

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE SÍLICE-TITANIA PREPARADOS POR MÉTODO SOL-GEL Y TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

ELIZABETH PABÓN GELVES\*  
SANDRA MILENA BORJA ORDÓÑEZ\*\*  
JAVIER ORDÓÑEZ LOZA\*\*\*  
ALEJANDRO RAMÍREZ VÉLEZ\*\*\*\*

## RESUMEN

Se prepararon óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de diferente composición por el método sol-gel combinado con tratamiento hidrotérmico (TH), utilizando como precursores tetraetilortosilicato y tetraisopropóxido de titanio como fuente de silicio y titanio respectivamente. Los híbridos obtenidos usando el tensoactivo no iónico Triton X100, fueron sometidos a TH por 48 horas a 120 °C, a lavado, secado a 70 °C/24 h y calcinación a 550 °C/2 h (rampa de 1°C/min.). Los óxidos mixtos que se caracterizaron por fisiorción de nitrógeno, SEM, TEM, FTIR, DRX y TGA, presentan área específica alta, en el intervalo de 190-805 m<sup>2</sup>/g y diámetro promedio de poro de 4,0-6,5 nm además muestran la presencia de la fase anatasa deseable en reacciones fotocatalíticas.

PALABRAS CLAVES:  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ; sol-gel; tratamiento hidrotérmico; óxidos mixtos.

---

\* Química. Doctora en Química. Grupo de investigación Ciencia de Materiales Avanzados. Profesora Asociada. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín, Colombia. Correo electrónico: epabon@unal.edu.co

\*\* Química. Magíster en Ciencias-Química. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Grupo de investigación Ciencia de Materiales Avanzados. Medellín, Colombia. Correo electrónico: sborja@unal.edu.co

\*\*\* Estudiante de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Grupo de investigación Ciencia de Materiales Avanzados. Medellín, Colombia. Correo electrónico: jordonez@unal.edu.co

\*\*\*\* Químico. Doctor en Ciencias-Química. Profesor, Universidad de Antioquia. Instituto de Química. Grupo Sistemas Complejos y Química del Silicio. Medellín, Colombia. Correo electrónico: aramirez@unal.edu.co

## Historia artículo

Artículo recibido 06-VII-2012

Aprobado 10-XII-2012

Discusión abierta hasta 01-VI-2014

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICA-TITANIA MIXED OXIDES PREPARED BY SOL-GEL METHOD AND HYDROTHERMAL TREATMENT

### ABSTRACT

Mixed oxides  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  were prepared of different compositions by the sol-gel method combined with hydrothermal treatment (HT), using tetraethylorthosilicate and titanium tetraisopropoxide as precursors of the sources silica and titanium, respectively. Hybrids obtained using the nonionic surfactant Triton X100, were carried out with TH for 48 hours at 120 °C, washed, dried at 70 °C/24 h, and calcined at 550 °C/2 h (heating rate 1 °C/min.). The mixed oxides were characterized by nitrogen physisorption, SEM, TEM, FTIR, XRD and TGA. The results indicate that the materials presented high specific surface area in the range of 190-805  $\text{m}^2/\text{g}$ , average pore diameter 4,0-6,5 nm, additionally, the silica-titania mixed oxides exhibits anatase phase desirable in photocatalytic reactions.

KEYWORDS:  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ; sol-gel; hydrothermal treatment; mixed oxides.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MIXTOS DE SÍLICE-TITÂNIA PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

### RESUMO

Prepararam-se óxidos mistos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de diferente composição pelo método sol-gel combinado com tratamento hidrotérmico (TH), utilizando como precursores tetraetilortossilicato e tetraisopropóxido de titânio como fonte de silício e titânio respectivamente. Os híbridos obtidos usando o tensoactivo não iónico Triton X100, foram submetidos a TH por 48 horas a 120 °C, a lavagem, secado a 70 °C/24 h e calcinação a 550 °C/2 h (rampa de 1°C/min.). Os óxidos mistos que se caracterizaram por fisorción de nitrógeno, SEM, TEM, FTIR, DRX e TGA, apresentam área específica alta, no intervalo de 190-805  $\text{m}^2/\text{g}$  e diâmetro média de poro de 4,0-6,5 nm ademais mostram a presença da fase anatasa desejável em reacções fotocatalíticas.

PALAVRAS-CÓDIGO:  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ; sol-gel; tratamento hidrotérmico; óxidos mistos.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos tienen gran importancia en la industria, formando un sector fundamental dentro de la ciencia de materiales. Están presentes en diversos procesos industriales como adsorbentes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, membranas de filtración, aerogeles, espumas etc. El interés de estos materiales reside en su estructura porosa, que les confiere un elevado volumen de porosidad y de área específica (Ishizaki, Komarneni y Nanko, 1998). El óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , sílice) y el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , titania) han sido estudiados en numerosas aplicaciones. El  $\text{SiO}_2$  es muy estable, expone alta área específica y posee excelentes propiedades mecánicas pero es bastante inerte lo que limita su aplicación como catalizador o soporte

catalítico (Retuert *et al.*, 2003). El  $\text{TiO}_2$  no es estable térmicamente y su área específica es muy baja (30-50  $\text{m}^2/\text{g}$ ) la cual disminuye fuertemente a altas temperaturas debido a la transformación de fase y crecimiento del cristal. Para mejorar su estabilidad térmica, la síntesis de óxidos mixtos puede ser una alternativa. El  $\text{TiO}_2$  como catalizador ha mostrado el mejor desempeño fotocatalítico con máximo rendimiento. Las propiedades que influyen esta actividad incluyen área específica, cristalinidad, tamaño de cristal y estructura cristalina. Por lo general, la actividad fotocatalítica de titania amorfa es despreciable; la anatasa es la forma alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles (Li *et al.*, 2005). La adición de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$  entre otros en  $\text{TiO}_2$ , puede mejorar la estabilidad térmica y la fotoactividad (Watanabe, Ma y Song, 2009).



Se han desarrollado materiales de sílice-titania de diferentes formas, partículas esféricas, películas delgadas, fibras y materiales porosos (Elia *et al.*, 2011). Generalmente muchos de estos óxidos se obtienen a partir del método sol-gel, el cual se ha convertido en una herramienta muy versátil para la preparación de óxidos mixtos con estructura porosa debido a la posibilidad para el control de propiedades de textura y superficiales; además, estos materiales presentan estructuras amorfas, no cristalinas de tipo mesoporoso. Este método presenta ventajas con respecto a los tradicionales, debido a que se obtiene mayor homogeneidad de los productos de partida, temperaturas de síntesis muy bajas lo que permite ahorrar energía y minimizar pérdidas por evaporación y mayor homogeneidad y pureza de los productos finales.

El método sol-gel ocurre en dos etapas, hidrólisis de alcóxidos metálicos para producir grupos hidroxilo en presencia de cantidades estequiométricas de agua y catalizador ácido o básico; seguido de policondensación de los grupos hidroxilo resultantes y de los grupos alcoxi residuales para formar redes tridimensionales (Brinker y Scherer, 1990; Livage *et al.*, 1998). Diferentes alcóxidos metálicos basados en silicio, aluminio, titanio, circonio, estaño entre otros, se han utilizado como precursores de reacciones sol-gel. La secuencia de reactividad del precursor se puede expresar como  $Zr(OR)_4 > Al(OR)_3 > Ti(OR)_4 > Sn(OR)_4 >> Si(OR)_4$ , por lo que es conveniente usar estrategias químicas como la prehidrólisis y la modificación química para evitar la formación de dominios en la síntesis de óxidos mixtos (Brinker y Scherer, 1990). Por otro lado, la pérdida de subproductos volátiles de las reacciones de hidrólisis y condensación, conllevan al encogimiento de la red tridimensional, lo cual es difícil de controlar.

Una de las ventajas del método sol-gel es que permite la incorporación de aditivos como agentes modeladores, directores de estructura que sirvan como plantilla para generar porosidad controlada, de igual forma este método se puede combinar con el tratamiento hidrotérmico como una alternativa a la calcinación para la cristalización de titania en condiciones suaves, por los cuales se obtienen materiales a muy bajas temperaturas. El tratamiento hidrotérmico se ha aplicado ampliamente en la síntesis de zeolitas y en la producción de polvos cerámicos avanzados con tamaño de partícula ultrafino

(Li *et al.*, 2005; Barrera *et al.*, 2006). El control superficial y textural de los óxidos mixtos se realiza durante el proceso de síntesis controlando variables como composición del sol, pH, temperatura de reacción, tiempo de envejecimiento, naturaleza de solventes y aditivos, tratamiento hidrotérmico y calcinación.

Aunque muchos de estos materiales mesoporosos se han obtenido a partir de tensoactivos iónicos (Antonietti, 2001), agentes modeladores como quitosano (Pabón *et al.*, 2004), polietilimina (Pabón, Retuert y Quijada, 2007), látex (Schroden *et al.*, 2002), resulta interesante evaluar la incorporación de un tensoactivo no iónico como el Triton X100, debido a que podrían minimizar la destrucción de la estructura porosa una vez se remuevan del óxido mixto y el tratamiento hidrotérmico mejore la estructura cristalina de este tipo de óxidos mixtos. El presente trabajo se enfoca en la síntesis, caracterización y control morfológico de óxidos mixtos porosos de sílice-titania mediante el método de sol-gel con énfasis en el efecto del mezclado de  $SiO_2$  y  $TiO_2$  en la etapa de síntesis y del tratamiento hidrotérmico sobre las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos mixtos de  $SiO_2$ - $TiO_2$ .

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Materiales

Los precursores de silicio y de titanio son el tetraetilortosilicato (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ ) de 98% de pureza y el isopropóxido de titanio (TTIP,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) de 97% de pureza respectivamente, productos Aldrich Chemical Co. Etanol absoluto y 2-metoxietanol (Aldrich Chemical Co) de 99,8% de pureza como solvente y agente complejante respectivamente. El catalizador, ácido clorhídrico de 37%p, marca Merck. El tensoactivo comercial, Triton X100 (Polioxietileno (10) isooctilciclohexil éter 4- $(C_8H_{17})_6H_{10}(OCH_2CH_2)_nOH$ ,  $n \sim 9-10$ ) como agente director de estructura.

### 2.2. Síntesis del sol mixto $SiO_2$ - $TiO_2$ (síntesis sol-gel)

Se prepararon diferentes composiciones del sol mixto de  $SiO_2$ - $TiO_2$  usando el método sol-gel. Según la composición deseada del producto final; una cantidad

calculada de TEOS generalmente 0,1 mol fue parcialmente hidrolizada en etanol (TEOS: H<sub>2</sub>O: etanol es 1:0,5:4) agitando durante 20 minutos a temperatura ambiente, usando HCl como catalizador. La cantidad de agua empleada, se calculó para tener una relación molar H<sub>2</sub>O:(MSiO<sub>2</sub>+MTiO<sub>2</sub>): HCl igual a 0,5:1:0,01. Una mezcla preparada previamente de una cantidad calculada de TTIP en 2-metoxietanol (relación molar TTIP : metoxietanol = 1:2) se incorporó gota a gota a la solución de TEOS. La mezcla de reacción se realizó en condiciones abiertas y se dejó en agitación constante por una (1) hora y posterior envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente en condiciones cerradas. A esta mezcla se le denominó sol mixto.

### 2.3. Preparación de xerogeles híbridos y obtención del óxido mixto

Para la obtención de los materiales híbridos porosos se utilizó una solución al 2% p/v del tensoactivo no iónico Triton X100, a la cual se añade el sol mixto en una relación al 20% v/v. El sistema se agitó durante 0,5 horas para lograr una disolución homogénea y con agitación controlada para no generar exceso de espuma. Luego se adiciona gota a gota el sol mixto, homogeneizando mediante agitación magnética la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente, y así de esta forma obtener una relación molar sol mixto: tensoactivo 1:0,5.

La mezcla híbrida (material orgánico-inorgánico) se somete a tratamiento hidrotérmico (TH) a 120 °C por 48 horas. Después, los materiales se lavan con agua para remover el surfactante, obteniéndose un gel. El gel extraído se seca a 60 °C/24 horas, luego es calcinado a 550 °C/2 horas empleando una rampa de temperatura de 1 °C/min. para obtener el óxido mixto.

La notación empleada para identificar la composición del óxido mixto corresponde a SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> y a continuación los dígitos numéricos que identifican la concentración en porcentaje en peso (%p).

### 2.4. Caracterización de los materiales porosos

La evaluación de las propiedades de textura (área específica, tamaño y diámetro de poro) se realizó por fisiorción de N<sub>2</sub>, las isotermas fueron obtenidas por un método

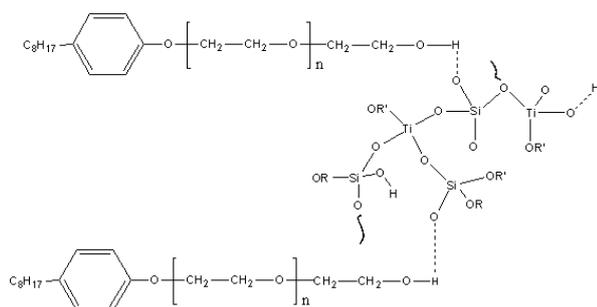
volumétrico estático a -196 °C usando un analizador Micromeritics ASAP 2010 (*Micromeritics Instrument Corporation, USA*). Las muestras previamente se desgasificaron por dos horas a 120 °C a 0,1 Pa.

El análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de barrido (*SEM*), los óxidos mixtos fueron recubiertos con oro y se utilizó el equipo JEOL JSM 5910LV que opera a 15 kV. Un analizador EDX se acopló al equipo de *SEM* para analizar la composición química de los sólidos. Para la obtención de las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) se utilizó un equipo JEOL JEM-1200 EX que opera a 200 kV.

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X (Panalytical X Pert Pro MPD) usando fuente de cobre K $\alpha$ 1  $\lambda$  = 1,54 Å y una velocidad de barrido de 0,5 grados de 2 $\theta$  por minuto (para ángulo rasante); el análisis estructural para la identificación de la formación de enlaces Si-O-Ti se verificó por espectroscopía FTIR, utilizando un espectrofotómetro Spectrum BX, Perkin Elmer. Así mismo, el análisis térmico se realizó en un equipo TGA/DTA marca NETZSCH STA-409 CD. Se pesó 0,5 ± 0,1 mg de muestra, calentando hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. utilizando atmosfera inerte.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El precursor de titanio se añadió a la solución hidrolizada y catalizada por ácido clorhídrico de los oligómeros de silicato (sol). Debido a la alta reactividad del precursor de titanio se realizó modificación química con metoxietanol para evitar la formación de dominios de uno de los óxidos. Así mismo, para garantizar el control estructural de los óxidos mixtos, al precursor de sílice se le realizó la prehidrólisis controlando la acidez del medio (pH  $\approx$  2). La disposición que tiene esta matriz para interactuar y atrapar moléculas orgánicas, permitió la inclusión del tensoactivo para generar nuevas propiedades en el material. Es conocido que el autoensamblaje de tensoactivos no-iónicos produce mesofases con diferentes geometrías y arreglos (Soler-Illia y Sánchez, 2000). Las interacciones moleculares se generaron debido a la formación de puentes de hidrógeno entre la red inorgánica con el tensoactivo (polioxi-etilén (10) isooctilciclohexil éter -Triton X100) debido a la presencia de los grupos hidroxilo y oxígenos con pares de electrones libres presentes en el híbrido (ver figura 1).



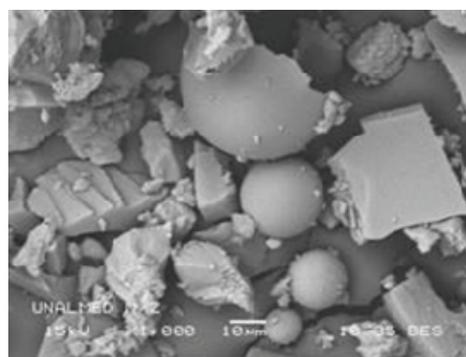
**Figura 1.** Interacción entre Triton X100 ( $n = 8-9$ ) y la matriz inorgánica

Para revisar la influencia del tensoactivo, se efectuaron ensayos con concentraciones en el intervalo de 0,5 a 4,0% p/v por encima de la concentración micelar crítica. Se encontró que una variación en dicho intervalo de concentración ocasiona tan solo una leve diferencia ( $\pm 3\%$ ) en el área específica de los óxidos mixtos, como es el caso del óxido mixto relación  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de composición equimolar (50-50) que varía de 448 a 450  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Así mismo, se revisó la influencia del tiempo de envejecimiento en los híbridos, entre 0 y 11 días se encontró por SEM que para el caso del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de concentración equimolar se presentan morfologías diferentes, de forma irregular y esférica a formas tubulares, como se puede observar en la figura 2. Aunque es posible obtener  $\text{TiO}_2$  de morfología tubular, son pocos los reportes donde se han obtenido óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con esta misma morfología (Yang y Chen, 2005). Para las otras composiciones de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  evaluadas en este trabajo, con mayor y menor contenido de sílice, no se observó ningún tipo de incidencia del tiempo de envejecimiento en los híbridos.

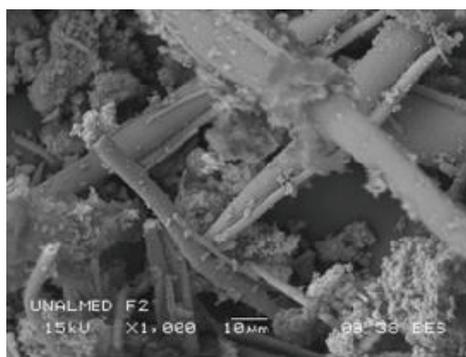
En la figura 3a se presenta el análisis TGA para una muestra típica de xerogel la cual contiene 50% de sílice y 50% de  $\text{TiO}_2$ , se observa la pérdida de peso que oscila en un intervalo de 10-15% y proviene de la eliminación del tensoactivo adsorbido en los materiales. Esta pérdida en peso alrededor de la temperatura de 100 °C se atribuye principalmente al agua adsorbida en la superficie de los óxidos mixtos. La mayor pérdida de peso se da en el intervalo de 150 a 500 °C y está relacionada directamente con la descomposición del tensoactivo y la deshidroxilación superficial. Se observa por TGA, que la descomposición completa del tensoactivo se da alrededor de los 250 °C, sin embar-

go, la pérdida de peso del material continúa hasta los 450 °C, lo cual indica que una temperatura de calcinación de 550 °C es suficiente para remover el componente orgánico del material.

La figura 3b correspondiente al análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra un pico endotérmico cuyo máximo se da alrededor de los 100 °C, debido principalmente a la evaporación del agua que se encuentra adsorbida físicamente y a los solventes orgánicos que se encuentran atrapados en los poros del material. Así mismo, se observó que en el intervalo de los 300 y 400 °C se da la pérdida de agua ligada químicamente y de grupos hidroxilo. Alrededor de 400 °C se exhibe un pico exotérmico, el cual puede atribuirse a la combustión del surfactante, así como a la combustión de grupos alcóxidos que permanecen ligados a la estructura del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{SiO}_2$  después de procesos de hidrólisis y condensación incompletos.

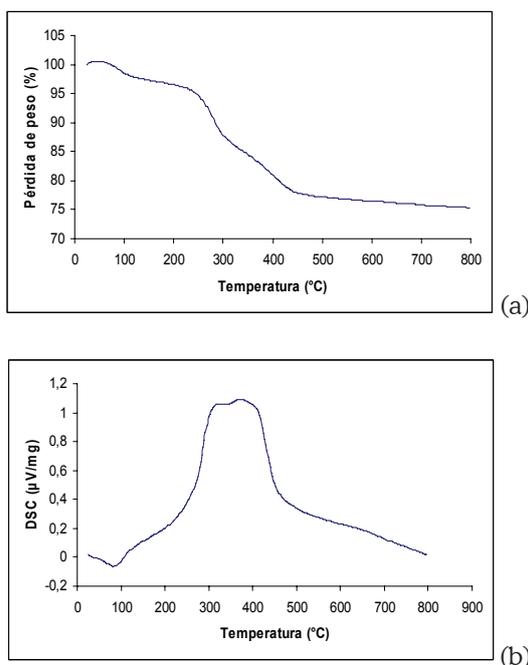


(a)



(b)

**Figura 2.** Micrografías SEM de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  composición 50-50 con envejecimiento de (a) 0 días y (b) 11 días



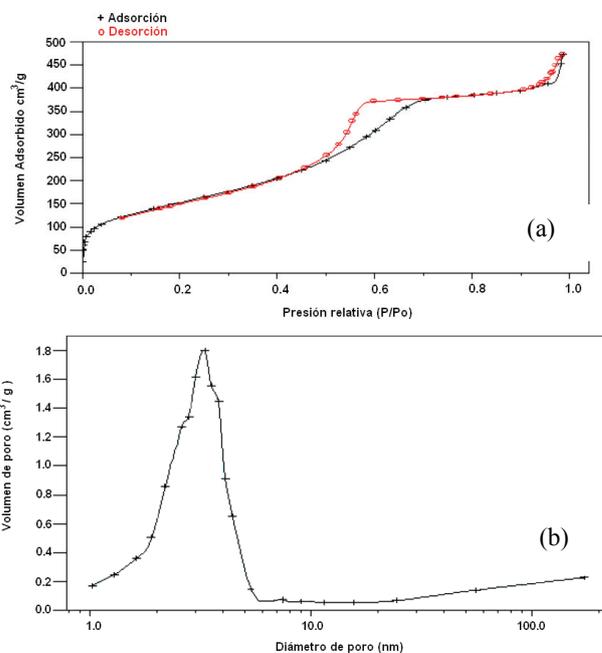
**Figura 3.** Análisis térmico de xerogeles de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  composición 50-50. (a) TGA (b) DSC

Las propiedades de textura de las muestras calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , se muestran en la tabla 1. El área superficial específica de los óxidos se obtuvo aplicando la ecuación de BET (Brunauer, Emmet and Teller). Se observa que el área específica en los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  se incrementa con el contenido de sílice, es decir, a medida que se disminuye el contenido de titanio en la estructura de la red mixta, por lo tanto se obtienen óxidos mixtos de sílice-titania con áreas específicas en el intervalo de  $190\text{-}805\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Los resultados muestran alta estabilidad térmica ya que las muestras fueron calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y no hubo pérdida de área específica. Para revisar el efecto del tratamiento hidrotérmico, se prepararon óxidos mixtos de composición  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  25-75 y 75-25 (%m/m) con y sin tratamiento hidrotérmico; los resultados mostraron un incremento de hasta tres veces en el área superficial al emplear el tratamiento hidrotérmico.

En general, los óxidos mixtos sintetizados muestran la isoterma de adsorción-desorción tipo IV y una histéresis H2 típica de materiales mesoporosos (ver figura 4a) causada por la condensación capilar en mesoporos estrechos de los materiales cuando el nitrógeno es adsorbido y desorbido. El volumen ad-

**Tabla 1.** Propiedades de textura de los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de diferente composición con tratamiento hidrotérmico.

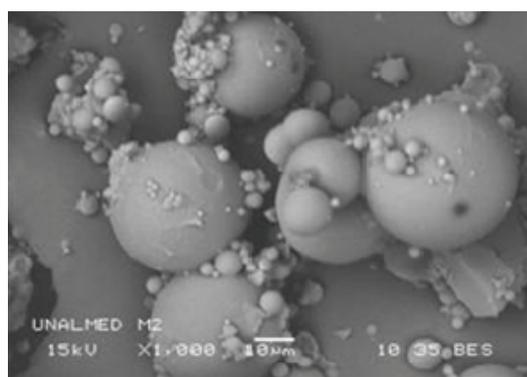
Composición ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) (%)	Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro promedio de poro (nm)
10-90	190	5,3
25-75	255	6,4
50-50	449	4,6
75-25	552	4,0
90-10	805	4,9



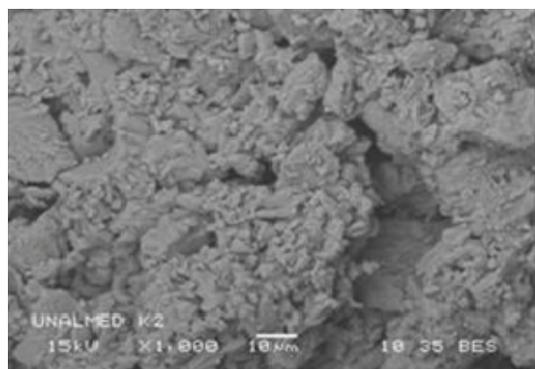
**Figura 4.** Óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  composición 75-25 (%). (a) Isotherma de adsorción-desorción. (b) Distribución de tamaño de poro (BJH)

sorbido inicialmente a presiones relativas muy bajas indican la gran área específica que presentan dichos materiales y el incremento de volumen adsorbido a  $P/P_0 \approx 0,45\text{-}0,65$  es causado por el llenado del nitrógeno en los mesoporos. Otro incremento por encima de  $P/P_0 \approx 0,9$  se debe probablemente al llenado del nitrógeno dentro de los vacíos que se generan en los aglomerados de las partículas (Zhu, Tay y Ma, 2007).

El diámetro de poro se obtuvo utilizando el modelo de BJH, observándose la tendencia de este a disminuir a medida que aumenta el área específica de los óxidos mixtos sintetizados (tabla 1); aunque existen algunos valores que no siguen este compor-



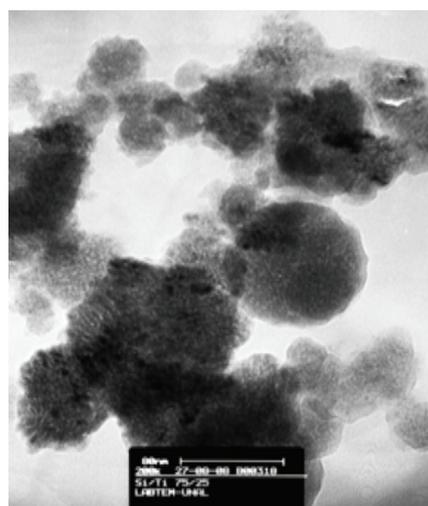
(a)



(b)

**Figura 5.** Micrografías SEM del óxido mixto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de composición (%p) (a) 90-10 (b) 10-90

tamiento, se debe probablemente a que todos los poros no presentan una estructura cilíndrica como lo asume este modelo. En la figura 4b se presenta la distribución de tamaño de poro monomodal para un óxido mixto preparado con 75% de sílice, esta distribución es típica para los óxidos obtenidos. Se puede observar que para la composición preparada, los valores se concentran en un intervalo de 2-6 nm y el tamaño de poro promedio se ubica aproximadamente en 3,4 nm (mesoporos). Para los otros óxidos mixtos (tabla 1), se observa que los valores de tamaño de poro se encuentran en un intervalo de entre 4,0-6,4 nm, esto permite deducir que las muestras presentan una distribución de tamaño de poro uniforme como consecuencia de su área específica y se constituye como un indicio de la formación de una nanoestructura uniforme, debida a la homogeneidad de la red Si-O-Ti que proviene de la condensación de los precursores en la etapa de condensación del método sol-gel.



**Figura 6.** Micrografía TEM de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de composición 75-25 (%p)

En el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  a diferentes composiciones, se aprecia una variación en la morfología de las partículas conforme se varía el contenido de  $\text{TiO}_2$  en los óxidos mixtos. En la figura 5 se presentan las micrografías para óxidos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  de composición 90-10 y 10-90 (%p) con el valor más alto y más bajo estudiado de la composición de sílice, se observan microestructuras que pasan de ser irregulares a esféricas a medida que aumentan las concentraciones de  $\text{SiO}_2$ , en tanto que el incremento de  $\text{TiO}_2$  favorece el efecto contrario.

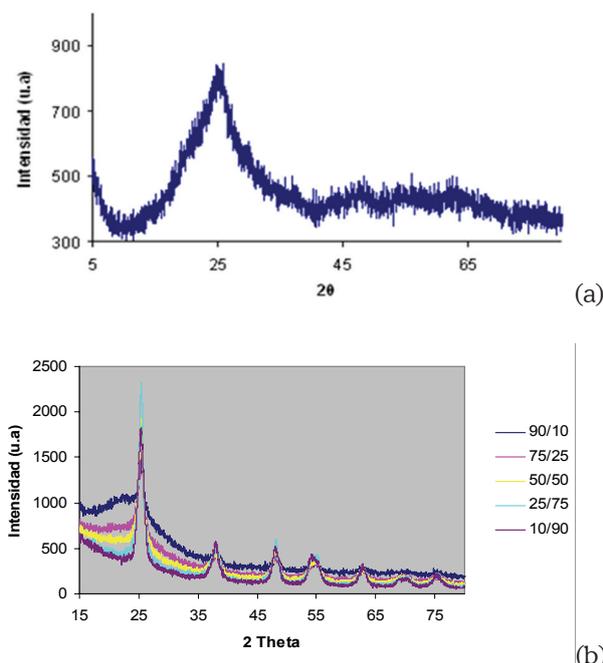
La composición química semicuantitativa de los materiales fue analizada mediante EDX, lo que permitió corroborar la adecuada incorporación de los óxidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  de manera homogénea dentro de los materiales para cada una de las composiciones estudiadas.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitió corroborar la mesoporosidad ordenada en los materiales. En la figura 6 se muestra una micrografía típica para uno de los óxidos estudiados con partículas muy finas, en este caso el óxido mixto de composición 75-25 revela los mesoporos formados.

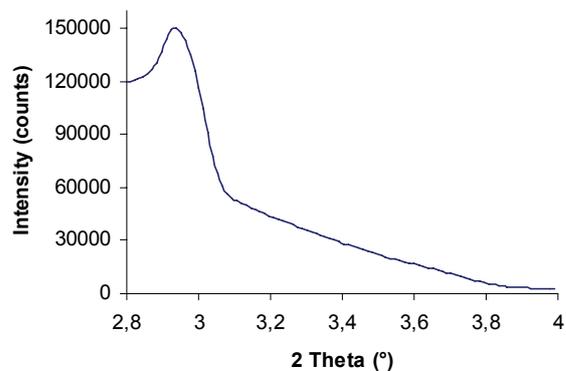
Los difractogramas obtenidos de los óxidos mixtos sin tratamiento hidrotérmico evidencian la

naturaleza amorfa (figura 7a) ya que presentan una banda ensanchada a valores de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $30^\circ$ . Cuando se utiliza el tratamiento hidrotérmico en la síntesis de este tipo de materiales se obtienen materiales con características cristalinas (figura 7b), es decir muestran un pico principal a  $2\theta = 25,5^\circ$ ; para las composiciones con bajo contenido de óxido de titanio no se encuentra muy definido, debido a que predomina en la red el contenido de sílice. A medida que se aumenta la cantidad de óxido de titanio el pico se hace más agudo, lo cual evidencia la formación de dominios cristalinos correspondientes a la fase anatasa. Por lo tanto, en estos óxidos mixtos se observa la influencia del tratamiento hidrotérmico y podrían tener actividad foto-catalítica, debido a la presencia de anatasa (Li *et al.*, 2005).

Las medidas de DRX con ángulos de incidencia muy pequeños (ángulo rasante) permitió verificar la formación de mesoporos ordenados en los óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , como se observa en la figura 8, el pico a valores de  $2\theta$  de 2,9 corrobora la presencia de una estructura mesoporosa con un ordenamiento limitado en los materiales (Zhu, Tay y Ma, 2007).

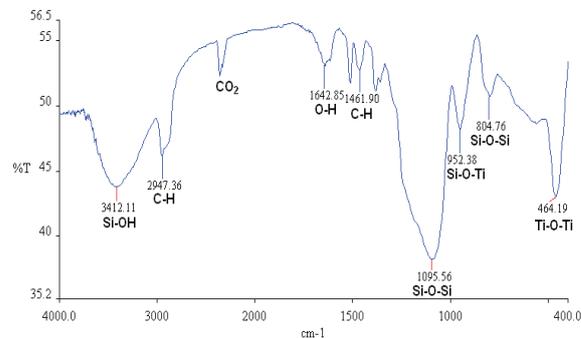


**Figura 7.** Difractogramas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . (a) Relación 50-50 (%p), sin tratamiento hidrotérmico. (b) con tratamiento hidrotérmico y diferente composición



**Figura 8.** Difractogramas de ángulo rasante para la muestra  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  50-50 (%)

Las propiedades estructurales analizadas por espectroscopía infrarroja, muestran bandas vibracionales en los óxidos mixtos asociadas a la formación de los enlaces Si-O-Si, Si-O-Ti y Ti-O-Ti (figura 9). Las bandas de vibración en el intervalo de  $1070\text{-}1098\text{ cm}^{-1}$  y  $790\text{-}806\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace Si-O-Si (Amlouk *et al.*, 2006). La banda en el intervalo de  $947\text{-}967\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de elongación del enlace Si-O-Ti, indicando una distribución homogénea de los componentes a escala atómica (Pabón *et al.*, 2004), además de estar relacionada con la cantidad de titanio incorporado en la estructura de sílice, es decir a mayor cantidad de Ti esta banda se ve incrementada en conjunto con la banda de  $400\text{-}472\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la elongación simétrica de Ti-O-Ti.



**Figura 9.** Espectro infrarrojo del xerogel  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , composición 75-25 (%)



#### 4. CONCLUSIONES

En este estudio se sintetizaron nuevos óxidos mixtos de sílice-titania de diferente composición, usando como agente director de estructura el tensoactivo no iónico Triton X100 por el método sol-gel combinado con síntesis hidrotérmico; después de la remoción del tensoactivo se obtuvieron materiales predominantemente mesoporosos con diámetro de poro de hasta 6 nm y área específica entre 190 y 805 m<sup>2</sup>/g. Se encontró una fuerte interacción entre la sílice y la titania en los óxidos mixtos mostrando el enlace Si-O-Ti. La aplicación del tratamiento hidrotérmico permitió obtener materiales que presentan la fase anatasa, lo que permite su potencial aplicación en fotocatalisis.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la VRI-DIME de la Universidad Nacional de Colombia, proyectos códigos 2010100-6682/7057 por el soporte financiero para esta investigación.

#### REFERENCIAS

- Amlouk, Amel; El Mir, Lassaad; Kraiem, Samia and Alaya, Sahbi (2006). "Elaboration and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated in SiO<sub>2</sub> host matrix". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, No. 7 (July), pp. 1464-1468.
- Antonietti, Markus (2001). "Surfactants for novel templating applications". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, No. 3 (June), pp. 244-248.
- Barrera, María; Escobar, José; De los Reyes, José; Cortés, María A; Viniegra, Margarita y Hernández, A. (2006). "Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides as HDS catalyst supports". *Catalysis Today*, vol. 116, No. 4 (September), pp. 498-504.
- Brinker, C. Jeffrey and Scherer, George W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, USA: Academic Press Inc., 1990, 881p.
- Elia, Andrés; Aispuro, Pablo; Quaranta, Nancy; Martín-Martínez, José Miguel; and Vázquez, Patricia (2011). "Synthesis and characterization of new silica-titania mixed oxides obtained by sol-gel technique". *Macromolecular Symposia*, vol. 301, No. 1 (January), pp. 136-145.
- Ishizaki, Kozo; Komarmeni, Sridhar and Nanko, Makoto. *Porous Materials. Process technology and applications*. USA: Kluwer Academic Publishers, 1998. 234 p.
- Livage, Jacques; Beteille, Fabien; Roux, Cécile; Chatry, Murielle and Davidson, Patrick (1998). "Sol-Gel Synthesis of oxide materials". *Acta Materialia*, vol. 46, No. 3 (January), pp. 743-750.
- Li, Zhijie; Hou, Bo; Xu, Yao; Wu, Dong; Sun, Yuhan; Hu, Wei and Deng, Feng (2005). "Comparative study of sol-gel hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles". *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, No. 5 (May), pp. 1395-1405.
- Pabón, Elizabeth; Retuert, Jaime; Quijada, Raúl and Zárate, Antonio (2004). "TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 67, No. 2-3 (February), pp. 195-203.
- Pabón, Elizabeth; Retuert, Jaime and Quijada, Raúl (2007). "Synthesis of mixed silica-titania by the sol-gel method using polyethylenimine: porosity and catalytic properties". *Journal Porous Materials*, vol. 14, No. 2 (June), pp. 151-158.
- Retuert, Jaime; Quijada, Raúl; Arias, Verónica and Yazdani-Pedram, Mehrdad (2003). "Porous silica derived from chitosan-containing hybrid composites". *Journal of Materials Research*, vol.18, No. 2 (February), pp. 487-494.
- Soler-Illia, Galo and Sánchez Clément (2000). "Interactions between poly(ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites". *New Journal of Chemistry*, vol. 24, No. 7 (September), pp. 493-499.
- Schroden, Rick C.; Al-Daous, Mohammed; Sokolov, Sergey; Melde, Brian J.; Lytle, Justin C.; Stein, Andreas; Carbajo, Mari. C.; Torralvo, José and Enciso, Eduardo (2002). "Hybrid macroporous materials for heavy metal ion adsorption" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, No. 11 (November), pp. 3261-3267.
- Yang, Chung-Sung and Chen, Chun-Jung (2005). "Synthesis and characterization of silica-capped titania nanorods: An enhanced photocatalyst". *Applied Catalysis A: General*, vol. 294, No. 1 (October), pp. 40-48.
- Watanabe, Shingo; Ma, Xiaoliang and Song, Chunshan (2009). "Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *Journal of Physical*

*Chemistry C*, vol. 113, No. 32 (August), pp. 14249-14257.

Zhu, Jie; Tay, B. Y. and Ma, Jan (2007). "Hydrothermal synthesis and characterization of mesoporous SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> on neutral template". *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 192-193, No. 1 (October), pp. 561-566.