

Síntesis y caracterización de materiales SBA-15 modificados con manganeso

Synthesis and characterization of manganese-modified SBA-15 materials

Presentación: 10/10/2023

Fabrizio Emiliano Viale

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina
fviale@frc.utn.edu.ar

Jesús Antonio Fuentes García

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza, España
j.fuentes@unizar.es

Gerardo Fabián Goya Rossetti

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza, España
goya@unizar.es

Tamara Belén Benzaquén

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina
tbenzaquen@frc.utn.edu.ar

Verónica Rita Elías

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina
velias@frc.utn.edu.ar

Griselda Alejandra Eimer

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina
geimer@frc.utn.edu.ar

Gabriel Orlando Ferrero

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina
gferrero@frc.utn.edu.ar

Resumen

El manganeso es un metal muy abundante y no tóxico que presenta diversos estados de oxidación. Sus óxidos presentan diversas estructuras cristalinas y energías de band gap, por lo que en este trabajo se buscó desarrollar fotocatalizadores modificados con los mismos para aplicaciones específicas. Tras modificar materiales SBA-15 con Mn y Ti/Mn, se los caracterizó con técnicas como DRX, DRS, XPS y microscopía TEM. Se determinó la estructura de los soportes, la naturaleza de las especies obtenidas en la superficie y el band gap de cada material.

El Mn se presentó mayoritariamente en sus estados +2 y +3, mientras la cupla Ti/Mn presentó un band gap (2,96 eV) menor al de TiO₂ (3,20 eV), indicando su potencial uso como fotocatalizador en procesos de oxidación avanzada.

Palabras clave: Fotocatálisis heterogénea, Sílices mesoporosas, Manganeso, Caracterización de materiales.

Abstract

Manganese is a very abundant, non-toxic metal that presents multiple oxidation states. Its oxides show diverse crystalline structures and band gap energies, and as such, the aim for this study was to develop manganese-modified photocatalysts for specific applications. SBA-15 type materials were characterized with techniques such as XRD, DRS, XPS and TEM microscopy after modification with Mn and Ti/Mn. The frameworks' structures, nature of the species obtained on the surfaces and band gap of each material were determined. Mn presented itself mostly in its +2 and +3 states, while the Ti/Mn couple showed a lower band gap (2.96 eV) that that of TiO₂ (3.20 eV), indicating its potential use as photocatalyst in advanced oxidation processes.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Mesoporous silica, Manganese, Materials' characterization.

Introducción

El oxígeno se puede transformar en una serie de especies de gran reactividad tras una serie de procesos de intercambio electrónico. Estas especies son comúnmente llamadas “especies reactivas de oxígeno” (ROS) y entre las mismas se encuentran el radical hidroxilo (OH●), el oxígeno singlete (O₂¹), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el anión radical superóxido (O₂●). Las ROS resultan de gran interés por su rol como oxidantes “verdes”, actuando como intermediarias (debido a su corta vida media) en un gran número de procesos (Nosaka y Nosaka, 2017).

El radical superóxido es de particular interés debido a que tiene una vida media mayor que otras ROS como el radical hidroxilo y a que, debido a su doble condición como radical y anión, presenta propiedades químicas muy específicas (Hayyan, Hashim y AlNashef, 2016). Existen múltiples formas de generar este radical, entre los cuales están los métodos fotocatalíticos. Este tipo de método involucra el uso de un semiconductor de bajo costo, no tóxico y de buenas propiedades mecánicas y electrónicas en el que se pueden inducir, ante el efecto de una luz, electrones libres y huecos en su superficie (Nosaka y Nosaka, 2017). La fotoinducción viene dada por el llamado *band gap* del material, el cual es una medida de la diferencia energética entre las bandas de conducción y de valencia del material; esta diferencia energética puede ser “vencida” por ondas electromagnéticas de una longitud de onda definida que promueven los saltos electrónicos. La ventaja de este tipo de método es que implica el aprovechamiento de reactivos simples (agua, oxígeno) para generar el radical, sin necesitar del agregado de otros reactivos (Nosaka y Nosaka, 2017).

El fotocatalizador más estudiado debido a sus propiedades es el dióxido de titanio (TiO₂), el cual presenta un band gap de 3,2 eV (Elías et al., 2012). Este valor de energía necesaria para promover saltos electrónicos en TiO₂ es tan elevado que no resulta un semiconductor activo ante radiaciones de mayor longitud de onda que las correspondientes al ultravioleta. Además, el TiO₂ comercial está conformado por partículas de muy pequeño tamaño y superficie activa que tienden a agregarse entre sí, lo que reduce el área disponible en el material. Estos motivos han impulsado un gran interés en el desarrollo de materiales nanocompuestos de TiO₂ modificado con

especies de otros metales de transición de modo de mejorar su propiedades físicas y ópticas (Wei, Chen y Wang, 2010).

Una alternativa para la modificación del TiO_2 es el desarrollo de fotocatalizadores de óxidos de manganeso (MnO_x) debido a que, por sus múltiples estados de oxidación, se pueden obtener óxidos estables con estructuras cristalinas y energías de band gap muy variables (Ristig, Cibura y Strunk, 2015). El manganeso es un elemento muy abundante y sus óxidos no resultan tóxicos, características necesarias en semiconductores con aplicación en fotocatalisis. Además, en los últimos años se ha avanzado en estudios respecto a la producción de O_2^\bullet sobre otras ROS en MnO_x y los mismos indicarían que la especie más activa en tal dirección es Mn^{+3} (Huang et al., 2018).

Para aumentar la superficie activa de los fotocatalizadores, sobre todo en casos como el de TiO_2 , se ha reportado la dispersión de estos en estructuras porosas (Elías et al., 2012). Las sílices mesoporosas son de gran interés porque presentan estructuras muy ordenadas y estables que resultan prácticamente inertes, aunque son inactivas como fotocatalizadores debido a su alto band gap, superior a 7 eV (Anastasescu et al., 2018). Uno de los soportes mesoporosos clásicos son los materiales de tipo SBA-15, que presentan gran superficie específica, poros de tamaño controlado interconectados y una estructura hexagonal alargada.

En este trabajo se presenta la síntesis de materiales de sílice mesoporosa de tipo SBA-15 modificados con Mn o con la cupla Ti/Mn. Los sólidos obtenidos se caracterizaron físico-químicamente para determinar la naturaleza y distribución de las especies metálicas obtenidas y las propiedades ópticas de los materiales, de modo de anticipar su aplicabilidad como fotocatalizadores.

Materiales y método

Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron sílices mesoporosas del tipo SBA-15 mediante el método sol-gel. La fuente de silicio utilizada fue tetraetilortosilicato (TEOS), el agente director de estructura fue el surfactante Pluronic acid P123 y finalmente solución de HCl para hidrólisis y ajuste de pH. El sólido resultante pasó por un proceso de envejecimiento térmico y luego se lavó y filtró con agua destilada, tras lo cual se secó a 60 °C. Posteriormente se removió el Pluronic acid mediante calcinación a 500 °C por ocho horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. La estructura del material SBA-15 obtenido fue evaluada mediante difracción de rayos X (DRX) a bajo ángulo.

Dicho material obtenido fue modificado post-síntesis por medio del método de impregnación húmeda incorporando una carga nominal de 2,5 %P/P de Mn. La impregnación se llevó a cabo preparando una solución de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada en la cual se suspendió el material SBA-15. El solvente luego se evaporó en un evaporador rotatorio con baño térmico a 70 °C. El sólido obtenido se secó a 60 °C y luego se calcinó a 500 °C por cinco horas con rampa de 10 °C/min. Este material calcinado se dividió posteriormente en dos lotes. Uno de los mismos fue identificado como Mn/SBA-15, mientras que el lote restante se modificó con una nueva impregnación húmeda para incorporar una carga nominal de 20 %P/P de Ti. Para esto se preparó una solución de n-butóxido de Ti en isopropanol en la cual se suspendió la sílice SBA-15 previamente modificada con Mn. Tras un trabajo similar de evaporación de solvente en evaporador rotatorio, pero en esta ocasión con baño térmico a 60 °C, se continuó con un proceso de secado y calcinación como el indicado para el paso anterior. El material obtenido fue identificado como Ti/Mn/SBA-15.

Caracterización físico-química

La matriz silícea sin modificar fue caracterizada mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro PANalytical X-Pert Pro con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) 2θ entre $1,2$ y 3° .

Los materiales modificados se caracterizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizando un equipo Kratos Axis Supra con fuente de rayos X Al/Mg dual y un analizador hemisférico. Las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas con un equipo ThermoFisher Tecnai T20 con un voltaje de trabajo de 200 kV. Los valores de band gap de las distintas muestras se obtuvieron midiendo los valores de reflectancia difusa por espectrofotometría UV-Vis (DRS) obtenidos entre 200 y 900 nm en un espectrofotómetro Jasco V650 con esfera integradora y operando matemáticamente sobre los valores obtenidos mediante la aplicación de la función de Kubelka-Munk (Jamil et al., 2021).

Resultados

Se realizó un análisis por DRX para evidenciar que el material SBA-15 sintetizado no modificado presentaba su correspondiente estructura mesoporosa. En el difractograma (ver Figura 1) el material SBA-15 presenta picos bien definidos, los cuales son indexables a los planos (1 1 0) y (2 0 0). Estos valores se asocian a la presencia de una estructura mesoporosa altamente ordenada con arreglo hexagonal del tipo SBA-15.

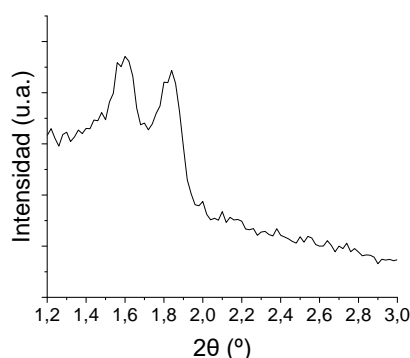


Figura 1: Difractograma de la matriz SBA-15 obtenida.

En la Figura 2 se muestran imágenes TEM para los materiales SBA-15 (a), Mn/SBA-15 (b) y Ti/Mn/SBA-15 (c). Se pueden observar vistas longitudinales de los mesoporos, observándose un arreglo muy ordenado compatible con una estructura de tipo SBA-15. La estructura no se ve mayormente modificada tras la impregnación de los metales sobre la matriz ya que no se visualizan grandes segregados de partículas fuera de la misma. Varios de los canales que se observan longitudinalmente resultan más oscuros que los de SBA-15 sin modificar, lo que evidenciaría que los mismos están impregnados con especies metálicas.

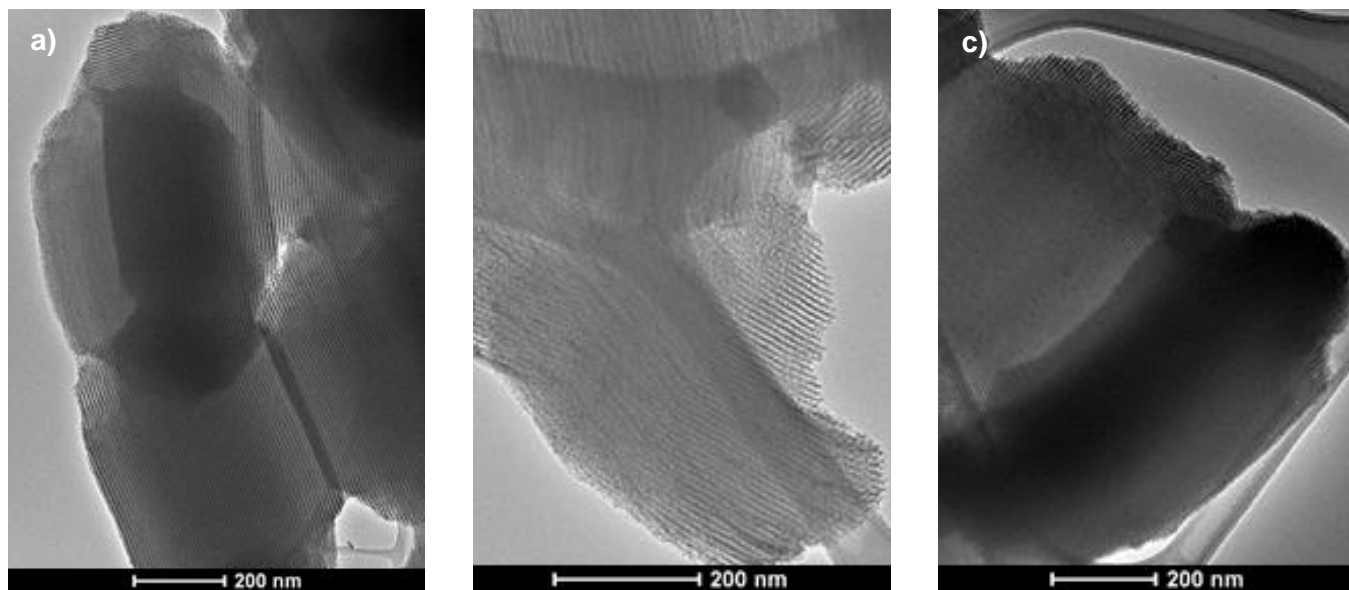


Figura 2: Imágenes TEM para SBA-15 (a), Mn/SBA-15 (b) y Ti/Mn/SBA-15 (c).

En la Figura 3 se muestran los espectros XPS en la región de Mn para los dos materiales modificados. La señal obtenida en todos los casos es de poca intensidad, lo que puede deberse a la baja concentración y alta dispersión en superficie de este metal. En los espectros se pueden distinguir las regiones Mn 2p_{3/2}, entre 640 y 650 eV, y Mn 2p_{1/2}, entre 650 y 660 eV (Ilton et al., 2016). Según estudios anteriores, los MnO_x presentan un desdoblamiento multiplete en la región Mn 2p_{3/2}, que en el caso de MnO muestra una fuerte asimetría hacia menores valores de B.E. En estas muestras, dicha región pudo deconvolucionarse en cinco picos, mostrando un corrimiento hacia mayores eV respecto a los valores encontrados para MnO_x puros, probablemente debido a la alta dispersión de las especies en la matriz. Luego, por desdoblamiento spin-orbit, se encuentra el pico correspondiente a Mn 2p_{1/2} a aproximadamente 653 - 654 eV con su correspondiente satélite. Puede observarse un corrimiento hacia menores eV del multiplete mencionado y un aumento de la señal de base para las muestras sintetizadas con la cupla Ti/Mn, con respecto a Mn/SBA-15. En el material modificado con la cupla se observa que los dos picos del multiplete a menores valores de B.E., a 642 - 643 eV y 641 eV, tienden a asemejarse en intensidad. Esto sugiere la presencia de especies de Mn⁺³ (Ilton et al., 2016).

En el caso de los espectros XPS de O (no incluidos en este trabajo) para los materiales Mn/SBA-15 y Ti/Mn/SBA-15 se obtiene un pico en el orden de 532 eV, el cual es típico para el enlace Si-O proveniente del material SBA-15. Con el agregado de Ti aparece un pico a 529 eV, típico de la fase anatasa (Biesinger et al., 2010).

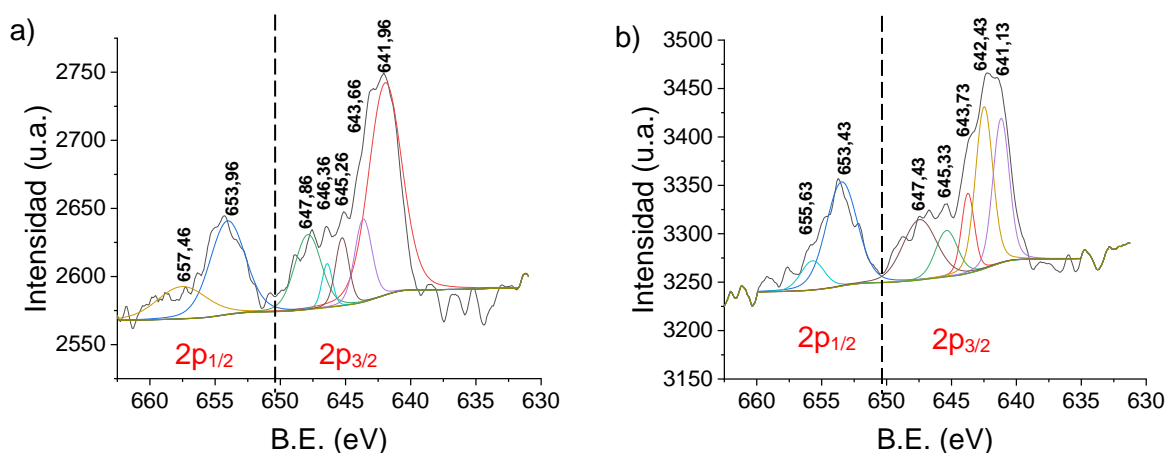


Figura 3: Espectros XPS en el rango de B.E. de Mn 2p para Mn/SBA-15 (a) y Ti/Mn/SBA-15 (b).

Por último, en la Figura 4a se incluye el espectro de reflectancia difusa para los materiales analizados. Operando matemáticamente con fórmulas derivadas y aplicando la función de Kubelka-Munk a los resultados obtenidos, se puede observar gráficamente (Figura 4b) el band gap obtenido para los materiales Mn/SBA-15 y Ti/Mn/SBA-15. Los valores de band gap son de 5,99 y 2,96 eV, respectivamente. El valor para Mn/SBA-15 es mayor al correspondiente a MnO (4,44 eV; Park et al., 2013), lo cual puede deberse a que existe más de una especie de óxidos presentes, tal como se vio en el espectro XPS (Figura 3), y a la baja concentración de metal, que posiblemente no modifique en gran medida las características ópticas del material SBA-15. Por otro lado, el valor para Ti/Mn/SBA-15 es incluso menor que el correspondiente a TiO₂, lo que indica un efecto sinérgico entre ambos metales.

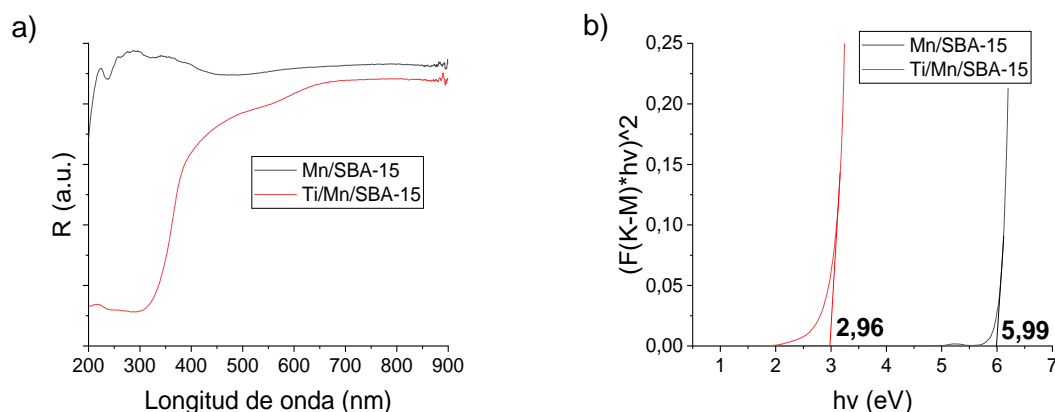


Figura 4: Espectro de reflectancia difusa (a) y función de Kubelka-Munk (b) para Mn/SBA-15 y Ti/Mn/SBA-15.

Conclusiones

Se lograron sintetizar materiales de tipo SBA-15 con MnO_x dispersos en la superficie de sus canales. Los espectros XPS de los materiales obtenidos mostraron mayor presencia de especies de Mn⁺², pero al formar una cupla con Ti se observaron especies de Mn⁺³ al deconvolucionar el espectro en picos con una diferente relación de intensidades. Los materiales presentaron valores de band gap de 5,99 para Mn/SBA-15 y 2,96 eV para Ti/Mn/SBA-15. Esto indica que la co-impregnación del material de tipo SBA-15 con Mn y Ti generó un efecto sinérgico, obteniéndose un valor incluso menor que el correspondiente a TiO₂. Esto da lugar a una posible aplicación fotocatalítica con radiación UV_A-visible para este tipo de material modificado.

Referencias

- Anastasescu C., Negrila C., Angelescu D.G., Atkinson I., Anastasescu M., Spataru N., Zaharescu M. y Balint I. (2018). "Particularities of photocatalysis and formation of reactive oxygen species on insulators and semiconductors: cases of SiO₂, TiO₂ and their composite SiO₂-TiO₂", *Catalysis Science & Technology*, 8, 5657-5668. doi:10.1039/C8CY00991K.
- Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R. y Smart R.St.C. (2010). "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn", *Applied Surface Science*, 257, 887-898. doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

- Elías V., Sabre E., Sapag K., Casuscelli S. y Eimer G. (2012). "Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and TiO₂/Cr/MCM-41 molecular sieves for the photodegradation of Acid Orange 7", *Applied Catalysis A: General*, 413, 280-291. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.019.
- Hayyan M., Hashim M.A. y AlNashef I.M. (2016). "Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications", *Chemical Reviews*, 116, 3029-3085. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00407.
- Huang J., Zhong S., Dai Y., Liu C.C. y Zhang H. (2018). "Effect of MnO₂ Phase Structure on the Oxidative Reactivity toward Bisphenol A Degradation", *Environmental Science & Technology*, 52 (19), 11309-11318. doi:10.1021/acs.est.8b03383.
- Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J., Ling F.T. y Kerisit S.N. (2016). "XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides", *Applied Surface Science*, 366, 475-485. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.159.
- Jamil H., Dildar I.M., Ilyas U., Hashmi J.Z., Shaikat S., Sarwar M.N. y Khaleeq-ur-Rahman M. (2021). "Microstructural and Optical study of polycrystalline manganese oxide films using Kubelka-Munk function", *Thin Solid Films*, 732, 138796. doi:10.1016/j.tsf.2021.138796.
- Nosaka Y. y Nosaka A.Y. (2017). "Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 117, 11302-11336. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00161.
- Park J-W., Kim S., Choi S-H. y Lee H. (2013). "Optical Properties of Transition-metal Oxides of MnO and Fe_{0.925}O Crystals Studied with Spectroscopic Ellipsometry and Raman Spectroscopy", *New Physics: Sae Mulli*, 63 (7), 818-825. doi:10.3938/NPSM.63.818.
- Ristig S., Cibura N. y Strunk J. (2015). "Manganese Oxides in Heterogeneous (Photo)Catalysis: Possibilities and Challenges", *Green*, 5 (1-6), 23-41. doi:10.1515/green-2015-0010.
- Wei Y-L., Chen K-W. y Wang H.P. (2010). "Study of Chromium Modified TiO₂ Nano Catalyst Under Visible Light Irradiation", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 5456-5460. doi:10.1166/jnn.2010.1944.