185-192 (2016)

- Choi H.Ch., Y.M. Jung y S.B. Kim, *Size Effects in the Raman Spectra of TiO₂ Nanoparticles*, Vib. Spectrosc., 37, 33–38 (2005)
- Colón, G., M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello y J.A. Navío, *Structural and Surface Approach to the Enhanced Photocatalytic Activity of Sulfated TiO₂ Photocatalyst*, Appl. Catal., B., 63, 45–59 (2006)
- Galeano, L., J.A. Navío, G.M. Restrepo y J.M. Marín, *Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis*, Inf. Tecnol., 24(5), 81-92 (2013)
- Guayaquil-Sosa, J.F., B. Serrano-Rosales, P.J. Valadés-Pelayo y H. de Lasa, *Photocatalytic Hydrogen Production using Mesoporous TiO₂ Doped with Pt*, Appl. Catal., B, 211, 337–348 (2017)
- Han, C., M. Pelaez, V. Likodimos, A. Kontos, P. Falaras, K. O'Shea y D.D. Dionysiou, *Innovative Visible Light-activated Sulfur Doped TiO₂ Films for Water Treatment*, Appl. Catal., B., 107, 77–87 (2011)
- Hidalgo, M.C., M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío y G. Colón, *Hydrothermal Preparation of Highly Photoactive TiO₂ Nanoparticles*, Catal. Today, 129, 50–58 (2007)
- Hu, Y., X. Song, Sh. Jiang y Ch. Wei, *Enhanced Photocatalytic Activity of Pt-doped TiO₂ for NO_x Oxidation both under UV and Visible Light Irradiation: A Synergistic effect of Lattice Pt⁴⁺ and Surface PtO*, Chem. Eng. J., 274, 102–112 (2015)
- Jaiswal, R., J. Bharambe, N. Patel, A. Dashora, D.C. Kothari y A. Miotello, *Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ Photocatalyst with Enhanced Optical Absorption and Catalytic Activity*, Appl. Catal., B., 168-169, 333–341 (2015)
- Jaramillo, P.A. y G. Taborda, *La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales para una buena Remoción de Contaminantes*, Revista Universidad de Caldas, Ene-Dic, 71-88 (2006)
- López-Zamora, S.M., E. GilPavas, M.A. Gómez-García y I. Dobrosz-Gómez, *Foto-Degradación de Fenol sobre Catalizadores de TiO₂ y Mo/TiO₂. La Metodología de Superficie de Respuesta como Herramienta de Optimización*, Inf. Tecnol., 25(5), 3-12 (2014)
- Mosquera-Pretelt, J., M.I. Mejía y J.M. Marín, *Synthesis and Characterization of Photoactive S-TiO₂ from TiOSO₄ precursor using an Integrated Sol-Gel and Solvothermal Method at low Temperatures*, doi: 10.26802/jaots.2017.0008, J. of Adv. Oxid. Technol., 21(1) (2018)
- Murcia, J.J., J.A. Navío y M.C. Hidalgo, *Insights towards the Influence of Pt Features on the Photocatalytic Activity Improvement of TiO₂ by Platinisation*, Appl. Catal., B, 126, 76–85 (2012)
- Murcia, J.J., M.C. Hidalgo, J.A. Navío, J. Araña y J.M. Doña-Rodríguez, *In situ FT-IR Study of the Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Ethanol over Sulfated and Metallized TiO₂*, Appl. Catal., B, 142– 143, 205– 213 (2013)
- Nakata, K. y A. Fujishima, *TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications*, J. Photochem. Photobiol., C, 13, 169-189 (2012)
- Ngamta, S., N. Boonprakob, N. Wetchakun, K. Ounnunkad, S. Phanichphant y B. Inceesungvorn, *A facile Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂ from TiOSO₄ aqueous Solution*, Mater. Lett., 105, 76–79 (2013)
- Nishikiori, H., M. Hayashibe y T. Fujii, *Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol-Gel Method*, Catalysts, 3, 363–377 (2013)
- Raj, K.A.J., R. Shanmugam, R. Mahalakshmi y B. Viswanathan, *Photocatalytic Oxidation of Diethyl Sulfide Vapor over TiO₂-Based Composite Photocatalysts*, Indian J. Chem., 49A, 9-17 (2010)
- Singhal, N. y U. Kumar, *Noble Metal modified TiO₂: Selective Photoreduction of CO₂ to Hydrocarbons*, Molecular Catalysis, 439, 91–99 (2017)
- Thamaphat, K., P. Limsuwan y B. Ngotawornchai, *Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM*, Kasetsart J. (Nat. Sci.), 42, 357-361 (2008)
- Thommes, M., K. Kaneko y otros cinco autores, *Physisorption of Gases, with special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem., 87(9-10), 1051-1069 (2015)
- Tian, C., Z. Zhang, J. Hou y N. Luo, *Surfactant/co-polymer Template Hydrothermal Synthesis of Thermally Stable, Mesoporous TiO₂ from TiOSO₄*, Mater. Lett., 62, 77-80 (2008)
- Vaiano, V., G. Iervolino y otros seis autores, *Photocatalytic Removal of Patent Blue V Dye on Au-TiO₂ and Pt-TiO₂ Catalysts*, Appl. Catal., B, 188, 134–146 (2016)
- Vargas, X., E. Tauchert, J.M. Marín, G. Restrepo, R. Dillert y D. Bahnemann, *Fe-doped Titanium Dioxide Synthesized: Photocatalytic Activity and Mineralization Study for Azo Dye*, J. Photochem. Photobiol., A, 243, 17–22 (2012)
- Xing, Z., Z. Li, X. Wu, G. Wang y W. Zhou, *In-situ S-doped Porous Anatase TiO₂ Nanopillars for high-efficient Visible-light Photocatalytic Hydrogen Evolution*, Int. J. Hydrogen Energy, 41, 1535-1541 (2016)
- Yang, G., H. Ding, D. Chen, W. Ao, J. Wang y X. Hou, *A Simple Route to Synthesize Mesoporous Titania from TiOSO₄: Influence of the Synthesis Conditions on the Structural, Pigments and Photocatalytic Properties*, Appl. Surf. Sci., 376, 227-235 (2016)
- Zhang, Y.X., B. Gao, G. Li Puma, A.K. Ray y H.Ch. Zeng, *Self-Assembled Au/TiO₂/CNTs Ternary Nanocomposites for Photocatalytic Applications*, Science of Advanced Materials, 2, 503-513 (2010)
- Zunic, V., M. Vukomanovic, S. Škapin, D. Suvorov y J. Kovac, *Photocatalytic Properties of TiO₂ and TiO₂/Pt: A Sol-precipitation, Sonochemical and Hydrothermal Approach*, Ultrason. Sonochem., 21, 367–375 (2014).

