



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física - INQUIMAE

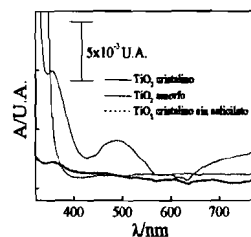
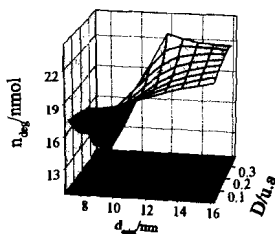
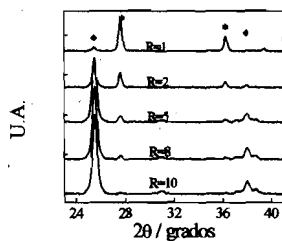
Fotoelectrocatalisis con electrodos de TiO_2 El rol de la microestructura

Autor: Mauricio Ernesto Calvo



Directora: Sara Aldabe Bilmes

Director Asistente: Roberto Jorge Candal



Tesis Presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires
2005

71181

Resumen

La fotoelectrocatalisis heterogénea mediada por TiO_2 es un método prometedor para la remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso. La eficiencia del proceso está vinculada a la microestructura del sólido, a la solución y a la interfaz.

En este trabajo se determinó el rol del sólido en fotocatalisis y fotoelectrocatalisis a partir del diseño racional de una síntesis por sol-gel de películas y membranas de TiO_2 con cambios graduales en su microestructura. Esto se logró a partir de la modificación de la superficie de las partículas y de un tratamiento térmico adecuado.

La determinación de cinéticas de fotooxidación mediada por películas de TiO_2 de mezclas de fotolitos orgánicos con distinta afinidad por la superficie confirmó que los procesos más importantes ocurren mediados por la superficie y están relacionados con la estructura del sólido.

Dada la importancia de la adsorción en fotoelectrocatalisis, se llevó a cabo un estudio de la interfaz TiO_2 -solución en presencia de ácidos dicarboxílicos utilizando las técnicas de SNIFFTIR y de transmitancia diferencial UV-Visible. La primera técnica condujo a una dependencia de tipo Langmuir de la adsorción con el potencial aplicado, la cual se atribuye a un efecto electrostático. La segunda técnica proveyó un novedoso método para sensar la cantidad de trampas de huecos cercanas a la superficie basado en el aumento de la intensidad de la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ de Ti(III) producido por la distorsión del entorno octaédrico de los sitios titanio cercanos a la superficie.

La actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica se determinó a partir de la degradación de un fotolito modelo (ácido salicílico). Se obtuvo un vínculo entre la actividad fotocatalítica de membranas y la actividad fotoelectrocatalítica de films y además se determinó experimentalmente que la cristalinidad y la cantidad de defectos son los parámetros del sólido con mayor importancia para la actividad fotoelectrocatalítica de films de TiO_2 .

Palabras Clave: fotoelectrocatalisis, TiO_2 , adsorción, microestructura, sol-gel, defectos, ácidos carboxílicos, películas

Abstract

TiO₂ mediated heterogeneous photocatalysis is a promising technique for the removal of organic pollutants from water. The efficiency to the process is related to the microstructure of the solid, the solution and its interface.

In the present work the role played by the solid in photocatalysis and photoelectrocatalysis was studied. For this purpose, microstructure of films and membranes of TiO₂ was gradually changed through rational sol-gel synthesis. These materials properties were changed using particles surface modifiers and an appropriate thermal treatment.

The photoelectrocatalytic behaviour of films was also studied in presence of many photolytes whose affinity for the surface varied to confirm that most important processes occur surface-mediated.

Due to the relevance of adsorption in photoelectrocatalysis the interface TiO₂-solution was studied in presence of dicarboxylic acids using SNIFTIR and UV/Vis differential transmittance. A Langmuir-type dependence of the adsorption with the applied potential was observed with the first technique, which was attributed to an electrostatic effect. The second technique provided a novel method to measure the amount of hole traps near the surface based in the increase of the $e_g \leftarrow t_{2g}$ band intensity of Ti(III) produced by the distortion of octahedral geometry of near- surface Ti (III).

Photocatalytic and photoelectrocatalytic activity was measured through degradation of salicylic acid (a model photolyte) and a correlation between both activities was found. It was also found that crystallinity and amount of defects are the most relevant parameters of the solid in photoelectrocatalytic activity of TiO₂ films.

Keywords: photoelectrocatalysis, TiO₂, defects, adsorption, microstructure, carboxylic acids, sol-gel, films

Subsidios y Financiamiento

Este trabajo fue financiado con una Beca Doctoral de la Universidad de Buenos Aires y un cargo docente del DQIAQF dentro del marco de los siguientes subsidios:

ANPCYT PICT 4438, 10621

CONICET PIP 0384

UBA TX192, X093

Algunos viajes a Congresos fueron financiados con el apoyo de Red Cytel VIII-G, AAIFQ y Gabbos Inc.

Agradecimientos

A mi Directora Sara y a mi Director Asistente Roberto que me guiaron por los caminos insondables de la fotoelectrocatalisis, del TiO_2 , y de paso hicieron de éste, un trabajo único y apasionante que me permitió en estos 5 años y medio disfrutar todos los días (o casi).

A Alberto Regazzoni que leyó y me discutió (en los Congresos) gran parte del trabajo aportando sabiduría y conceptos *particulares*

A Miguel Blesa que también leyó parte del ladrillo y nos llevó a los congresos en Sevilla y en Iguassu.

A mis compañeros del laboratorio. A Eugenio y a Matías, los fundamentalistas de la química que luchan todos los días para que siga siendo química.

A Ceci Bonnazzola que dio una mano (las dos) con las medidas de FTIR.

A Julián que estuvo al pie del potenciómetro como un héroe. A Marisa y a Mariel que aportaron voluntad experimental.

A Ale Parise, Leo Slep y sus visiones y versiones de las transiciones UV-Visible. A Esteban Ganc que hizo cuentas y dieron (¿como no iban a dar?). A Galo y a Paula por los mesos, a Pedro Morando y a la muchachada de CNEA por el uso del BET (cariñosamente: la heladera). A Elsa con sus arranques y el DRX. Al CMA por el uso del AFM en modo tapping, a Dolores por el uso del AFM en modo destroying.

Al laboratorio FOMEC y a Lili por el uso de los equipos (DTA, TGA, Arreglo de Diodos, LS, LC, GGL). A Ernesto Calvo por el uso del elipsómetro y el FTIR. A Lucía por la mano secretaril

A todos los integrantes del DQIAQF-INQUIMAE que de alguna forma se sientan involucrados con este trabajo.

A mis Padres por formarme con espíritu crítico y honesto y que además siempre me otorgaron el apoyo y la libertad a mis ideas.

A mi hermana Florencia y a Luis por su apoyo, a Felipe y a las nenas (Valen, Pili y Maite) con su infaltable “-¿Tío, ya terminaste?”

A la muchachada de Gabbos de la primera hora: Ale, Poxi, Mati, Kwato, Javier, Nico, Nano, Pancho y Garbis. Al fútbol que no le gusta a la gente: Asado Peronista, Deportivo Ludo, La Richieri. A mis amigos del secundario: Diego, Lucky, Trigo, Feli, Anita, el Cumpa, el Ruso y el Chino, por tantos años recorridos (¿casi 20 se dieron cuenta?)

A Ricardo, Romina y Graciela por el interés constante.

A Camarón que aguantaba la escritura hasta las 4 de la mañana tanteando otra vuelta.

A Gise, que se bancó todo, todo: desde la primer voltimetría hasta el último signo de puntuación. Enorme fue el tiempo que me dedicó y aun mayor el tiempo que no pude dedicarle.

Por eso esta Tesis es para ella

Índice

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 AGUA	1
1.2 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN	1
1.3 ANTECEDENTES	2
1.4 ¿POR QUÉ TiO ₂ ?	2
1.5 FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS HETEROGÉNEA MEDIADA POR TiO ₂	4
1.6 INTERFAZ TiO ₂ -ELECTROLITO	6
1.7 EL ROL DEL SÓLIDO	9
1.8 OBJETIVOS	10
1.9 BIBLIOGRAFÍA	12

CAPÍTULO 2: FOTOELECTROCATÁLISIS DE MEZCLAS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CON FILMS DE TiO₂

2.1 INTRODUCCIÓN	15
2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	16
2.2.1. EXPERIMENTOS A TIEMPOS CORTOS	17
2.2.2 EXPERIMENTOS A TIEMPOS LARGOS	18
2.3 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS A TIEMPOS CORTOS	20
2.3.1 FOTOELECTROOXIDACIÓN DE OXALATO	21
2.3.2. FOTOELECTROOXIDACIÓN DE MEZCLAS	22
A- METANOL + OXALATO	22
B- METANOL + SALICILATO	23
C- OXALATO + SALICILATO	24
D- FOTOELECTROOXIDACIÓN BAJO OXÍGENO	26

2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
2.4.1 SISTEMAS SIMPLES	27
2.4.1.1 METANOL	27
2.4.1.2 SALICILATO	28
2.4.1.3 OXALATO	29
2.4.2 MEZCLAS	29
2.4.2.1 OXALATO-METANOL	29
2.4.2.2 METANOL-SALICILATO	35
2.4.2.3 OXALATO-SALICILATO	35
2.5 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS A TIEMPOS LARGOS	35
2.5.1 SALICILATO	36
2.5.2 OXALATO	37
2.5.3 METANOL	37
2.5.4 SISTEMAS BINARIOS. DEGRADACIÓN DE SALICILATO	37
2.5.5 SISTEMAS BINARIOS. DEGRADACIÓN DEL SEGUNDO COMPONENTE	39
2.5.6 SISTEMAS BINARIOS. EFECTO DEL OXÍGENO	40
2.6 CONCLUSIONES	42
2.7 APÉNDICE	43
2.8 BIBLIOGRAFÍA	46

CAPÍTULO 3: ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SOBRE FILMS DE TiO₂ EFECTO DEL POTENCIAL

3.1 INTRODUCCIÓN	47
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	48
3.3 PROCEDIMIENTO	50
3.4 RESULTADOS	51
3.5 TRATAMIENTO DE DATOS	54
3.5.1 ÁCIDO SALICÍLICO	54
3.5.2 ÁCIDO OXÁLICO	55
3.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
3.7 CONCLUSIONES	61

CAPÍTULO 4: DISEÑO DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS Y MEMBRANAS DE TiO_2 CON DIFERENTE MICROESTRUCTURA

4.1 INTRODUCCIÓN	65
4.2 EL MÉTODO SOL-GEL	66
4.3 SÍNTESIS	67
4.3.1 PREPARACIÓN DE “SOLES ACUOSOS”	67
4.3.2 SOLES EN MEDIO ALCOHÓLICO	68
4.3.3 SOLES DE BROOKITA	69
4.3.4 XEROGELES	69
4.3.5 PELÍCULAS XEROGELES	69
4.3.6 TRATAMIENTO TÉRMICO	70
4.4 CARACTERIZACIÓN	71
4.4.1 SOLES	71
I) DISPERSIÓN DE LUZ	71
4.4.2 XEROGELES - MEMBRANAS	71
I) DIFRACCIÓN DE RAYOS X	71
II) ADSORCIÓN DE N_2 . BET	72
III) ANÁLISIS TÉRMICO	72
IV) ESPECTROSCOPIA FTIR	72
V) ELIPSOMETRÍA	72
VI) MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	73
4.5 RESULTADOS	73
4.5.1 SOLES ACUOSOS	73
4.5.1.1 MEMBRANAS XEROGEL	76
4.5.1.2 TRATAMIENTO TÉRMICO	79
4.5.2 SOLES POLIMÉRICOS	85
4.5.2.1 SOLES SIN COPOLÍMEROS	85
4.5.2.2 SOLES CON COPOLÍMEROS	86
4.5.3 SOL DE BROOKITA	86
4.5.4 PELÍCULAS	87
4.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	93
4.6.1 SOLES ACUOSOS	93
4.6.1.1 SOLES SINTETIZADOS CON HNO_3	94
4.6.1.2 SOLES SINTETIZADOS CON TEAOH	95

4.6.2 MICROESTRUCTURA CRISTALINA DE XEROGELES Y PELÍCULAS DE TIO ₂	95
4.6.2.1 SOLES SINTETIZADOS CON HNO ₃	95
4.6.2.2 SOLES SINTETIZADOS CON TEAOH	99
4.6.2.3 BROOKITA	101
4.6.2.4 POLIMÉRICOS	101
4.7 CONCLUSIONES	102
4.8 BIBLIOGRAFÍA	103

CAPÍTULO 5: DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE DEFECTOS EN FILMS DE TIO₂ POR UV-VISIBLE

5.1 INTRODUCCIÓN	105
5.2 TRANSICIONES ELECTRÓNICAS EN COMPLEJOS SUPERFICIALES	106
5.3 ABSORBANCIA DIFERENCIAL EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL	108
5.4 PARTE EXPERIMENTAL	109
5.4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	109
5.5 RESULTADOS	111
5.5.1 ELECTROLITO SOPORTE	111
5.5.1.1 ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE IN ₂ O ₃ :SN	111
5.5.1.2 ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE IN ₂ O ₃ :SN RECUBIERTO CON TIO ₂	112
5.5.2 ÁCIDO SALICÍLICO	112
5.5.2.1 ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE IN ₂ O ₃ :SN	113
5.5.2.2 ABSORBANCIA DIFERENCIAL DE IN ₂ O ₃ :SN RECUBIERTO CON TIO ₂	114
5.5.3 ABSORBANCIA DIFERENCIAL EN PRESENCIA DE OTROS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	115
5.5.3.1 ÁCIDO FTÁLICO	115
5.5.3.2 ÁCIDO SUCCÍNICO	116
5.5.3.3 ÁCIDO MALÓNICO	117
5.5.3.4 ÁCIDO OXÁLICO	117
5.6 INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	117
5.7 DEFECTOS EN FILMS	122
5.8 CONCLUSIONES	124
5.9 BIBLIOGRAFÍA	125

CAPÍTULO 6: EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATÁLITICA

6.1 INTRODUCCIÓN	127
6.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	128
6.2.1 FOTOCATÁLISIS	128
6.2.2 FOTOELECTROCATÁLISIS	129
6.3 RESULTADOS	131
6.3.1 FOTOCATÁLISIS	131
6.3.2 FOTOELECTROCATÁLISIS	132
6.3.2.1 PELÍCULAS TRATADAS A 400°C	132
6.3.2.2 PELÍCULAS TRATADAS A 550°C	134
6.3.3.3 PELÍCULAS MESOESTRUCTURADAS	134
6.3.4 COMPARACIÓN ENTRE FOTOCATÁLISIS Y FOTOELECTROCATÁLISIS	135
6.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	135
6.4.1 FOTOCATÁLISIS	135
6.4.1.1 EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL	135
6.4.1.2 EFECTO DE LA CRISTALINIDAD	136
6.4.2. FOTOELECTROCATÁLISIS	138
6.5 CONCLUSIONES	145
6.6 APÉNDICE	146
6.7 BIBLIOGRAFÍA	147
CONCLUSIONES	149

Capítulo 1

Introducción

Todo ente vivo proviene del agua

Corán (Sura 21:30)

1.1 Agua

El agua es un recurso esencial para el normal desarrollo de cualquier forma de vida, por lo tanto el acceso a la misma por parte de los seres humanos debe ser una condición primaria, indispensable e irremplazable para el desarrollo de una vida digna [1]. Sin embargo, en la actualidad mueren 6000 personas por día por enfermedades vinculadas a la calidad del agua ingerida y se estima que existen en el mundo más de 1000 millones de personas que no tienen acceso a una fuente de agua potable y 2000 millones que no tienen acceso a un saneamiento adecuado [2]. Un gran porcentaje de estos casos se encuentra en países subdesarrollados en los cuales cada habitante utiliza -en promedio- 50 veces menos cantidad del recurso en cuestión que un habitante de un país desarrollado[3]. Por otra parte, el avance de la industrialización y nuevas tecnologías, el aumento del uso de agroquímicos (pesticidas, herbicidas, fertilizantes) y el desacompasamiento entre el crecimiento demográfico y la extensión de servicios de agua potable y red cloacal, han incrementado la cantidad y la diversidad de compuestos tóxicos vertidos en los cursos naturales de agua [4]. A menudo la falta e incumplimiento de legislación, ahonda el problema.

Estos condicionamientos requieren un aporte científico a la solución de esta crisis que contemple una tecnología limpia, geográfica y socialmente accesible a la mayor parte de la población, preferentemente a los sectores de más bajos recursos que son los más afectados.

1.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Las aguas contaminadas por la actividad del hombre pueden ser tratadas en forma eficiente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes. Sin embargo en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para potabilizar un efluente.

En países avanzados, se está recurriendo al uso de las llamados Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO). Estas tecnologías se basan en la utilización de procesos fisicoquímicos capaces de producir la mineralización de contaminantes orgánicos mediante la generación y utilización de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet) el cual tiene un alto poder oxidante [$E^0=2,80\text{V}$, 25°C vs. ENH].

Las ventajas de las TAO se resumen en:

- i) cambian de fase al contaminante y lo transforman químicamente
- ii) mineralizan completamente al contaminante (materia orgánica)
- iii) no utilizan de barros que requieren procesos posteriores de tratamiento o de activación
- iv) son útiles para el tratamiento de contaminantes refractarios (que resisten el tratamiento biológico)
- v) consumen menos energía que otros métodos (en general)
- vi) mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada

Una de las TAO para el tratamiento y purificación de aguas que ha despertado gran interés es la **fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio** (TiO_2) como catalizador [4,5]. El método se basa en la absorción de energía radiante por parte del óxido, produciéndose un hueco de alto poder oxidante que promueve las reacciones de destrucción y remoción de contaminantes. La posibilidad de utilización de radiación solar como fuente de energía hace que la técnica sea un claro ejemplo de tecnología sustentable con un alto valor medioambiental.

1.3 Antecedentes

La investigación de reacciones catalíticas sobre TiO_2 iluminado tuvo sus inicios tras la crisis del petróleo en los años 70 debido al interés por la obtención de hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua [6]. El avance de los problemas ambientales hizo que algunos grupos de investigación utilizaran estos sistemas con TiO_2 para remover contaminantes en fase acuosa. Si bien las primeras publicaciones sobre el tema aparecieron en 1976 [7], es a partir de los mediados de la década del '80 cuando el método toma más notoriedad debido a la posible aplicación del proceso en el tratamiento de contaminantes en agua [8-9]. El estudio cinético de la degradación de contaminantes orgánicos tales como pesticidas [10], colorantes industriales [11], organoclorados [12] se desarrolló de manera notable [13] al igual que la reducción de metales tales como Cr(VI) , Hg(II) , Pd(II) [14] y compuestos inorgánicos [15]. Mediante esta tecnología también es posible la desinfección de aguas directa [16] o por tratamiento mixto en los que el proceso fotocatalítico se antepone al proceso biológico para evitar que los tóxicos disueltos inactiven los barros de tratamiento. Esta tecnología también se utiliza para la degradación de contaminantes en fase gaseosa obteniéndose muy buenos resultados [17]. En las referencias 4 y 13 de este capítulo puede encontrarse información más detallada acerca de las posibilidades que brinda la técnica.

1.4 ¿Por qué TiO_2 ?

El TiO_2 es un óxido semiconductor de banda ancha ($E_g > 3,0 \text{ eV}$) que posee baja toxicidad, alta estabilidad y bajo costo. Es un semiconductor tipo n debido a los defectos de oxígeno intrínsecos al material provenientes de la síntesis.

Las fases cristalinas más importantes de TiO_2 son: anatasa, rutilo y brookita. Las estructuras cristalinas de anatasa y rutilo tienen una estructura tetragonal y pueden representarse

por un arreglo de octaedros de coordinación en donde cada titanio está coordinado por seis oxígenos. La diferencia entre ambas estructuras se da en la secuencia de los octaedros: en rutilo, los octaedros comparten solamente dos aristas, mientras que en anatasa comparten cuatro aristas. La fase brookita pertenece al sistema ortorómbico. En la figura 1.1 se muestran las estructuras de las tres fases. El rutilo es la fase termodinámicamente estable y de mayor índice de refracción, sin embargo es posible obtener anatasa de a temperatura ambiente. La fase brookita es la menos estudiada de las tres.

Algunos datos característicos para cada estructura se encuentran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: características estructurales y E_g de los tres polimorfos de TiO_2

	Rutilo	Anatasa	Brookita
E_{gap} (eV)	3.0	3.2	3.4
Z	2	4	8
Sistema Cristalino	Tet	Tet	Orth
Grupo puntual	4/mmm	4/mmm	mmm
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Celda Unidad			
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)			5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Vol	62.07	136.25	257.38
Volumen Molar	18.693	20.156	19.377
Densidad	4.2743	3.895	4.123

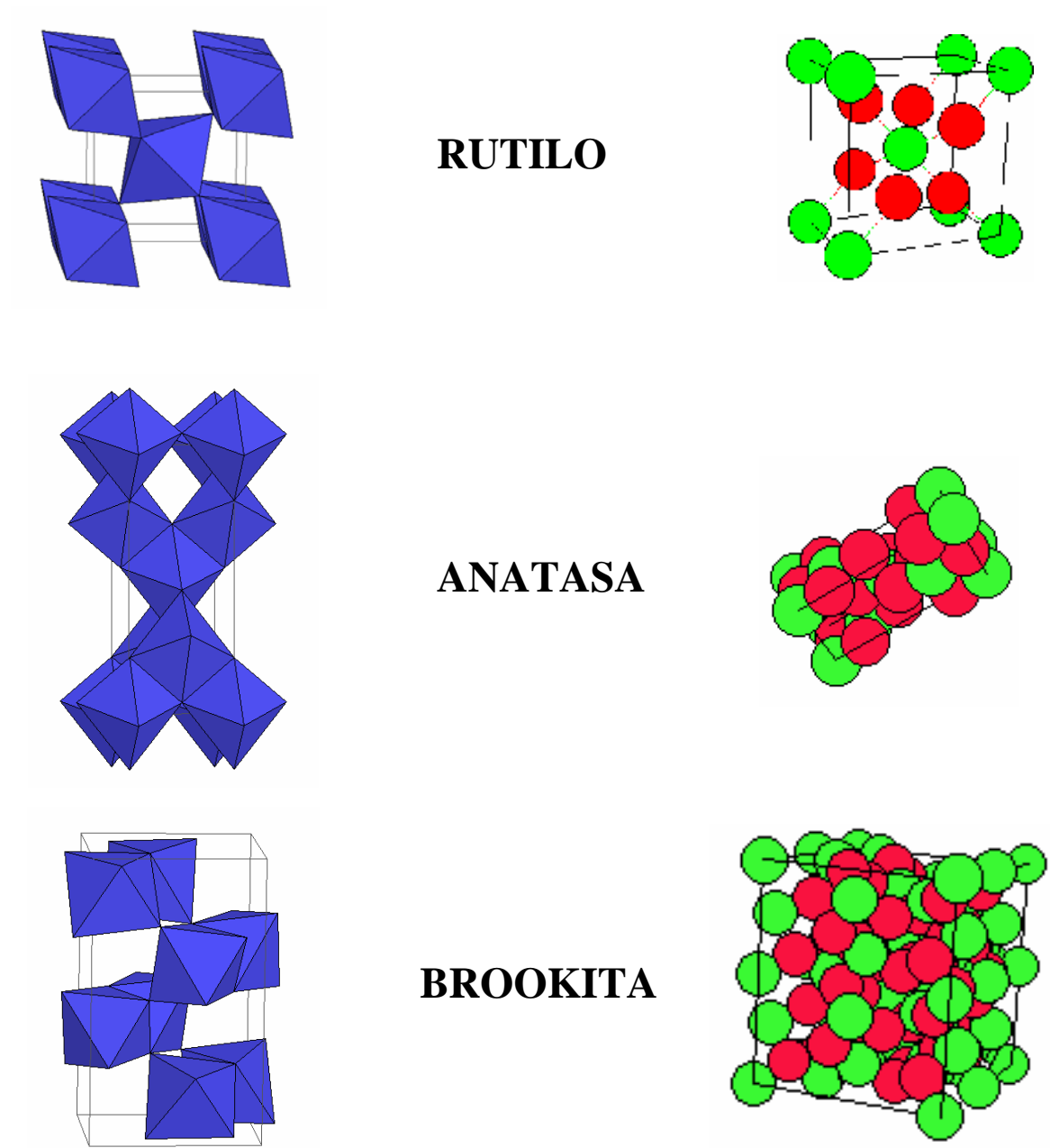
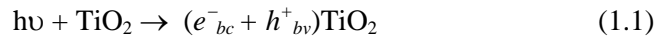


Figura 1.1. Esquema de las tres fases cristalógicas de TiO₂

1.5 Fotocatálisis y Foelectrocatalisis Heterogénea mediada por TiO₂

La excitación de TiO₂ con radiación electromagnética de energía mayor a la energía del *gap* genera un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia que pueden ser utilizados en procesos rédox en la interfase semiconductor/solvente [18]. Para el

TiO₂ el umbral de absorción se encuentra cerca de los 400 nm



donde e^-_{bc} representa los electrones en la banda de conducción y h^+_{bv} los huecos en la banda de valencia. De esta forma, el TiO₂ irradiado se comporta como una microcelda electroquímica en la cual los electrones fotogenerados participan en procesos de reducción mientras que los huecos lo hacen en procesos oxidativos.

Los huecos fotogenerados pueden transferirse a una especie adsorbida (A) (ec. 1.2), a grupos OH superficiales (ec 1.3), o reaccionar directamente con el agua (ec. 1.4)



Por otra parte el electrón reduce al O₂ adsorbido para formar el radical superóxido:



Las sucesivas oxidaciones por transferencia directa, por OH[•] o por oxidación homogénea de A y sus sub-productos conducen a la mineralización completa, produciéndose CO₂ como residuo final (si no hay heteroátomos).

La rapidez del proceso global está condicionada por la velocidad de las reacciones de oxidación y de reducción. Entre estos últimos, se ha explorado la reducción de metales [8].

Por otra parte, cuando los electrones y huecos no logran separarse espacialmente pueden recombinarse produciendo calor (principal en TiO₂) o emitiendo un fotón. La recombinación puede ser o bien directa si un electrón del borde de la banda de conducción reacciona con un hueco ubicado en el borde de la banda de valencia o bien indirecta por vía de un nivel energético dentro del gap. Ambas disminuyen la eficiencia del proceso fotocatalítico y especialmente la segunda es fuertemente dependiente de la estructura del material [18]

Por lo general, para realizar la fotocatalisis heterogénea a pequeña, mediana y gran escala [19,20] se irradia una suspensión de TiO₂ en la solución contaminada. Uno de los inconvenientes que presenta esta técnica es la necesidad de una etapa de separación y recuperación del catalizador al finalizar la degradación.

La alternativa más simple para evitar la etapa de separación es soportar al catalizador en

forma de película delgada (films) sobre un sustrato. Si el depósito del film de TiO_2 se realiza sobre un sustrato conductor, se puede aplicar un potencial entre la solución y el electrodo de TiO_2 [21,22] para minimizar la recombinación [23]. Esta técnica recibe el nombre de **fotocatalisis asistida por potencial** o **fotocatalisis asistida por potencial** y se ha empleado con relativo éxito en la degradación de varios contaminantes [24-26].

Sin embargo se presentan algunas desventajas en comparación al uso de suspensiones:

- i) el área expuesta a la solución con el contaminante se reduce drásticamente (2 ó 3 órdenes de magnitud)
- ii) las condiciones difusionales pasan de una situación de choque entre contaminante y catalizador (polvos) a choque contra una pared (películas)

Por otra parte, hay un interés tecnológico creciente en el comportamiento de films de TiO_2 debido a diferentes aplicaciones tales como celdas solares, superficies autolimpiantes [27] y recubrimientos superhidrofílicos, antireflectantes y protectores UV [28, 29].

1.6 Interfaz TiO_2 -electrolito

Al poner en contacto un semiconductor y un electrolito se produce un reordenamiento de cargas hasta alcanzar el equilibrio eléctrico en donde se iguala el nivel de Fermi del semiconductor con el nivel de Fermi de la solución ($E_{\text{Frédox}}$). En realidad, el potencial superficial del sólido queda fijo por la composición de la solución, mientras que la transferencia de carga y la diferencia de capacidades (mucho mayor en la solución que en el sólido) hacen que el nivel de Fermi del sólido se modifique para igualar al $E_{\text{Frédox}}$ la solución (Figura 1.2).

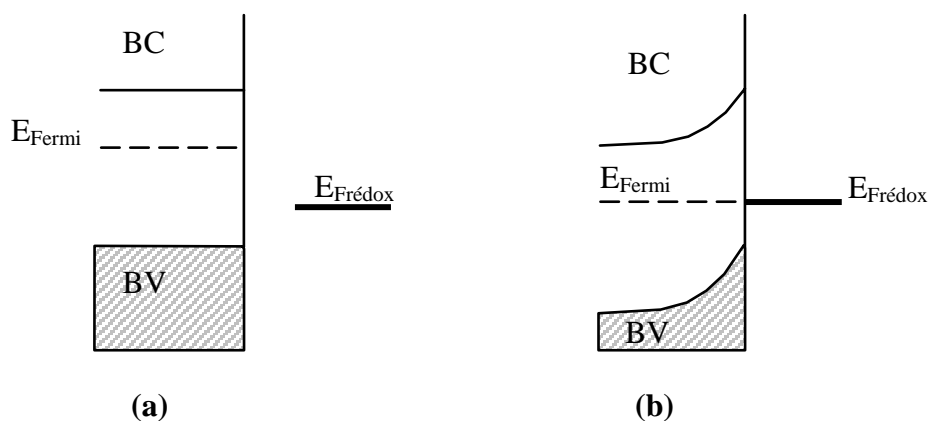


Figura 1.2: esquema energético simplificado de una junta semiconductor tipo n-electrolito antes del contacto(a) y en equilibrio (b)

El campo eléctrico aplicado sobre el film de TiO_2 produce una polarización en la superficie y genera un cambio en los niveles energéticos del sólido ya que el nivel de Fermi se mueve con respecto al potencial electroquímico de la solución y la carga sobre la superficie

cambia. La posición de la banda de conducción y de la banda de valencia en la superficie del sólido continua fijada por la composición de la solución, por lo que el cambio en el nivel de Fermi repercute en el “doblado” de las bandas respecto a la posición de equilibrio. Esto se observa en la figura 1.3 para 3 situaciones diferentes. Si se polariza con un potencial que no produce diferencias de potencial entre la superficie y el seno del material, se tiene una situación denominada “banda plana” y a este potencial, U_{fb} , se lo llama “potencial de banda plana” (figura 1.3 centro). Si se aplica un potencial menor que U_{fb} se genera una región de acumulación y la superficie del semiconductor es más negativa (figura 1.3 der.). Por último, cuando el potencial aplicado es mayor que U_{fb} , se forma una región de agotamiento (figura 1.3 izq.) en el que la superficie tiene mayor carga positiva.

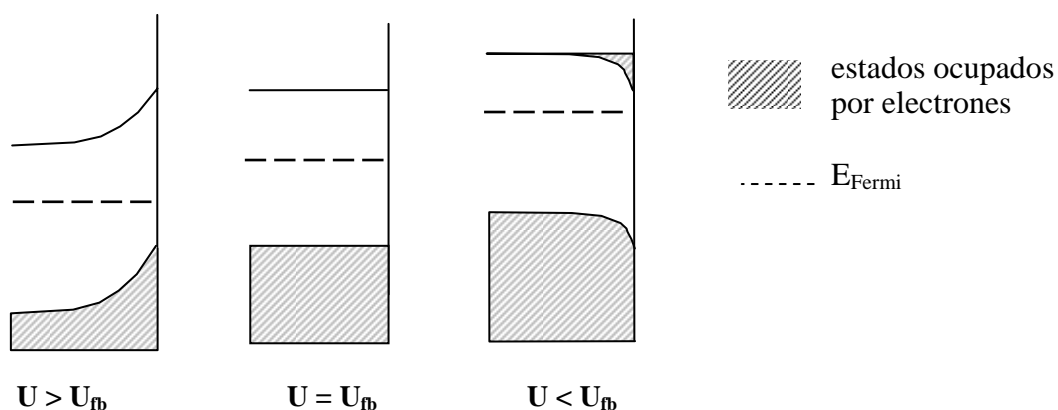


Figura 1.3: esquema energético simplificado para un semiconductor tipo n-electrolito bajo potencial

Esta última situación es favorable al funcionamiento de la fotoelectrocatalisis heterogénea debido al aumento de la separación espacial de los portadores fotogenerados: los electrones en la banda de conducción migran hacia el contacto trasero, mientras que los huecos en la banda de valencia migran hacia la superficie del semiconductor (figura 1.4). Además, la circulación de los electrones por un circuito externo minimiza el problema de limitación de velocidad dado por la reacción de reducción.

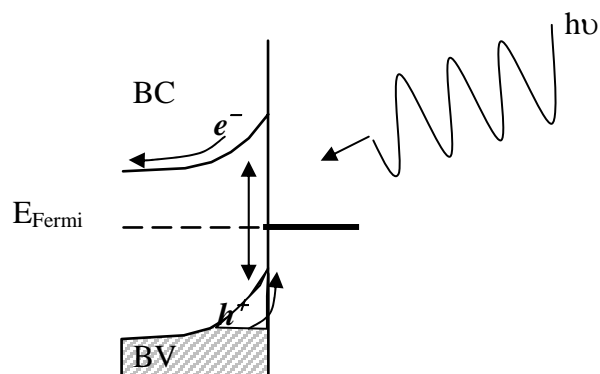


Figura 1.4 esquema energético simplificado para un semiconductor tipo n-electrolito bajo iluminación y polarizado a $U > U_m$

El diseño experimental más común en fotoelectrocatalisis, es una celda de tres electrodos en la que el electrodo de trabajo (film de TiO_2) se encuentra a un potencial fijo con respecto a un electrodo de referencia de alta impedancia y la carga circula entre el contraelectrodo y el film de TiO_2 . El control del potencial se realiza externamente con un potenciostato con fuente y circuito de realimentación del cual puede medirse la corriente [30]. Esta configuración permite aplicar barridos de potencial para obtener información del comportamiento de la superficie del electrodo de TiO_2 [31] y de la oxidación de los fotolitos [32].

En la figura 1.5 se muestra el efecto del potencial sobre la fotodegradación mediada por TiO_2 para una solución 10^{-4}M de salicilato.

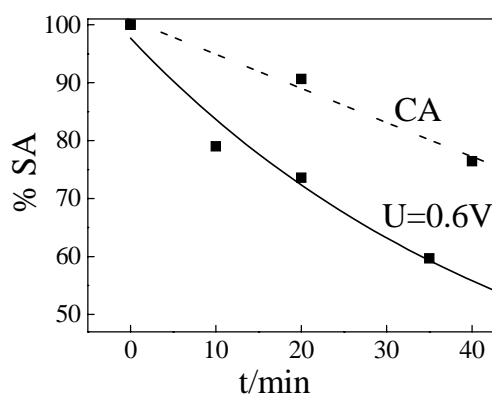


Figura 1.5. Comparación del porcentaje de degradación obtenido con un film de TiO_2 a $0,6\text{V}$ (trazo negro) y un film a circuito abierto (trazo rojo)

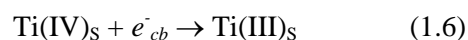
1.7 El rol del sólido

Una de las claves fundamentales de la actividad catalítica es la cantidad de huecos plausibles de reaccionar con el fotolito. Si bien el TiO_2 es efectivo desde un punto de vista energético, como catalizador es relativamente ineficiente al igual que otros óxidos semiconductores, debido a la alta recombinación del par electrón-hueco y a la presencia de estados superficiales localizados dentro del *gap*.

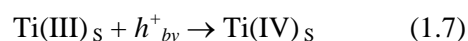
Los esfuerzos realizados en el mejoramiento de la actividad fotocatalítica de TiO_2 se han centrado en el diseño de estrategias para modificar la superficie de las partículas ya sea incorporando nanopartículas de metales a través de la síntesis de TiO_2 [33] o por impregnación [34] para favorecer la reacción de reducción o incorporando en la red átomos distintos (W, Ru, Pt) que extienden el rango de absorción hacia el visible la cual también puede lograrse utilizando colorantes adsorbidos a la superficie de TiO_2 . Esto último ha tenido un desarrollo notable desde la construcción de dispositivos conversores de energía solar en eléctrica [35] y ha abierto el campo de las celdas solares con materiales nanocristalinos. En esta dirección, muy recientemente se intentaron mejoras utilizando nitrógeno [36]. Otra posibilidad de mejorar el rendimiento es depositando capas protectoras de óxidos de silicio o capas activas de óxido de estaño [37,38].

Por otra parte, la estructura del sólido también influye en la actividad fotocatalítica: los defectos del material tales como bordes de grano o estados superficiales aumentan la recombinación. Hasta ahora, los intentos por relacionar la estructura del sólido con la actividad fotocatalítica se han realizado desde un punto de vista fenomenológico y en la mayoría de los trabajos se ha evaluado la actividad catalítica de sólidos de TiO_2 no comparables. Estos trabajos han llevado a la conclusión que anatasa es la fase fotoactiva de TiO_2 mientras que la fase rutilo tiene baja actividad fotocatalítica [13]. Sin embargo, por razones aun no del todo comprendidas, una mezcla de ambas fases resulta en un catalizador de mayor actividad que las fases por separado [39].

Con respecto a los defectos del material las referencias son escasas. Desde un punto de vista físico estos defectos pueden entenderse como niveles electrónicos interbanda que surgen a partir de la coordinación incompleta de los átomos presentes (vacancias de oxígeno) provenientes de la síntesis del material [40]. Químicamente estos estados superficiales pueden ser identificados como iones Ti(IV) presentes en la interfaz TiO_2 /solución parcialmente coordinados a moléculas de agua. Estos sitios actúan como trampas de electrones según:



y afectan al rendimiento de la fotocatalisis reaccionando con huecos fotogenerados:



Por lo tanto, la actividad catalítica se rige por la microestructura del sólido la cual a su vez está influenciada por el método de síntesis que condiciona las propiedades morfológicas, estructurales, superficiales y electrónicas [41, 42].

1.8 Objetivos

Los factores analizados en el apartado anterior conducen a que el estudio pormenorizado de la actividad fotocatalítica de TiO_2 debe plantearse a través de una síntesis racional que permita obtener materiales diferentes en forma reproducible y con control de su microestructura. Para lograr este cometido es necesario tener herramientas para la caracterización estructural de sólidos soportados o autosoportados y un conocimiento del sistema fotocatalítico en el que los sólidos serán evaluados. En este punto, la interfaz semiconductor-electrolito juega un papel fundamental.

Por lo tanto el objetivo central de esta tesis consiste en racionalizar el rol de la microestructura del sólido en fotocatalisis y fotoelectrocatalisis.

En el capítulo 2, se describe el comportamiento fotoelectrocatalítico frente a una mezcla de fotolitos con diferente afinidad por la superficie utilizando un sólo tipo de película de TiO_2 . Este parte del trabajo tuvo como objetivo confirmar la hipótesis que los procesos más importantes ocurren mediados por la superficie.

Dado que se demuestra en el capítulo 2 que la adsorción juega un rol importante en sistemas complejos, en el capítulo 3 se analiza la dependencia de la adsorción de los carboxilatos sobre películas de TiO_2 con el potencial. Para llevar adelante este objetivo se diseñó un experimento utilizando la técnica de SNIFFTIR con una celda de capa delgada utilizando un electrodo de TiO_2 .

La racionalización de la síntesis y las estrategias elegidas para obtener una serie de películas y membranas en los cuales se varía gradualmente la densidad de defectos se muestran en el capítulo 4.

La síntesis de ambos materiales se realizó bajo las mismas condiciones para comparar entre ellos la actividad catalítica. La microestructura de los materiales está fuertemente regida por la química de superficie de las partículas y por el tratamiento térmico. La caracterización de las películas se realizó por AFM, elipsometría y difracción de rayos X (DRX) y la de las membranas por DRX y adsorbimetría BET.

En el capítulo 5 se describe el método desarrollado para cuantificar la densidad de defectos Ti(III) -que actúan como trampas de huecos- en las películas de TiO_2 obtenidas en el capítulo 4. La cuantificación se realizó por transmitancia diferencial UV-Visible en función del potencial.

En base a las conclusiones obtenidas en los capítulos 3, 4 y 5, en el capítulo 6 se lleva a cabo la comparación de la actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica frente al salicilato con el mismo tipo de sólido y la relación de la actividad fotoelectrocatalítica a partir de variables

electroquímicas como la intensidad de fotocorriente con la cristalinidad del sólido y la densidad de defectos.

Debido a la variedad de metodologías y técnicas llevada a cabo a lo largo de la Tesis, se consideró conveniente la separación dentro de cada capítulo (2 a 6) en introducción, diseño experimental, resultados y discusión.

Las conclusiones generales del trabajo se incluyen en el capítulo 7.

1.9 Bibliografía

- 1 Cumbre para la tierra. Programa 21. Capítulo 18 Declaración de Río para el medio ambiente y desarrollo. UN Department of economics and social affairs. UN 1999
- 2 El derecho al agua. Departamento de Información Pública de las Naciones Unidas, DPI 2293, 2003
- 3 The UN world water development report: Water for People, Water for Life. UN 2002
- 4 Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Editado por M.A. Blesa. CYTED, 2001
- 5 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ollis, D. F.; Al-Ekabi, H.; editores, Elsevier, 1993.
- 6 Fujishima, A; Honda, K; Nature; 1972, 238, 37
- 7 Carey, J.H; Lawrence, J.; Tosine, H. M.; Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1976, 16, 697
- 8 Prudden, A. L.; Ollis, D. F.; Environ. Sci. Technol. 1983, 17, 628
- 9 Ollis, D. F.; Environ. Sci. Technol. 1985, 19, 480
- 10 Muszkat, L.; Bir, L.; Feigelson, L.; J Photochem. Photobiol. A: Chemistry 1992, 65, 409
- 11 Xu, Y.; Langford, C.; Langmuir 2001, 17, 897-902
- 12 Kormann, C.; Bahnemann, D.W.; Hoffman, M.R.; Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 494-500
- 13 Hoffman, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; Chem. Rev., 1995, 95, 69.
- 14 Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; Environ. Sci. Tech; 1991, 25, 1523
- 15 Frank, S. N.; Bard, A. J.; J.A.C.S, 1979, 1, 303
- 16 Wei; C.; Lin, W.; Zanai, Z.; Williams, K.; Kruzic, A.P.; Smith, R.L.; Rajeshawar, K.; Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 934
- 17 Pichat, P.; Disdier, J.; Hoang-Van, C.; Mas, D.; Goutailler, G.; Cat. Today, 2000, 63, 363
- 18 Semiconductor Electrodes, Editado por H. O. Flinkea, Elsevier 1988
- 19 Bahnemann, D. Solar Energy 2005, 77, 445-459
- 20 Informe Anual PSA 2003, Plataforma Solar de Almería. Ciemat 2003
- 21 Kim, D.H.; Anderson, M.A. Environ. Sci. Technol. 1994, 28(3), 479
- 22 Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P.V.; J. Phys Chem. 1993, 97, 9040
- 23 Cornu, C.J.G.; Colussi, A.J.; Hoffmann, M.R.; J. Phys. Chem. B; 2001, 105, 1351
- 24 Valnice, M.; Zaroni, B.; Sene, J.J.; Anderson, M.A J. Photochem. Photobiol. A: 2003, 157, 55
- 25 Waldner, G.; Pourmodjib, M.; Bauer, R.; Neumann-Spallart, M.; Chemosphere, 2003, 50, 989
- 26 Leng, W. H.; Zhang, Z.; Zhang, J.Q J. Mol. Cat. A: Chemical, 2003, 206, 239.
- 27 Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A.; J. Photochem. Photobiol. 2000, 1, 1
- 28 Mills, A.; Hill, G.; Bhopal S.; Parkin I.P.; O'Neill S. A.; J. Photochem. Photobiol. A Chem: 2003, 160, 185
- 29 Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.;

-
- Shimohigoshi, M.; Watanabe, T.; Nature 1997, 388, 431
- 30 Candal, R.J.; Zeltner, W.A.; Anderson, M.A.; Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 3443
- 31 Oliva, F.; Avalle, L.; Santos, E.; Cámara, O.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem 2002, 146, 175
- 32 Calvo, M.E.; Candal, R.J.; Bilmes, S.A.; Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 4132
- 33 Ranjit, K.T.; Willner, I.; Bossmann, S.H.; Braun, A.M.; Environ.Sci.Technol.; 2001, 35, 1544
- 34 DiPaola, G.Marcı, L.Palmisano, M.Schiavello, K.Uosaki, S.Ikeda, and B.Ohtani; J. Phys.Chem. B 2002, 106, 637.
- 35 O'Regan, B.; Grätzel, M.; Nature 1991, 353, 737
- 36 Sakthivel, S.; Janczarek, M.; Kisch, H. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 19384
- 37 Vinodgopal, K.; Kamat, P.; Environ. Sci. Tech. 1995, 29, 3
- 38 Schattka, J.H.; Shchukin, D.G.; Jia, J.; Antonietti, M.; Caruso M.; Chem. Mater. 2002, 14, 5103-5108
- 39 Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C.; J. Phys. Chem.B. 2003 , 107 , 4545
- 40 Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J.T.; J. Phys. Chem. 1994, 98, 11733
- 41 Sclafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M., J. Phys. Chem. 1990, 94, 829
- 42 Gracia, F.; Holgado, J.; González-Elipse, A.; Langmuir 2004, 20, 1688

Capítulo 2

Fotoelectrocatalisis de mezclas de compuestos orgánicos con films de TiO₂

Tanqueray and tonic's my favorite mix
I don't like anything colored pink
That just stinks...it's not for me
The Ramones ("somebody put something in my drink")

2.1 Introducción

Existen reportados en la literatura estudios cinéticos de una cantidad importante de compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos en agua plausibles de ser degradados por fotoelectrocatalisis [1,2]. Sin embargo, los sistemas reales suelen ser mucho más complejos y el estudio de la cinética de degradación para cada componente es una tarea sumamente complicada. Hasta el momento los esfuerzos encarados en esta dirección se limitan a analizar el comportamiento general del sistema [3].

Una primera aproximación hacia los sistemas reales puede realizarse simplificando el sistema al estudio de la cinética de fotodegradación de mezclas de compuestos orgánicos característicos (COC). Desde un punto de vista cinético, en fotocatalisis los COC pueden clasificarse en dos grupos representativos:

a) compuestos que se quimisorben en la superficie de TiO₂ en los cuales el paso inicial del mecanismo de fotocatalisis es la transferencia directa de un hueco fotogenerado en el fotocatalizador hacia el complejo superficial

b) compuestos que interactúan débilmente con la superficie en los que el paso inicial involucra una reacción bimolecular con un hueco atrapado (por ejemplo radicales hidroxilos superficiales -OH•)

Si bien esta aproximación es químicamente aceptable, el comportamiento de los sistemas reales a menudo presenta desviaciones a lo que debiera ser una simple combinación de procesos de sistemas monocomponentes debido a la aparición de efectos competitivos, inhibitorios y/o cooperativos. La determinación, análisis y comparación de las cinéticas de degradación de mezclas de COC permite poner en evidencia la magnitud de los efectos.

El objetivo de esta parte del trabajo es analizar la cinética de fotodegradación asistida por potencial de soluciones acuosas coneniendo dos COC. El criterio de selección de los COC se basó en sus afinidad por la superficie de TiO₂ y en la experiencia previa del grupo en la

fotoelectrocatalisis de dos de ellos: metanol y salicilato. Las características relevantes de estos COC son:

i) metanol: no se adsorbe apreciablemente sobre el TiO₂ en medio acuoso [4] y su oxidación fotocatalítica es mediada por huecos atrapados [5]

ii) oxalato: la adsorción sobre es TiO₂ dependiente del pH [6] y su velocidad de degradación sigue una cinética de primer orden aparente [7, 8]

iii) salicilato: la adsorción sobre TiO₂ es dependiente del pH tanto en suspensiones como en films y los intermediarios de reacción pueden permanecer en la superficie del mismo [9]

La predicción del comportamiento fotocatalítico en sistemas binarios de COC no ha sido llevada a cabo, pudiéndose encontrar diversos efectos tales como menor degradación del compuesto que se adsorbe menos, incremento en la densidad superficial de los intermediarios de reacción e inhibiciones producida por estos últimos.

Gran parte de la estrategia experimental está basada en mediciones de intensidad de fotocorriente (I_{ph}) la cual está directamente relacionada con las cinéticas de transferencia de carga. Las contribuciones hacia la fotocorriente provienen de los huecos fotogenerados y transferidos a especies reducidas y de la inyección de electrones en la banda de conducción por parte de intermediarios parcialmente oxidados. También se utilizaron técnicas voltamperométricas que permiten detectar especies oxidadas sobre la superficie de TiO₂. Por último se determinaron las concentraciones de COC antes y después de fotodegradar y la carga circulada por la celda, lo cual permite poner en evidencia mecanismos de competencia superficial.

El punto de partida para efectuar este análisis lo constituye la cinética de fotodegradación de soluciones de COC en los sistemas simples: metanol y salicilato han sido estudiados [4,5,10-14], mientras que las referencias a oxalato son escasas [8], por lo tanto previamente al análisis de las mezclas se analizará el comportamiento fotoelectrocatalítico de oxalato.

El capítulo se divide en dos partes: en la primera se hace un análisis cinético de la fotooxidación de los COC a partir de valores de fotocorriente mientras que en la segunda parte se pone énfasis en la fotodegradación de los COC dando lugar a los experimentos a tiempos largos.

2.2 Diseño Experimental

Se realizaron dos tipos de experimentos:

i) tiempos cortos: se ilumina durante 90 segundos

ii) tiempos largos se ilumina durante 3600 segundos

Los detalles del diseño se encuentran en el apéndice de este capítulo.

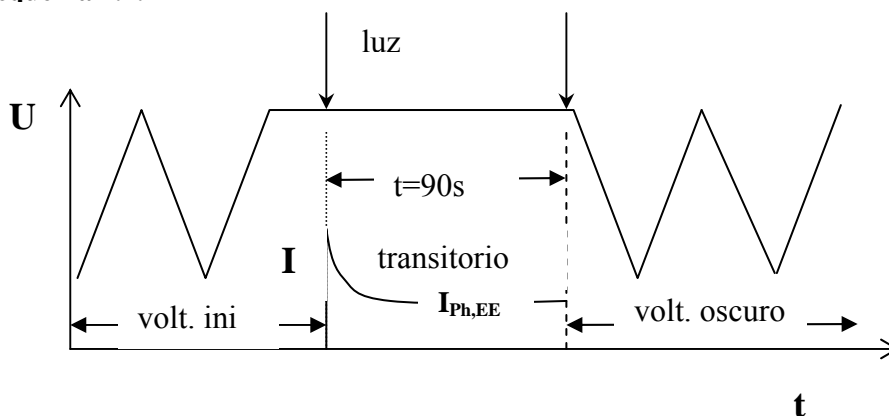
2.2.1. Experimentos a tiempos cortos

En estos experimentos se registra la corriente en función del tiempo. Los transitorios de fotocorriente se adquieren para cada cambio en la concentración de alguno de los fotolitos presentes (tanto en sistemas simples como en mezclas). Las soluciones de fotolitos se hacen en electrolito soporte. El electrolito soporte elegido para estos experimentos y para todas las medidas electroquímicas de esta Tesis es una solución 0,1M de NaClO_4 regulada a $\text{pH}=3$. La baja afinidad por parte del anión perclorato por la superficie de TiO_2 hace que no se produzcan interferencias debidas a su empleo.

Si bien la forma del transitorio puede dar una idea de los procesos que ocurren [5] en este caso es más interesante el análisis del valor de la fotocorriente del estado estacionario ($I_{\text{Ph,EE}}$) lo cual permite confirmar o descartar las cinéticas de fotooxidación propuestas para los fotolitos.

Los experimentos se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento: se aplica en oscuridad un barrido cíclico de potencial entre $-0,67$ y $0,60$ V a un electrodo de film de TiO_2 en una solución de electrolito soporte saturado en N_2 (a potenciales menores a $0,80$ V, el ITO no es estable). Una vez obtenido un voltagrama reproducible se fija el potencial a $0,60$ V durante 30 segundos, al cabo de los cuales se abre el obturador. Manteniendo el potencial fijo, se ilumina al electrodo de trabajo durante un intervalo de 90 segundos y se registra el transitorio de fotocorriente. El valor de $I_{\text{Ph,EE}}$ se alcanza entre los 25 y 45 segundos de comenzada la iluminación y permanece constante hasta la finalización de la misma. La posible fotocorrosión del electrodo y los cambios en las concentraciones de los fotolitos involucrados son despreciables en este tiempo de irradiación. Inmediatamente después de apagar la iluminación, se realizan dos barridos de potencial consecutivos comenzando en $U=0,60$ V pasando por $U=-0,67$ Volts y volviendo a $U=0,6$ V registrándose los voltagramas correspondientes. A todos los voltagramas obtenidos luego de iluminar el electrodo los llamaremos de aquí en adelante: voltagramas oscuros. En el esquema 2.1 se resume gráficamente la metodología experimental descripta.

Esquema 2.1.



El procedimiento se repite luego del agregado de una alícuota de la solución madre de fotolito al medio de reacción. Para un determinado fotolito la serie de experimentos se realiza agregando cantidades de la solución madre del fotolito a la celda. Entre cada experimento se espera el tiempo necesario para permitir la desoxigenación (según corresponda) y la posible adsorción del fotolito sobre el electrodo.

Para el estudio de las mezclas se agrega inicialmente uno de los fotolitos a una concentración determinada. Se ilumina y se registra el transitorio de fotocorriente y luego el voltagrama oscuro. Posteriormente se agrega el segundo fotolito y después de esperar un cierto tiempo de mezcla y desoxigenación, se procede con el experimento tal como se detalló anteriormente. A continuación, se agrega otra alícuota del segundo fotolito y así sucesivamente. De este modo, se obtiene información en función de la concentración del segundo fotolito, para una concentración fija del primero (despreciando efectos de dilución menores debido al agregado de las alícuotas). El detalle de las mezclas realizadas es el siguiente:

- a- metanol (Me) 0,16 M + oxalato (Ox) $10^{-5} \text{ M} < C_{\text{OX}} < 0,015 \text{ M}$
- b- metanol (Me) 0,16 M + salicilato (SA) $10^{-5} \text{ M} < C_{\text{SA}} < 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$
- c- salicilato $10^{-3} + \text{oxalato } 10^{-3} \text{ M} < C_{\text{OX}} < 0,02 \text{ M}$
- d- oxalato 0,01M + salicilato $10^{-4} \text{ M} < C_{\text{SA}} < 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

La elección de las concentraciones de cada COC en los experimentos se realizó en base a estudios fotoelectroquímicos previos: la concentración de metanol se mantuvo en 0,16M debido a que a concentraciones bajas el metanol produce poca fotocorriente y además cuando se agrega metanol en este rango de concentraciones a la solución de otro fotolito la variación de los valores de fotocorriente obtenidos no son detectables por esta técnica ($LD = 1 \mu\text{A}$). Las concentraciones de oxalato y salicilato se barrieron entre los valores detallados a fin de recorrer la curva de adsorción superficial en uno de ellos con el otro compuesto presente (metanol) o en concentraciones de saturación superficial en el caso de trabajar con oxalato o salicilato.

Todos los experimentos fueron realizados con electrodos nuevos preparados a partir de un mismo sol. La síntesis del sol y de las películas se detalla en el apéndice de este capítulo.

2.2.2 Experimentos a tiempos largos

Los valores de fotocorriente de estado estacionario ($I_{\text{ph,EE}}$) y el análisis de los voltagramas oscuros permitieron entender los sistemas mixtos y modelar cinéticas de fotooxidación sobre la base del planteo de competencia superficial. Sin embargo, las limitaciones (propias) impuestas en el diseño experimental no permiten ahondar en la degradación de los fotolitos. Por otra parte las tendencias de fotocorriente no necesariamente correlacionan con la fotodegradación [3]. Esto indujo al diseño de experimentos a tiempos largos con el fin de analizar la fotodegradación en

sistemas binarios, poniendo especial énfasis en el comportamiento del salicilato debido a la acumulación de especies intermediarias en los fotoelectrodos de TiO₂.

En estos experimentos se determinaron los moles de salicilato degradados y la carga circulada en el sistema.

La metodología es similar a la descrita para los experimentos a tiempos cortos. Se realiza un barrido cíclico en las mismas condiciones anteriormente planteadas. Luego se reemplaza la solución de electrolito soporte por la solución del sistema a degradar y se adquiere un nuevo voltograma. A continuación se fija el potencial en 0,6V, se ilumina durante 3600 segundos registrándose la fotocorriente y la carga circulada (**Q**) por la celda. Transcurrido este tiempo, se corta la iluminación y se adquieren dos barridos cíclicos entre $U=0,6$ y $-0,67$ Volts. Se retira la solución de la celda y se determinan las concentraciones remanentes de los fotolitos.

Al igual que en los experimentos a tiempos cortos, cada experimento se realizó con un fotoelectrodo de TiO₂ nuevo. Para asegurar la reproducibilidad de las mediciones se midió la respuesta fotoelectroquímica de cada electrodo de acuerdo al siguiente procedimiento: se iluminó al electrodo en una solución de electrolito soporte saturado en N₂ y se registró el valor de la fotocorriente de estado estacionario. Los electrodos con valores de $I_{ph,EE}$ entre 130 y 150 μA se seleccionaron para realizar los experimentos a tiempos largos¹.

A diferencia de los experimentos a tiempos cortos en los que se agregaban alícuotas de una solución madre del segundo fotolito, en estos experimentos la celda fotoelectroquímica se llenó con solución de la composición deseada. Asimismo, se analizó el efecto del O₂ en el proceso. El detalle de los sistemas estudiados es:

a- metanol (Me) 0,16 M	N ₂
b- metanol (Me) 0,16 M + salicilato 10 ⁻⁴ M	N ₂
c- metanol (Me) 0,16 M + salicilato 10 ⁻³ M	N ₂
d- oxalato 10 ⁻³ M	N ₂ y O ₂
e- oxalato 10 ⁻² M	N ₂ y O ₂
f- oxalato 10 ⁻³ M + salicilato 10 ⁻³ M	N ₂ y O ₂
g- oxalato 10 ⁻² M + salicilato 10 ⁻⁴ M	N ₂ y O ₂
h- oxalato 10 ⁻³ M + salicilato 10 ⁻³ M	N ₂ y O ₂
i- salicilato 10 ⁻⁴ M	N ₂ y O ₂
j- salicilato 10 ⁻³ M	N ₂ y O ₂

Todos los sistemas se encuentran disueltos en una solución 0.2M de NaClO₄ en agua.

¹ El 85% de los electrodos sintetizados pudo utilizarse para realizar los experimentos a tiempos largos

La elección de las concentraciones iniciales de cada fotolito en estos experimentos fue determinada a partir de los resultados de los experimentos a tiempos cortos y acotada por los límites de detección para la determinación de la concentración de cada fotolito antes y después de fotodegradar. La determinación de la concentración de salicilato se realizó por espectrofotometría UV-Visible, la determinación de la concentración de oxalato se realizó por cromatografía iónica y la determinación de metanol se realizó por la técnica de head space - cromatografía gaseosa. El detalle de las técnicas utilizadas para las determinaciones de cada analito se incluyen en el apéndice experimental de este capítulo.

2.3 Resultados de experimentos a tiempos cortos

La iluminación de un electrodo de TiO₂ sujeto a un potencial de 0,60 V en una solución de electrolito soporte genera un aumento en la corriente circulada respecto a la corriente en oscuridad. Al valor de fotocorriente de estado estacionario obtenido para electrolito soporte se lo denomina $I_{ph,ES}$. En la mayoría de los casos, $I_{ph,EE}$ en presencia de fotolitos alcanza valores mayores a $I_{ph,ES}$. Sin embargo el incremento en la fotocorriente depende del fotolito utilizado y de la concentración del mismo, tal como se muestra en la figura 2.1 para los casos de metanol, oxalato y salicilato. Si bien se realizaron experimentos hasta $C_{OX}=10^{-3}$ M en este gráfico, los datos obtenidos para oxalato se grafican hasta $C_{OX} = 1,6 \times 10^{-3}$ M para comparar con salicilato (el otro fotolito que se adsorbe).

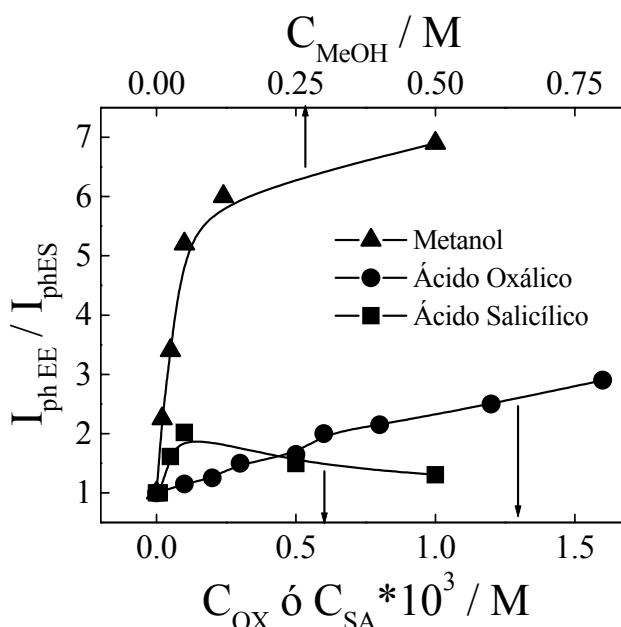


Figura 2.1 Fotocorriente de estado estacionario normalizada en función de la concentración de fotolito orgánico para los sistemas que contienen: (▲)metanol, (●)oxalato o (■) salicilato

2.3.1 Fotoelectrooxidación de oxalato

Dado que no hay información previa sobre oxalato en estas condiciones experimentales se detallan en la figura 2.2a los transitorios de fotocorriente obtenidos para diferentes concentraciones iniciales de oxalato ($10^{-5} \text{ M} - 10^{-3} \text{ M}$) a $\text{pH}=3$.

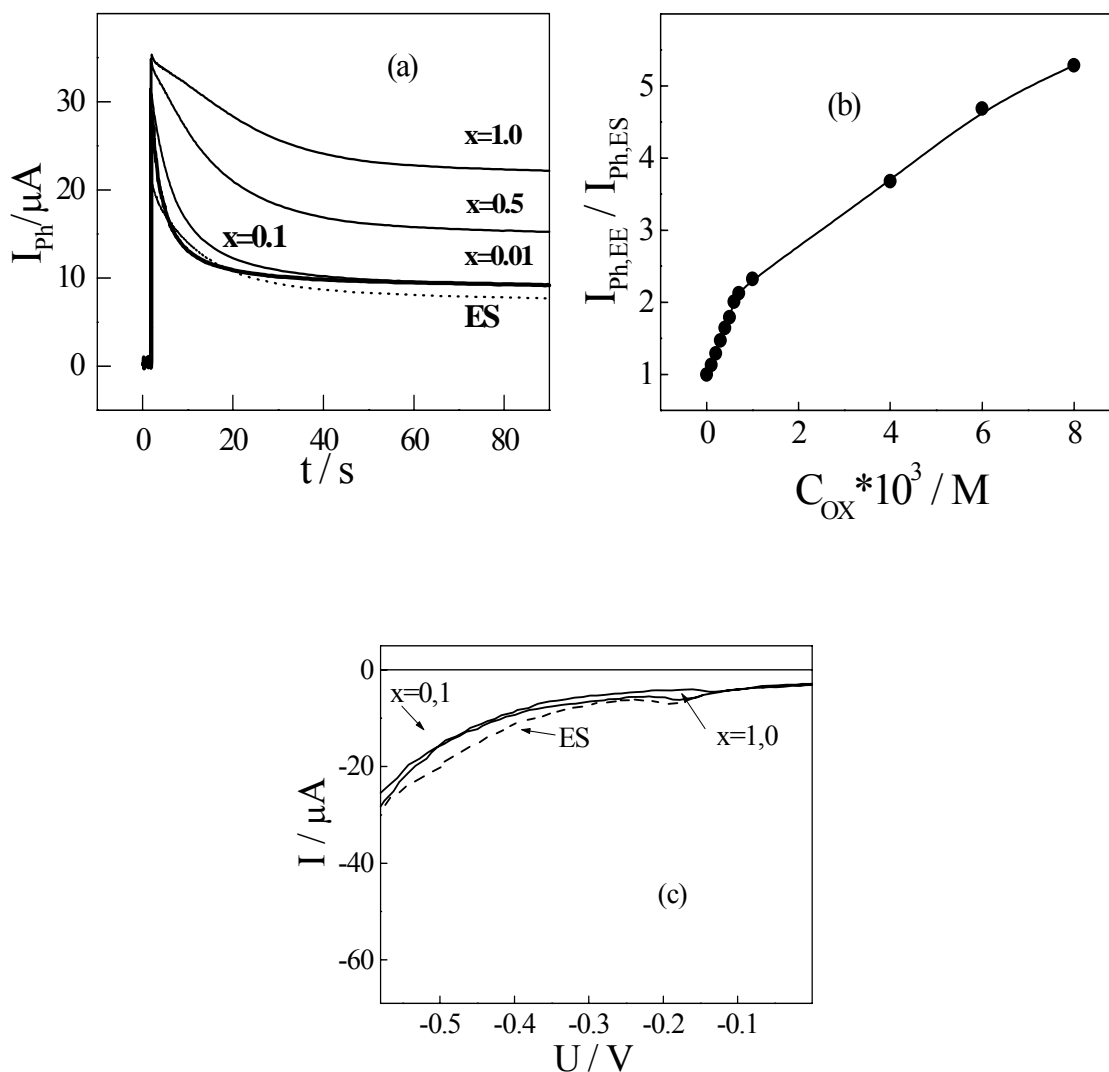


Figura 2.2. (a) Transitorio de fotocorriente en electrolito soporte a diferentes concentraciones de oxalato ($x=C_{\text{OX}}*10^3 \text{ M}$) y (b) fotocorriente de estado estacionario normalizada en función de la concentración de oxalato en una solución de $\text{NaClO}_4 \text{ M}$, $\text{pH}=3$. (c) Voltograma oscuro para concentraciones de oxalato que se indican ($x=C_{\text{OX}}*10^3 \text{ M}$)

El incremento inicial de la corriente producido por la iluminación decae en el tiempo, hasta llegar al valor de estado estacionario, $I_{\text{Ph,EE}}$ cuyo valor depende de C_{OX} , como se ve en la figura 2.2a. La forma del transitorio también depende de la concentración de oxalato: a $C_{\text{OX}} \leq 10^{-4} \text{ M}$, la fotocorriente decae como en el experimento con electrolito soporte, mientras que a

concentraciones mayores ($C_{OX} \geq 4 \times 10^{-4}$ M) la fotocorriente decae de una manera más suave. El incremento en $I_{Ph, EE}$ (normalizado por $I_{Ph, ES}$) en función de la concentración de oxalato se muestra en la figura 2.2b observándose un cambio en la pendiente a partir de $C_{OX} = 10^{-3}$. En la figura 2.2c se muestran los voltagramas oscuros para dos concentraciones de oxalato y para electrolito soporte, sin detectar productos adsorbidos sobre el electrodo.

2.3.2. Fotoelectrooxidación de mezclas

a- Metanol + Oxalato

En la figura 2.3a se muestra la respuesta de la fotocorriente en el tiempo para distintas cantidades de oxalato agregadas a una solución 0,16 M de metanol en electrolito soporte.

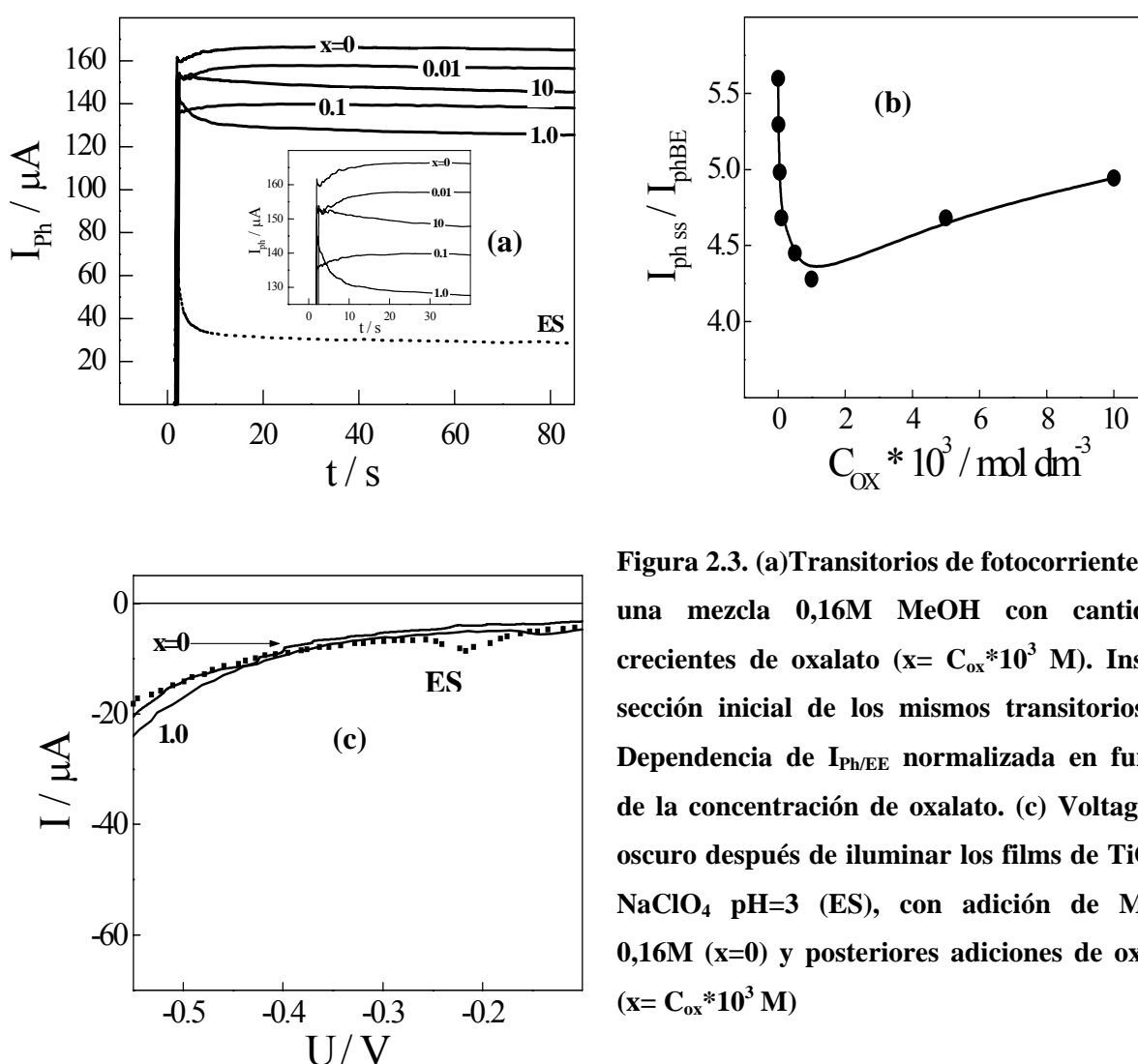


Figura 2.3. (a) Transitorios de fotocorriente para una mezcla 0,16M MeOH con cantidades crecientes de oxalato ($x = C_{ox} * 10^3$ M). Inserto: sección inicial de los mismos transitorios. (b) Dependencia de $I_{Ph/EE}$ normalizada en función de la concentración de oxalato. (c) Voltagrama oscuro después de iluminar los films de TiO₂ en NaClO₄ pH=3 (ES), con adición de MeOH 0,16M ($x=0$) y posteriores adiciones de oxalato ($x = C_{ox} * 10^3$ M)

Como se observa en la figura 2.3b, la incorporación de oxalato hasta concentraciones cercanas a 10^{-3} M reduce el valor de $I_{Ph,EE}$. Un posterior incremento en la concentración de oxalato produce el aumento de $I_{Ph,EE}$.

En el inserto de la figura 2.3a, se muestra la forma del comienzo del transitorio: a bajas concentraciones, la forma es similar a la del transitorio de metanol, mientras que a concentraciones mayores, la forma del transitorio es similar a la del oxalato.

Con respecto a los voltagramas oscuros -obtenidos una vez iluminado el electrodo- (figura 2.3c), tanto para el caso del metanol solo o en la mezcla metanol-oxalato, no existen picos en la región catódica, indicando que sobre la superficie del electrodo no hay especies parcialmente oxidadas.

b- Metanol + Salicilato

En la figura 2.4a se muestran los transitorios de fotocorriente obtenidos a partir de una solución 0,16M de metanol en electrolito soporte a la que fueron agregándose distintas alícuotas de una solución de salicilato. Al igual que en el caso anterior, se observa que a concentraciones bajas de salicilato, la forma de los transitorios es similar a los del metanol, mientras que a concentraciones más elevadas los transitorios son similares a los del salicilato.

En la figura 2.4b se observa la variación de $I_{Ph,EE}$ normalizado con la concentración de salicilato en la mezcla. Para comparar se graficaron los valores de $I_{Ph,EE}$ normalizados del sistema simple de salicilato. En los voltagramas oscuros obtenidos luego de la iluminación (Figura 2.4c) se detecta un pico a $U=-0,22V$ que corresponde a la acumulación de especies oxidadas sobre la superficie del electrodo. Este pico se observa en concentraciones elevadas de salicilato tanto en la mezcla con metanol como en el sistema simple (este último no se muestra en el gráfico)

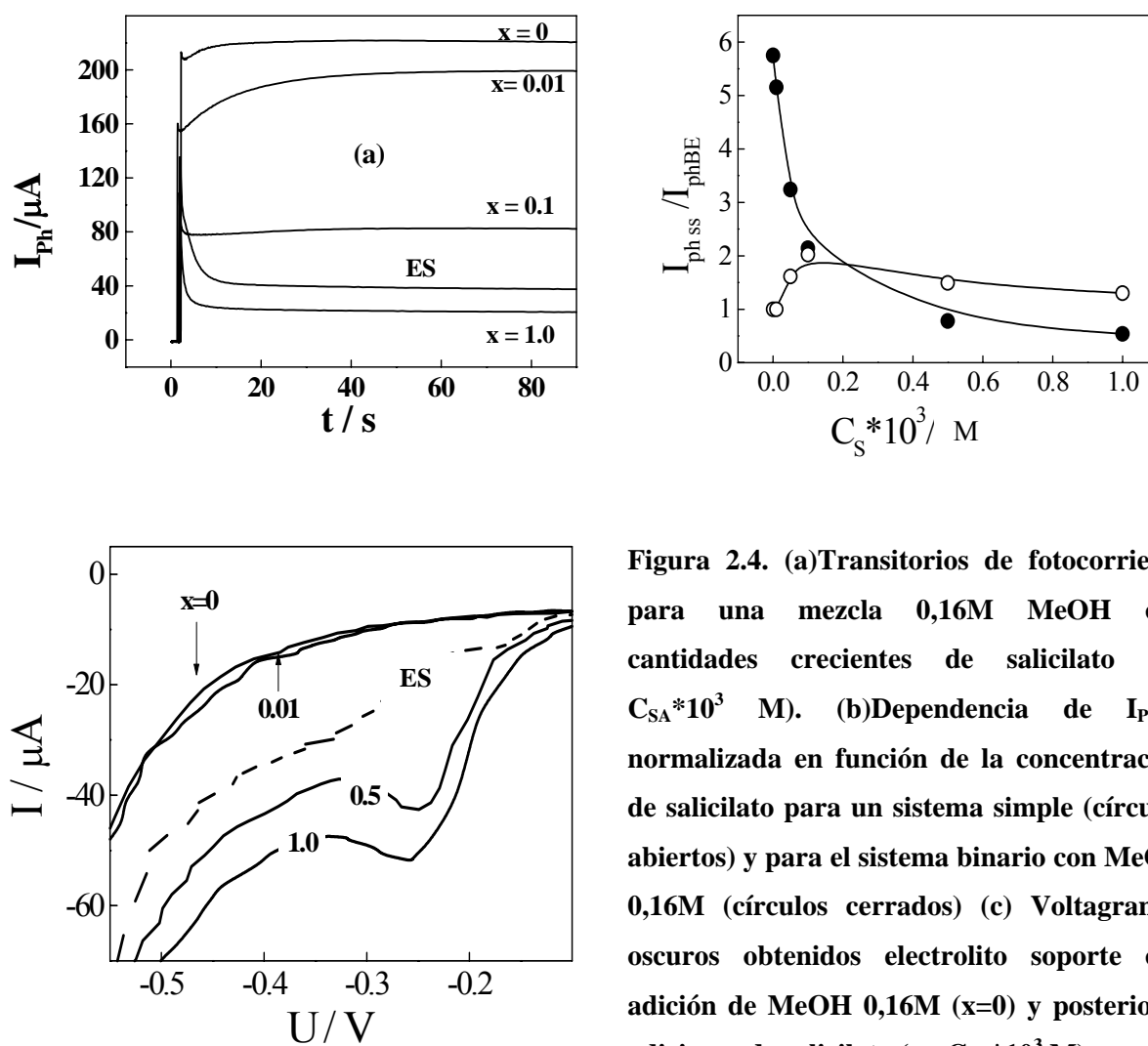


Figura 2.4. (a) Transitorios de fotocorriente para una mezcla 0,16M MeOH con cantidades crecientes de salicilato ($x = C_{SA} \cdot 10^3$ M). (b) Dependencia de $I_{ph,EE}$ normalizada en función de la concentración de salicilato para un sistema simple (círculos abiertos) y para el sistema binario con MeOH 0,16M (círculos cerrados) (c) Voltagramas oscuros obtenidos electrolito soporte con adición de MeOH 0,16M ($x=0$) y posteriores adiciones de salicilato ($x = C_{SA} \cdot 10^3$ M)

c- Oxalato + Salicilato

En este sistema binario, ambos fotolitos tienen una alta afinidad por la superficie. Los experimentos mostraron que los transitorios de fotocorriente dependen del orden en que se agregan los fotolitos al sistema (preadsorción) y de la concentración de cada uno de los mismos tal como se los muestra en la figura 2.5a y b. En todos los casos, el valor de $I_{ph,EE}$ es mayor al valor obtenido en el sistema simple de salicilato (Figura 2.5c). A partir de los voltagramas oscuros se observa que en los experimentos en los que el salicilato es preadsorbido, las especies oxidadas adsorbidas sobre el electrodo, son parcialmente removidas por el agregado de oxalato (Figura 2.5d). Asimismo, cuando se preadsorbe oxalato, en ningún caso se detectan especies parcialmente oxidadas (Figura 2.5e).

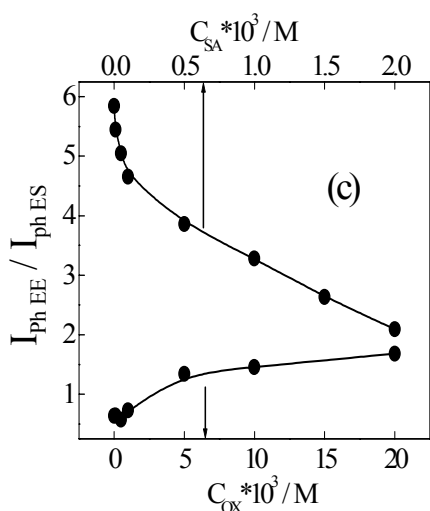
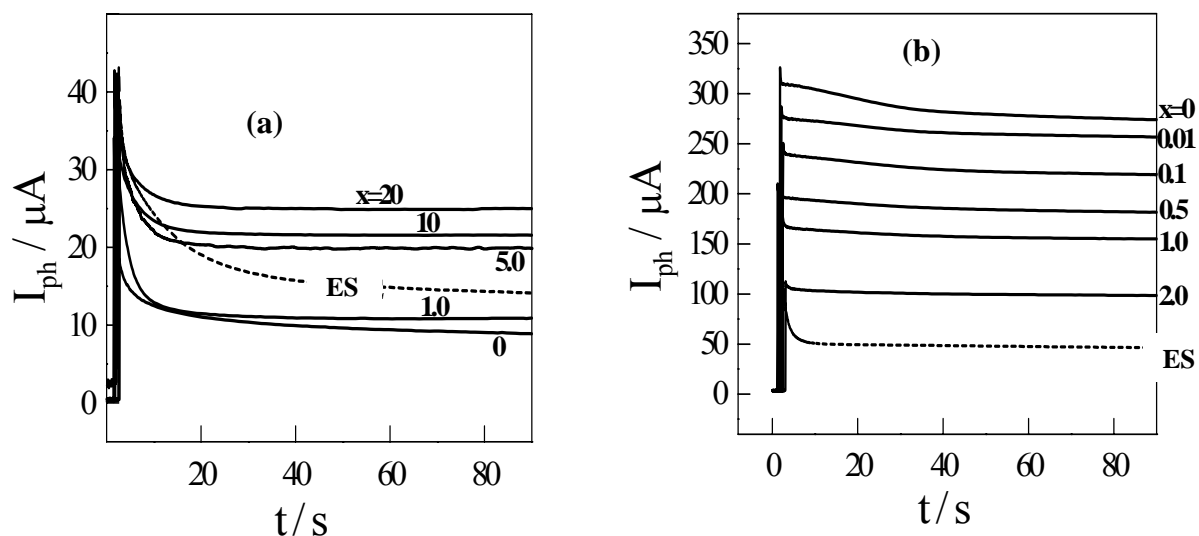
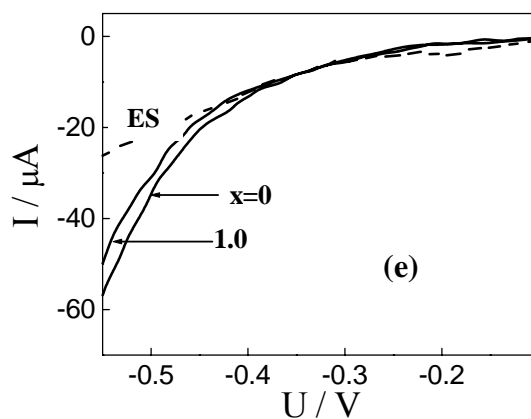
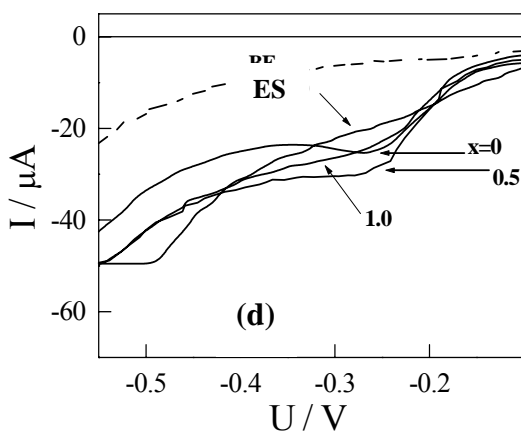


Figura 2.5 (a) Transitorios de fotocorriente para una mezcla de oxalato 0,01M y diferentes concentraciones de salicilato ($x=C_{SA} 10^3M$). (b) Transitorios de fotocorriente para una mezcla de salicilato 0,01M y diferentes concentraciones de oxalato ($x=C_{OX} 10^3M$). (c) $I_{Ph,EE} / I_{Ph,ES}$ normalizada en función de la concentración de salicilato (eje superior) y en función de la concentración de oxalato (eje inferior). (d) Voltagramas oscuros obtenidos con electrolito soporte (ES) y oxalato 0,01M con salicilato agregado ($x=C_{SA} 10^3M$). (e) Voltagramas oscuros obtenidos para electrolito soporte (ES) y para salicilato 0,001M con oxalato agregado ($x=C_{OX} 10^3M$).



d- Fotoelectrooxidación bajo oxígeno

Los experimentos descriptos previamente se realizaron en condiciones anaerobias para minimizar la oxidación en fase homogénea. Sin embargo, gran parte de los sistemas reales funcionan en aire y es de esperar algún efecto importante del oxígeno, en especial para el caso en que los intermediarios oxidados se acumulan sobre la superficie del electrodo.

Comparando los valores de $I_{ph,EE}$ de los sistemas simples saturados en O₂ con los sistemas saturados en N₂, se observa que con oxalato se obtiene el mismo valor mientras que con metanol hay una disminución del 60%. El comportamiento del salicilato depende del grado de cubrimiento del electrodo: en O₂ y a altos grados de cubrimiento hay un incremento de la fotocorriente, mientras que a bajos cubrimientos se obtienen los mismos valores tanto en N₂ como en O₂.

La figura 2.6 muestra el efecto del oxígeno para el sistema metanol-salicilato. A bajas concentraciones de ácido, el valor de $I_{ph,EE}$ normalizado es menor en O₂ que en N₂, mientras que a altas concentraciones, $I_{ph,EE}$ normalizada es mayor en presencia de O₂. Por otra parte, en el sistema oxalato –salicilato hay un notable incremento de la fotocorriente en presencia de O₂.

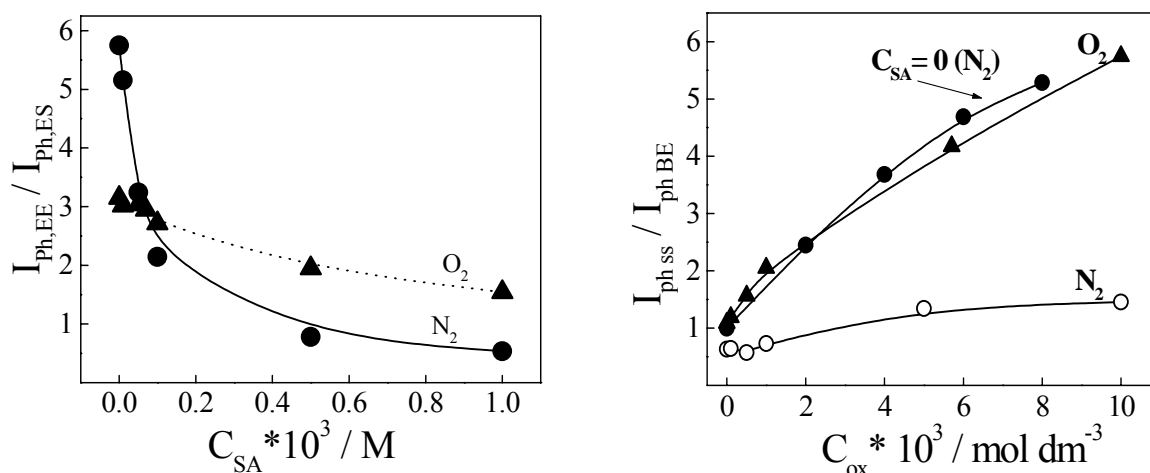


Figura 2.6. (a) Valores de $I_{ph,EE}$ normalizados en función de la concentración de salicilato para el sistema metanol 0,16M-salicilato en soluciones de electrolito soporte saturado en N₂ (●) y en O₂ (▲). (b) $I_{ph,EE}$ en función de la concentración de oxalato en un sistema mixto salicilato 10⁻³M-oxalato en soluciones saturadas en N₂ (○) y en O₂ (▲). Se incluyen los datos obtenidos para el sistema simple oxalato en N₂ (●).

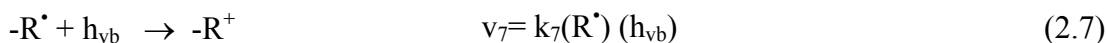
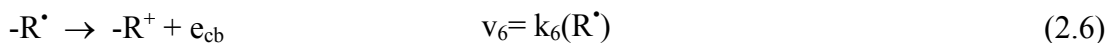
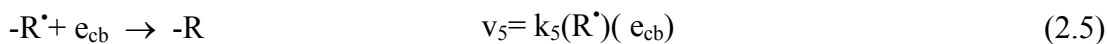
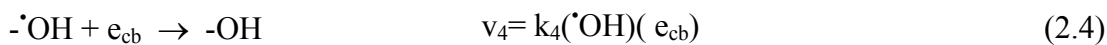
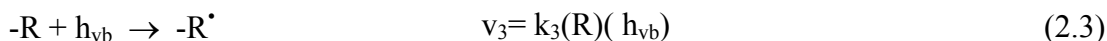
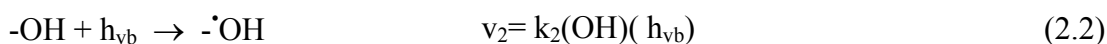
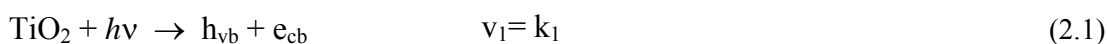
En ambos casos, los voltagramas oscuros obtenidos después de iluminar muestran una disminución de los productos de oxidación adsorbidos sobre el electrodo.

2.4 Análisis de resultados

El proceso fotooxidativo para cualquier fotolito adsorbido puede visualizarse en la tabla 2.1. El primer paso es la generación de un par electrón–hueco por los fotones incidentes. Los huecos fotogenerados que escapan de la recombinación pueden ser atrapados por OH superficiales, o bien pueden ser atrapados por especies adsorbidas y producir un radical parcialmente oxidado. Estos huecos atrapados en OH[•] o R[•] superficiales pueden recombinarse con los electrones fotogenerados. Las especies radicalarias parcialmente oxidadas pueden continuar oxidándose inyectando un electrón en la banda de conducción o reaccionando en fase homogénea con otro fotolito.

Dentro de este esquema general, cada fotolito tiene su camino de reacción característico dependiendo de su afinidad por la transferencia directa de hueco y del potencial rédox de la cupla R⁺/R[•] la que determina la probabilidad de la inyección de carga.

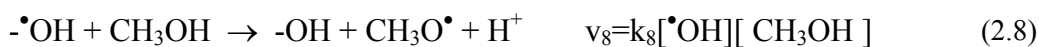
TABLA 2.1



2.4.1 Sistemas Simples

2.4.1.1 Metanol

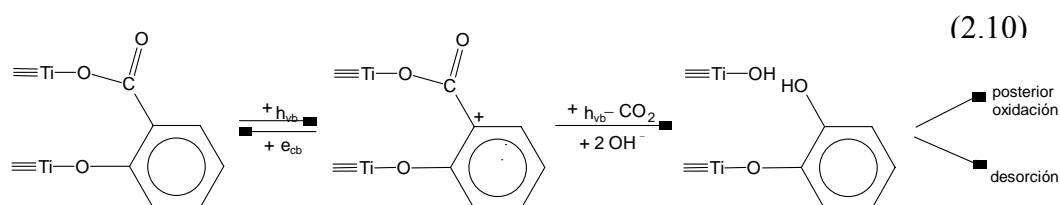
Metanol, salicilato y oxalato exhiben diferentes transitorios de fotocorriente. El metanol tiene poca afinidad por la superficie en un medio acuoso [4,11] y el rápido decaimiento inicial de la fotocorriente se debe a la diferencia entre el confinamiento de huecos y las reacciones de recombinación superficial. Posteriormente, la reacción entre OH[•] y metanol produce un incremento en la cantidad de radicales α-hidroximetilos los cuales pueden inyectar electrones en la banda de conducción del TiO₂, aumentando el valor de la fotocorriente. Por lo tanto, es necesario agregar dos pasos más en el esquema de reacción anterior:



En presencia de oxidantes tales como O₂, los radicales α -hidroximetilos pueden oxidarse por un camino paralelo que compite con la reacción 2.9, observándose una disminución de la fotocorriente. El consumo de OH[•] por metanol es confirmado por la ausencia de especies en el voltagrama de la figura 2.3c. Por lo que la similitud entre de la curva I_{PH,EE} vs [MeOH] con una isoterma de adsorción tipo *Langmuir* es el resultado de la competencia de los procesos de recombinación superficial y la reacción subsiguiente.

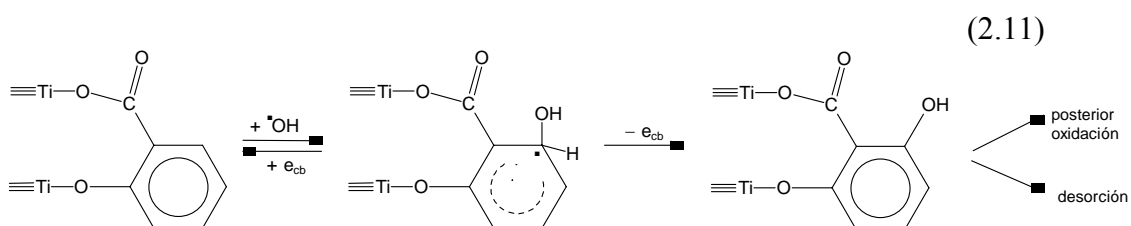
2.4.1.2 Salicilato

El salicilato forma complejos superficiales sobre TiO₂ [15] y su fotooxidación procede por transferencia directa de huecos. Sin embargo el esquema de reacción para la oxidación de salicilato no está del todo claro, tal como se puede ver a partir de la forma de I_{PH,EE} vs C_{SA}. A altos cubrimientos de salicilato, los pasos iniciales involucran al menos dos transferencias consecutivas de huecos:



Si bien la presencia de catecol ha sido detectada como intermediario luego de una tiempo prolongado de iluminación [12] existen algunos caminos paralelos, muchos de los cuales involucran transferencia directa de huecos a especies intermediarias adsorbidas o reacciones superficiales bimoleculares [16] siendo éstas las responsables de la aparición del pico catódico cercano a -0,22V. Por otra parte a bajos cubrimientos de salicilato, los OH superficiales difunden y reaccionan con el fotolito adsorbido, los intermediarios generados pueden inyectar electrones en la banda de conducción incrementando la fotocorriente:

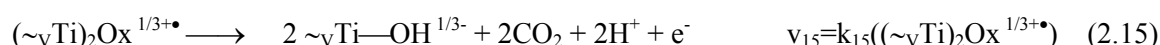
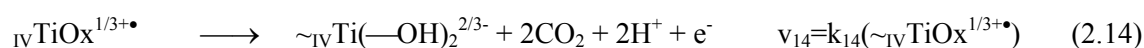
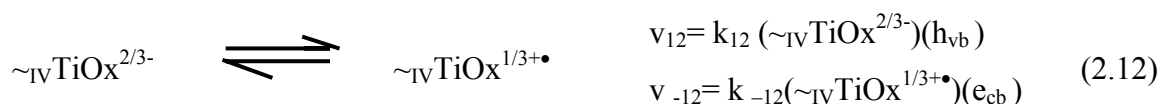
A altos cubrimientos, la fracción libre de grupos OH disminuye y la reacción procede a través de la vía detallada en la ecuación 2.10



2.4.1.3 Oxalato

La ausencia de un mínimo en los transitorios obtenidos es una consecuencia de la quimisorción, la cual favorece la transferencia directa de huecos; por lo tanto la forma de la curva de $I_{ph,EE}$ vs C_{OX} tiene la forma de la isoterma de adsorción superficial. El oxalato se adsorbe al TiO₂ formando complejos de distinta estructura superficial [6]. Si se utiliza el mismo razonamiento empleado para el salicilato, la reacción superficial con los -OH de titanios con diferente coordinación, llamados sitios A: ($\sim_V Ti-OH^{1/3-}$); y sitios C: ($\sim_{IV} Ti-(OH)_2^{2/3-}$) dan lugar a los complejos superficiales ($\sim_V Ti)_2Ox^{2/3-}$) y ($\sim_{IV} TiOx^{2/3-}$) respectivamente. Los subíndices \sim_V y \sim_{IV} denotan la coordinación hacia el sólido del titanio sito en la interfaz semiconductor-electrolito. De forma tal que los sitios A corresponden a Ti en un plano de la superficie, mientras que los sitios C corresponde a Ti en la intersección de dos planos superficiales del cristal de TiO₂ [15]. Ambos complejos superficiales son eficientes atrapadores de huecos produciendo radicales $C_2O_4^{\bullet-}$ adsorbidos.

La ruptura del enlace C-C produce $CO_2^{\bullet-}$ que es un intermediario fuertemente reductor [17] que se oxida a CO_2 e inyecta carga en la banda de conducción en un mecanismo denominado *photo-Kolbe* :



Estas dos últimas reacciones incrementan la fotocorriente tal como se ve en la figura 2.2. En contraste con el caso del salicilato, los productos de oxidación del oxalato $-CO_2^-$, interactúan débilmente con la superficie, dejando libres los sitios para la adsorción de otra molécula de oxalato.

2.4.2 Mezclas

2.4.2.1 Oxalato-Metanol

En las mezclas oxalato-metanol, la respuesta fotoelectroquímica puede analizarse de la siguiente forma: a medida que aumenta la relación oxalato/metanol, la adsorción del oxalato

inhibe la formación de OH[•] generando una disminución en la velocidad de reacción. Como la generación de alfa hidroximetilradicales por reacción de metanol con C₂O₄^{•-} o CO₂ no es importante, se obtiene como resultado una disminución de la fotocorriente. Por lo tanto en un sistema binario metanol-oxalato, la oxidación de metanol es inhibida mientras que la oxidación de oxalato procede según el comportamiento observado en las soluciones libres de metanol. Sobre esta base, el esquema de reacción para la mezcla oxalato-metanol puede ser descrito combinando las reacciones (2.1), (2.2), (2.4), (2.5), (2.8), (2.9) y (2.12-2.15).

La validez de este planteo se refuerza teniendo en cuenta que no aparecen intermediarios reducibles en los voltagramas oscuros, del sistema simple y de la mezcla. Bajo estas condiciones, se puede expresar la fotocorriente de estado estacionario en términos de velocidades de reacción.

La relación entre I_{Ph,EE} y C_{OX} se teniendo en cuenta estas condiciones de contorno:

i) flujo electrones = flujo huecos

$$I_{Ph,EE}/FA = v_{12} + v_{13} + v_2 + v_{14} + v_{15} + v_9 - v_{-12} - v_{-13} - v_4 - v_5 \quad (2.16)$$

ii) Estado estacionario para todos los intermediarios

$$0 = \frac{\partial((\sim_V Ti)_2 OX^{1/3+})}{\partial t} = v_{13} - v_{-13} - v_{-15} = k_{13}(h)((\sim_V Ti)_2 OX^{2/3-}) - k_{-13}((\sim_V Ti)_2 OX^{1/3+})(e) - k_{15}((\sim_V Ti)_2 OX^{1/3+}) \quad (2.17)$$

$$0 = \frac{\partial(\sim_{IV} TiOX^{1/3+})}{\partial t} = v_{12} - v_{-12} - v_{14} = k_{12}(h)(\sim_{IV} TiOX^{2/3-}) - k_{-12}(\sim_{IV} TiOX^{1/3+})(e) - k_{14}(\sim_{IV} TiOX^{1/3+}) \quad (2.18)$$

$$0 = \frac{\partial(\cdot CH_3O)}{\partial t} = v_8 - v_5 - v_9 = k_8(CH_3OH)(\cdot OH) - k_5(\cdot CH_3O)(e) - k_9(\cdot CH_3O) \quad (2.19)$$

$$0 = \frac{\partial(\cdot OH)}{\partial t} = v_2 - v_4 - v_8 = k_2(OH)(h) - k_4(\cdot OH)(e) - k_8(CH_3OH)(\cdot OH) \quad (2.20)$$

A partir de las ecuaciones 2.16 a 2.20 se calcula la concentración de estado estacionario en cada intermediario obteniéndose:

$$((\sim_V Ti)_2 OX^{1/3+})_{EE} = \frac{k_{13}((\sim_V Ti)_2 OX^{2/3-})(h)}{k_{-13}(e) + k_{15}} \quad (2.21)$$

$$(\sim_{IV}TiOx^{1/3+})_{SS} = \frac{k_{12}(\sim_{IV}TiOx^{2/3-})(h)}{k_{-12}(e) + k_{14}} \quad (2.22)$$

$$(\cdot CH_3O)_{SS} = \frac{k_8(\cdot OH)(CH_3OH)}{k_5(e) + k_9} \quad (2.23)$$

$$(\cdot OH)_{SS} = \frac{k_2(OH)(h)}{k_4(e) + k_8(CH_3OH)} \quad (2.24)$$

Reemplazando v_i y las concentraciones superficiales en la ecuación 2.16:

$$\begin{aligned} \frac{I_{PhEE}}{FA} = & k_{12}(h)(\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) + k_{13}(h)((\sim_{V}Ti)_2Ox^{2/3-}) + k_2(OH)(h) + k_{14}(\sim_{IV}TiOx^{1/3+}) + k_{15}((\sim_{V}Ti)_2Ox^{1/3+}) + \\ & + k_9(\cdot CH_3O) - k_{-12}(\sim_{IV}TiOx^{1/3+})(e) - k_{-13}((\sim_{V}Ti)_2Ox^{1/3+})(e) - k_4(\cdot OH)(e) - k_5(\cdot CH_3O)(e) \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\frac{I_{PhEE}}{FA} = Y_S(\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) + Y_D((\sim_{V}Ti)_2Ox^{2/3-}) + Y_2(CH_3OH) \frac{(OH)}{k_8(CH_3OH) + k_4(e)} \quad (2.26)$$

donde:

$$Y_S = k_{12}(h) \left[\frac{2k_{14}}{k_{14} + k_{-12}(e)} \right] \quad (2.27)$$

$$Y_D = k_{13}(h) \left[\frac{2k_{15}}{k_{15} + k_{-13}(e)} \right] \quad (2.28)$$

$$Y_2 = \frac{2k_2k_8k_9(h)}{k_8 + k_5(e)} \quad (2.29)$$

donde Y_2 , Y_D y Y_S los parámetros correspondientes a la formación de radicales e inyección de carga de los sistemas simples para metanol, $\sim_{IV}TiOx^{2/3-}$ y $\sim_{(V)}Ti)_2Ox^{2/3-}$ respectivamente.

iii) Existen dos tipos de sitios -OH: sitios C, correspondientes a $_{IV}Ti(OH)_2^{2/3-}$ y sitios A, correspondientes a $_{V}Ti(OH)^{1/3-}$.

iv) El metanol reacciona a la misma velocidad en los dos tipos de sitios-OH (generados en la reacción 2.2)

$$N_S = N_A^T + N_C^T = N_A + N_C + (\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) + 2((\sim_{V}Ti)_2Ox^{2/3-}) \quad (2.30)$$

$$N_A^T = N_A + 2((\sim_{V}Ti)_2Ox^{2/3-}) \quad (2.31)$$

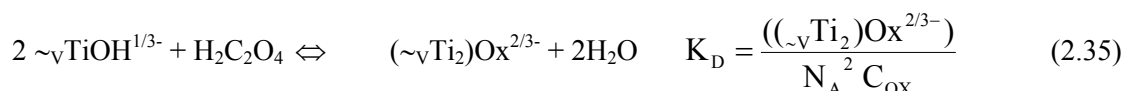
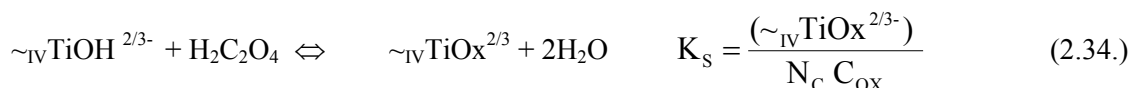
$$N_C^T = N_C + (\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) \quad (2.32)$$

donde N_A , N_C son los sitios no unidos al oxalato; el superíndice T significa densidad total de sitios y N_s es un parámetro fijo del sólido, $N_s = 5nm^2$ [18]

Combinando las ecuaciones 2.30, 2.31. y 2.32 y reemplazando en 2.26:

$$\frac{I_{PhEE}}{FA} = Y_S(\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) + Y_D((\sim_VTi)_2Ox^{2/3-}) + Y_2(CH_3OH) \frac{[N_s - (\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) - 2((\sim_VTi)_2Ox^{2/3-})]}{k_8(CH_3OH) + k_4(e)} \quad (2.33)$$

La concentración superficial de las especies presentes está vinculada con la concentración en solución por las siguientes ecuaciones de quasi equilibrio.



$$\text{Por lo tanto, } (\sim_{IV}TiOx^{2/3-}) = \frac{K_S C_{OX} N_C^T}{1 + K_S C_{OX}} \quad (2.36)$$

$$((\sim_VTi)_2Ox^{2/3-}) = \frac{1 + 4(N_s - N_C^T)K_D C_{OX} - \sqrt{1 + 8(N_s - N_C^T)K_D C_{OX}}}{8K_D C_{OX}} \quad (2.37)$$

Reemplazando en la ecuación 2.33 se obtiene el vínculo entre $I_{PhEE} - C_{OX}$ a una dada concentración de metanol (Fig 2.7). Esta ecuación supone que la cantidad total de sitios, N_s no varía durante el transcurso del experimento, lo cual implica despreciar cualquier proceso de fotocorrosión.

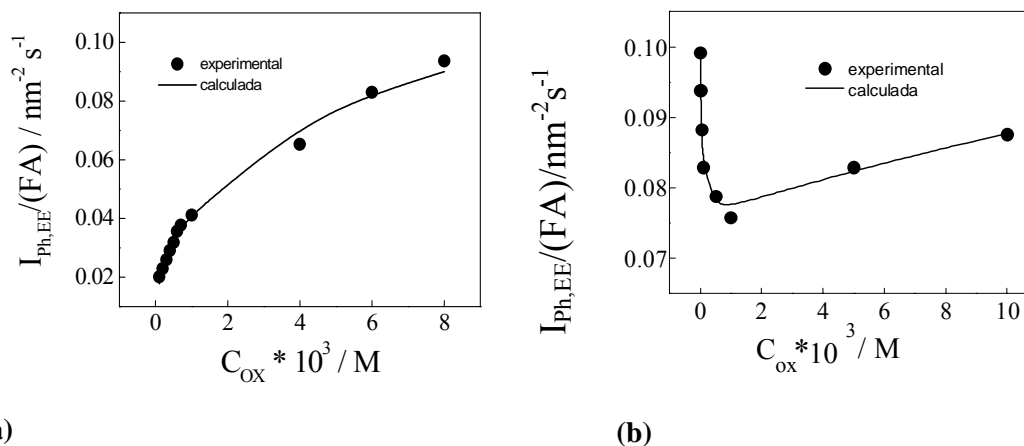


Figura 2.7. Ajuste de la densidad de fotocorriente de estado estacionario (normalizada por la constante de Faraday) en función de la concentración de oxalato a través de la ecuación 2.38 con los parámetros de la tabla 2.2 para el sistema simple oxalato(a) y para el sistema mixto oxalato-metanol (b)

Todas las constantes involucradas en Y_2 se vinculan a la fotoelectrooxidación de metanol y ya han sido previamente determinadas para estas superficies de TiO₂ mediante el ajuste de los transitorios de fotocorriente [5]. El modelo implica además que la fotocorriente no está limitada por transferencia de masa, suposición que se confirma experimentalmente ya que los transitorios de fotocorriente son insensibles frente al cambio en la agitación de la solución.

Los parámetros obtenidos del ajuste para los sistemas oxalato simple y oxalato con 0,16M metanol se resumen en la tabla 2.2. Si bien este esquema de ajuste involucra varios parámetros libres, los valores obtenidos en los sistemas oxalato con y sin metanol se encuadran en un rango aceptable, especialmente si se tiene en cuenta que los films preparados por sol – gel pueden exhibir distinta distribución de sitios A y C que no se corrigen por la normalización por la fotocorriente del electrolito soporte. El alto valor de N_C (cercano a N_S) obtenido por el mejor ajuste, corresponde a un material que posee el titanio con una alta densidad de coordinaciones insaturadas en concordancia con caracterizaciones previas [19]. K_S y K_D son las constantes de adsorción de quasi equilibrio en las cuales su relación es similar a la encontrada para las determinadas por adsorción de oxalato en suspensiones de TiO₂ [20]

Para verificar que otros modelos no reproducen los datos obtenidos se realizó el ajuste utilizando un sólo tipo de complejo superficial de oxalato(ver figura 2.8) y agregando un paso más en el mecanismo de reacción correspondiente a la reacción entre oxalato adsorbido y OH⁻. Ambos tipos de ajustes reprodujeron el mínimo de la figura 2.3b, concluyéndose que en las mezclas oxalato– metanol la fotocorriente es una combinación lineal de cada componente y que los procesos fotooxidativos involucran caminos paralelos para los huecos fotogenerados. Además el mecanismo obtenido y los valores de los parámetros de ajuste en la tabla 2.2

implican que la fotooxidación del oxalato se desarrolla principalmente por el complejo superficial con menor afinidad por la superficie.

Tabla 2.2. Parámetros obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales de los sistemas oxalato simple y oxalato-metanol.		
Sistema	Oxalato	Oxalato + 0,16 M Metanol
N_C (nm⁻²)	4.6	4.8
K_S (M⁻¹)	2.0x10⁴	1.7x10⁴
K_D (M⁻¹)	2.0x10²	9.4x10¹
Y_S (s⁻¹)	5.0x10⁻³	1.4x10⁻²
Y_D (s⁻¹)	7.4x10⁻¹	6.4x10⁻¹

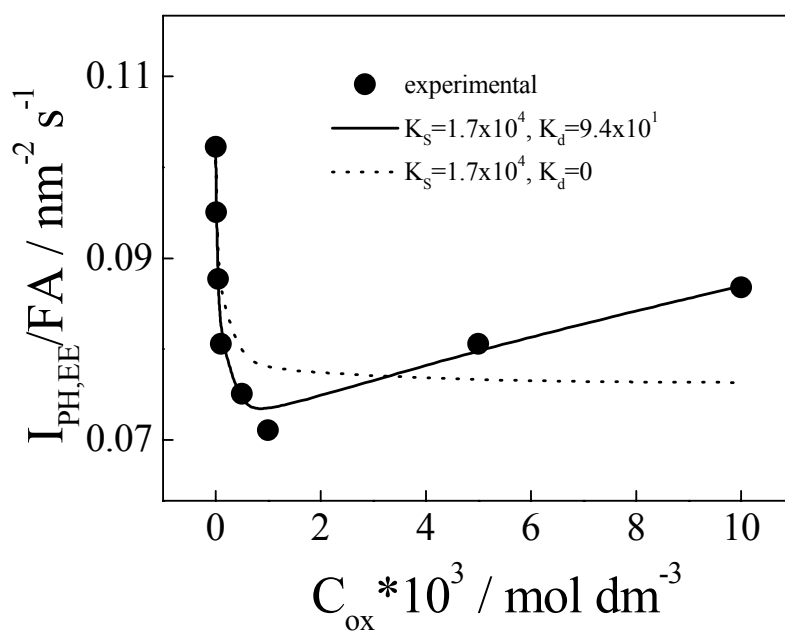


Figura 2.8: $I_{phss} - C_{Ox}$ curvas para diferentes parámetros (Y_S , Y_D and N_c se mantienen invariables)

2.4.2.2 Metanol-Salicilato

El análisis completo del sistema metanol-salicilato mediante el esquema planteado anteriormente requiere tener en cuenta que la mineralización del salicilato en soluciones saturadas con N_2 requiere de la transferencia de varios huecos (28 en total) y que los intermediarios adsorbidos pueden inhibir las reacciones 2.2 y 2.8. Para esta situación, el número de parámetros desconocidos es mayor que en el sistema anterior y no es posible plantear un ajuste razonable a partir de los datos obtenidos. Sin embargo, la dependencia de $I_{\text{Ph,EE}}$ con C_{SA} en las mezclas con metanol y en soluciones saturadas con N_2 o con O_2 muestra la inhibición de la inyección de electrones del alcohol a la banda de conducción de TiO_2 . Esto se debe a la menor disponibilidad de OH superficial, cuando se adsorbe el salicilato, especialmente a altas concentraciones, o a la competencia de ambos fotolitos por los huecos atrapados (ver la reacción 2.11) a bajas concentraciones de salicilato. Asimismo el metanol no tiene influencia en la formación de los intermediarios tal como se ve en la figura 2.4c

2.4.2.3 Oxalato-Salicilato

Este sistema presenta un comportamiento diferente a los anteriores. La descripción cuantitativa de las cinéticas de fotooxidación involucra conocer los parámetros de transferencia de carga, y las cinéticas de adsorción aumentando el número de parámetros de ajuste.

Sin embargo las diferencias observadas con los sistemas anteriores permiten realizar un análisis cualitativo. En primer lugar, hay diferencias en el comportamiento de $I_{\text{Ph,EE}}$ y de los voltogramas oscuros según la preadsorción del fotolito. Por otra parte, la relación $I_{\text{Ph,EE}}/I_{\text{PhES}}$ mayor a 1 para cualquier valor de C_{SA} o C_{OX} (Figura 2.5c) evidencia la inyección de electrones en la banda de conducción. Además, los intermediarios provenientes de la oxidación son suprimidos total o parcialmente (Figura 2.5d y e). Estos resultados sumados al incremento de la fotocorriente en O_2 (Figura 2.6b), indican un camino competitivo en el cual el oxalato logra reaccionar con los huecos de forma más eficiente y con una cinética de readsorción más rápida que el salicilato. Por otra parte, el O_2 ayuda a remover las especies intermediarias generadas por la fotooxidación de salicilato, observándose un incremento en la fotocorriente.

2.5 Resultados de experimentos a tiempos largos

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, en estos experimentos se hace especial hincapié en la degradación de salicilato en mezclas debido a las conclusiones previas obtenidas con los resultados de los experimentos a tiempos cortos donde se observa la acumulación sobre la superficie de TiO_2 de especies provenientes de la oxidación de salicilato que pueden detener la fotooxidación.

Los resultados obtenidos en la fotodegradación de los sistemas simples de los COC estudiados se muestran en la tabla 2.3

Tabla 2.3. Resultados de degradación obtenidos al irradiar durante 60 minutos soluciones de oxalato, metanol y salicilato						
	Fotolito	C₀^(a)/M	Q/C	n_d	n_h	% deg
N₂	Oxalato	10⁻²	2.75	1.44 10⁻⁵	1.98	45
		10⁻³	0.445	2.03 10⁻⁶	2.27	63
	Metanol	0.16	1.81	5.12 10⁻⁵	0.37	10
	Salicilato	10⁻³	0.267	~0^(b)	---	~0
		10⁻⁴	0.170	4.8 10⁻⁸	36.8	15
O₂	Oxalato	10⁻²	1.34	1.12 10⁻⁵	1.24	35
		10⁻³	0.508	2.02 10⁻⁷	2.61	63
	Salicilato^(a)	10⁻³	0.271	3.60 10⁻⁷	7.8	12
		10⁻⁴	0.355	1.41 10⁻⁷	26.1	47
<p>(a) C₀: concentración inicial, M; Q: carga total en coulombs; n_d: moles degradados de los fotolitos orgánicos; n_h: número de huecos por molécula degradada (n_h = Q/n_dF); %deg: porcentaje de fotolito orgánico degradado (%deg = n_d·100/C₀V).</p> <p>(b) degradación de salicilato menor que el límite de detección</p> <p>(c) Tiempo de iluminación : 40 minutos</p>						

2.5.1 Salicilato

Dado que la afinidad del salicilato por la superficie de TiO₂ es alta, en ausencia de oxidantes o reacciones homogéneas se requieren la transferencia de 28 huecos para su mineralización completa. En la tabla 2.3 se observa que en la solución de C_{SA}=10⁻⁴ M, el número de huecos transferidos es mayor a 28 indicando la existencia de otros procesos de consumo de huecos, los cuales podrían atribuirse a la fotocorrosión de TiO₂ o al clivaje del H₂O. La mineralización incompleta del ácido se pone de manifiesto en el pico catódico que se observa en el voltograma registrado después de iluminar (Figura 2.9a) (fijarse citas a tunesi y anderson, mandelbaum), reforzando la idea anterior acerca de que los huecos generados participan en procesos paralelos. La acumulación de los intermediarios generados en la solución saturada con N₂ es más notoria en el voltograma oscuro obtenido con la concentración más elevada de salicilato (Figura 2.9b). En soluciones saturadas en O₂, la acumulación sobre el electrodo de especies indeseables es menor (Figura 2.9c), poniéndose en evidencia la

posibilidad de la continuación de la oxidación de las mismas en fase homogénea con O₂ u otros oxidantes que reducen la demanda de huecos y aumentan la cantidad de moles degradados (Tabla 2.3)

2.5.2 Oxalato

Los experimentos a tiempos cortos mostraron que la degradación se inicia por transferencia directa de huecos. En soluciones de C_{OX}= 0,01M, n_h se acerca al valor teórico para mineralización completa (n^{*}_{OX}=2). Sin embargo, a concentraciones menores, n_h aumenta debido a la aparición de procesos superficiales paralelos que se evidencian por el bajo cubrimiento superficial del oxalato y consumen huecos a través de los sitios libres probablemente vía -OH^{*}. Por otra parte, en los voltagramas oscuros no se detectaron intermediarios de reacción o productos oxidados corroborando el mecanismo planteado en los experimentos a tiempos cortos.

2.5.3 Metanol

El número de huecos encontrado es mucho menor que el necesario (n^{*}_{Me} =4) probablemente debido a la elevada concentración en que se encuentra el fotolito.

2.5.4 Sistemas binarios. Degradación de salicilato

Los resultados obtenidos para las mezclas de salicilato en mezclas con oxalato y metanol en soluciones de electrolito soporte saturado en N₂ y a un potencial de 0,6V se resumen en la figura 2.10. Para comparar se anexan los resultados de los sistemas simples.

La información obtenida a partir de estos experimentos se resume a continuación:

a) Cuando C_{SA} = 10⁻⁴ M el agregado de una solución 10⁻²M de oxalato produce un incremento en la degradación de salicilato.

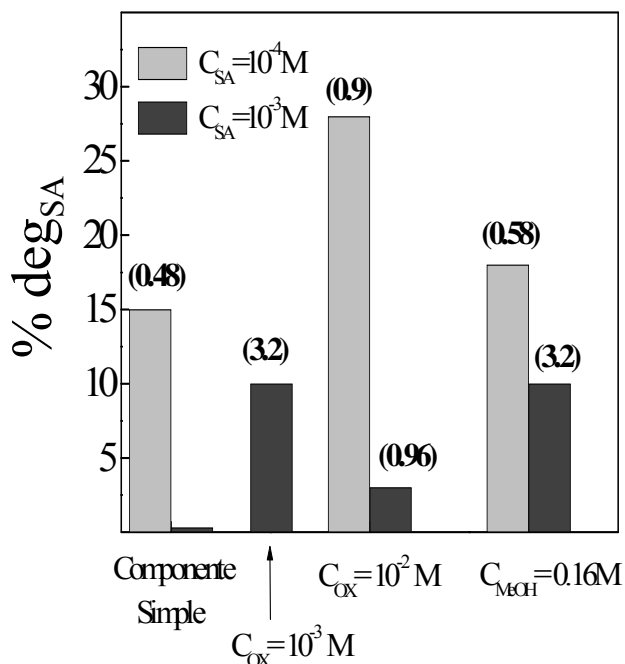


Figura 2.10. Cantidad de salicilato degradado (expresado como porcentaje de la concentración inicial) en soluciones de diferentes composición inicial. Los números entre paréntesis arriba de cada barra corresponden a $n_{dSA} \times 10^7$

b) El agregado de oxalato a una solución de $C_{SA} = 10^{-3} M$ produce efectos contrarios según la concentración en que se lo agregue. A bajas concentraciones se produce un incremento de la fotodegradación de salicilato mientras que a altas concentraciones la adsorción superficial competitiva produce una disminución en la degradación de salicilato.

c) El agregado de metanol a una solución de $C_{SA} = 10^{-4} M$ produce un pequeño incremento en la fotodegradación de salicilato. Si se agrega a la solución de $C_{SA} = 10^{-3} M$, se produce una degradación similar a la obtenida con la concentración menor de oxalato ($10^{-3} M$). En estas mezclas hay factores a tener en cuenta tales como catálisis homogénea o incremento de la solubilidad de salicilato (o de sus intermediarios de degradación) en concentraciones elevadas de metanol [14]

2.5.5 Sistemas binarios. Degradación del segundo componente

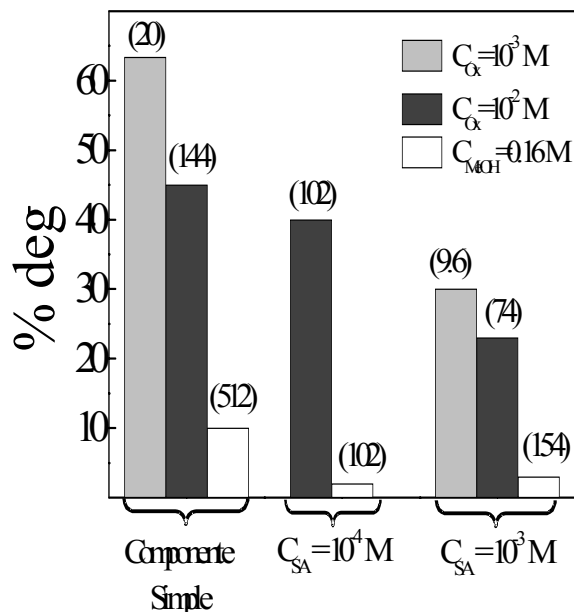


Figura 2.11. Cantidad de metanol y de oxalato degradado (expresado como porcentaje de la concentración inicial) en soluciones con diferente composición inicial. Entre paréntesis arriba de cada barra figuran n_{dMeOH} o $n_{dOX} \times 10^7$. Se incluye la degradación obtenida con el sistema simple.

La figura 2.11 muestra que en todos los casos la presencia de salicilato produce una disminución en la degradación del segundo componente presente. Este resultado confirma que la competencia superficial limita la captura de los huecos fotogenerados; sin embargo la degradación de salicilato se ve beneficiada por la competencia aun cuando la mineralización total no es alcanzada. La cantidad de carbono orgánico total (TOC) residual en la solución irradiada de la mezcla $C_{SA}=10^{-3} M + C_{OX}=10^{-2} M$ es de 7.43×10^{-5} mol de carbono (correspondiente a un 14% de mineralización), menor que el valor para la mineralización de salicilato (7.1×10^{-5} , 18% de degradación), por lo tanto 4% del carbono inicial ($3.3 \mu\text{mol C}$) se considera para los intermediarios parcialmente oxidados presentes en solución.

La disminución en la degradación de metanol es más importante que en el caso del oxalato, indicando que el salicilato compite eficientemente por OH^\bullet . La fotodegradación de metanol en la solución $C_{SA}=10^{-4} M$ es menor que la obtenida en las soluciones de $C_{SA}=10^{-3} M$ y

de metanol en sistema simple indicando que la reacción entre salicilato adsorbido y -OH^\bullet es más eficiente a bajos cubrimientos. Este resultado coincide con trabajos anteriores en los que se postulan diferencias en los intermediarios formados dependiendo del cubrimiento del salicilato sobre la superficie [9].

2.5.6 Sistemas binarios. Efecto del oxígeno

En soluciones saturadas con O₂ la degradación de salicilato obtenida en el sistema simple es mayor que la obtenida en N₂, mientras que el efecto del segundo componente en los sistemas binarios conduce a resultados diferentes (Figura 2.12). La presencia de oxalato conduce a un modesto incremento en la degradación de salicilato en las soluciones de $C_{SA}=10^{-4}$ M pero tiene un efecto inhibitorio a $C_{SA}=10^{-3}$ M.

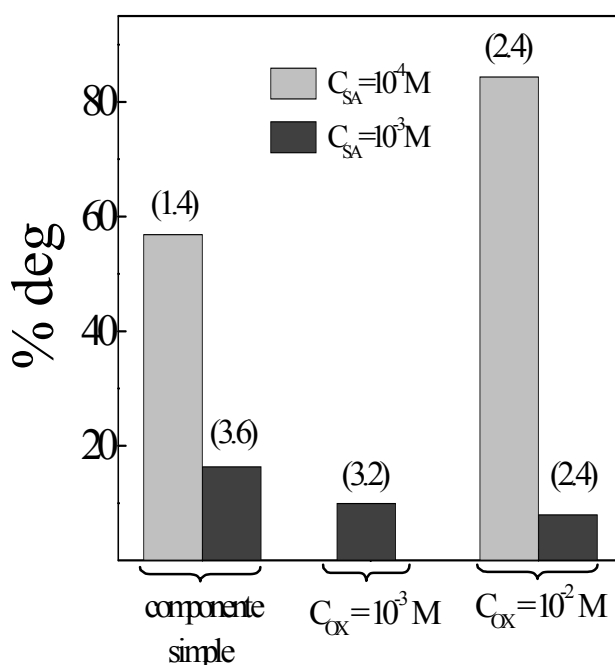


Figura 2.12. Cantidad de salicilato degradado (expresado en porcentaje de la concentración inicial) en soluciones de oxalato saturadas en oxígeno. Entre paréntesis arriba de cada barra figuran n_{dMeOH} o $n_{dOX} \times 10^7$. Se incluye la degradación obtenida con el sistema simple

El balance de masa para huecos consumidos muestra que el incremento utilizado para aumentar la degradación de salicilato es menor que la disminución del número de huecos utilizado en la degradación de oxalato o metanol. Por ejemplo, utilizando los valores de n_d tomados de las figuras 2.10 y 2.11 se obtiene que el incremento en n_{dSA} en la mezcla $C_{SA}=10^{-4}$ M - $C_{OX}=10^{-2}$ M requiere la siguiente cantidad de huecos para mineralización completa:

$n_h = 28 \times (0,9 - 0,48) \times 10^{-7}$ consumiendo 12×10^{-7} mol de huecos, mientras que la disminución de n_{dOX} produce una disminución de: $n_h = 2 \times (144 - 102) \times 10^{-7}$ $n_h = 84 \times 10^{-7}$ mol.

Por otra parte, la carga circulada en los experimentos del sistema salicilato-oxalato está determinada por la fotodegradación de oxalato (Figura 2.13). La pendiente de la línea de tendencia corresponden al valor de n_h obtenido para los sistemas simples ($n_h = 1,7$) con oxalato (tabla 2.3).

Los voltagramas oscuros de los sistemas binarios obtenidos después de iluminar se muestran en la figura 2.14. Se observa que los intermediarios provenientes de la oxidación parcial del salicilato son removidos completamente en las soluciones con $C_{OX} = 10^{-2}$ M y las que contienen metanol persisten en la solución de $C_{OX} = 10^{-3}$ M. Sin embargo, en este último caso, el tiempo requerido para alcanzar un grado de cubrimiento por parte de las especies no deseadas es mayor. Esto indica que la presencia de oxalato previene o disminuye el “envenenamiento” del electrodo. Puede pensarse que el oxalato (o en ciertas condiciones el metanol) actúan como fofolitos de sacrificio cuya función es evitar la inactivación de la superficie de TiO_2 por parte de compuestos poliméricos provenientes de la fotooxidación del salicilato [16]. El agregado del fofolito de sacrificio produce un aumento de la degradación de salicilato, especialmente en las soluciones saturadas con N_2 . El efecto más importante es la inhibición de los pasos reactivos que conducen al envenenamiento de los sitios más reactivos del electrodo. Bajo N_2 el mayor aumento de la degradación de salicilato se da cuando la concentración de ambas especies está por debajo de la concentración de saturación superficial. A altos cubrimientos, la adsorción competitiva y la transferencia directa de huecos minimiza el incremento. En presencia de O_2 u

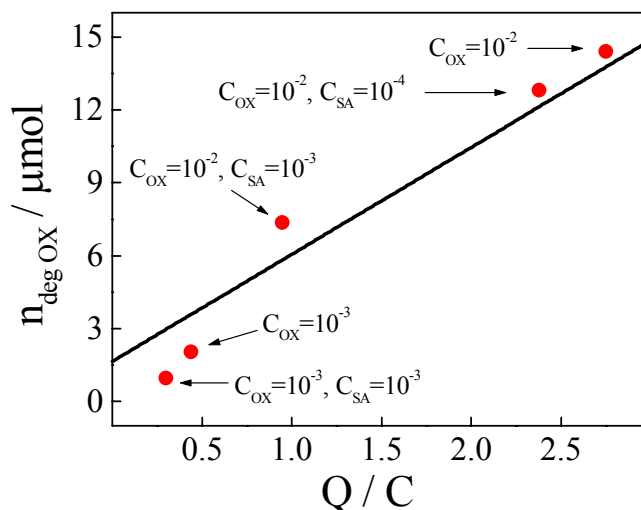


Figura 2.13. Dependencia de la carga circulada en la degradación de oxalato en mezclas con salicilato en soluciones de electrolito soporte saturadas en N_2 . Se indica para cada punto la composición inicial de la solución

otro aceptor de electrones, la fotodegradación de salicilato es más rápida minimizándose el efecto del fotolito de sacrificio.

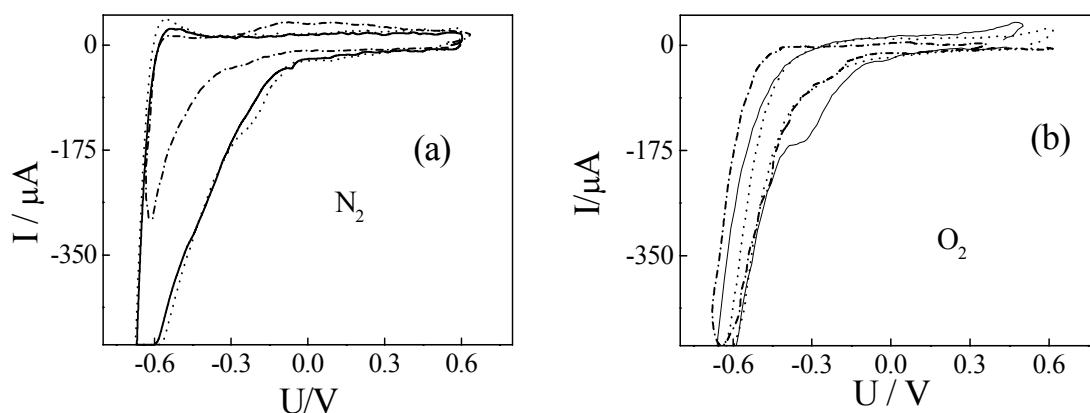


Figura 2.14. Voltagramas obtenidos después de irradiar 60 minutos a 0,6V para sistemas binarios oxalato-salicilato. (—) $C_{SA}=10^{-3}$ M, $C_{OX}=0$ M; (- - -) $C_{SA}=10^{-3}$, $C_{OX}=10^{-3}$ M; (-•-•-) $C_{SA}=10^{-3}$, $C_{OX}=10^{-2}$ M. (a) bajo N₂; (b) bajo O₂

Bajo O₂, la cantidad de intermediarios detectada en los voltagramas oscuros es pequeña, aun en el caso de $C_{SA}=10^{-3}$. Estas especies quimisorbidas son removidas totalmente en presencia de oxalato.

2.6 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que el comportamiento de una mezcla de fotolitos puede describirse por un esquema cinético de reacciones en paralelo sólo si uno de los dos fotolitos no se adsorbe en el electrodo. El sistema oxalato-metanol se modeló considerando dos tipos de complejos superficiales de diferente reactividad para oxalato y que metanol reacciona sólo a través de OH•. Además pudieron calcularse los coeficientes de transferencia electrónica para oxalato.

Los experimentos realizados en presencia de oxalato y salicilato muestran que la respuesta del sistema se aleja del esquema cinético de reacciones en paralelo de sistemas simples debido a la preadsorción y a la posibilidad de remoción de especies intermediarias provenientes de la fotooxidación del salicilato por parte del oxalato produciendo un efecto cooperativo.

La complejidad del sistema de dos fotolitos adsorbidos pone en evidencia la importancia del rol de la superficie de TiO₂ en fotoelectrocatalisis, y por lo tanto es necesario un estudio detallado del sólido.

Por otra parte todos estos resultados indican que la degradación de un sistema real no puede ser predicho a partir del comportamiento del sistema simple de cada fotolito por separado.

Por otra parte se demostró la posibilidad de mineralizar compuestos difíciles de fotodegradar, mediante el agregado de un segundo componente lo cual amplía la cantidad de compuestos a tratar mediante esta técnica. El agregado de un fotolito de sacrificio es una alternativa interesante para reducir los tratamientos térmicos posteriores para la recuperación del catalizador o para evitar los ciclos de oxo-reducción con el mismo propósito, los cuales inducen la corrosión de los óxidos semiconductores.

2.7 Apéndice

Sistema Óptico

Para los dos tipos de experimentos se empleó el mismo sistema óptico: como fuente de irradiación se utiliza una lámpara de arco de xenón de 150 W (Osram XBO) ubicada en un soporte de alta reflectancia. Entre la celda utilizada y la fuente de luz se coloca un filtro de corte de 325 nm para evitar la fotólisis directa sobre las especies y un filtro de corte de infrarrojo para minimizar el aumento de temperatura en la celda. Con este arreglo se logra que la mayor parte de la radiación incidente se encuentre entre longitudes de onda de 325 y 700 nm. Un dispositivo de apertura y cierre por control remoto permite interrumpir el paso del haz luminoso entre la celda y la fuente

En ambos experimentos se utilizó una celda de tipo de tres electrodos: el electrodo de referencia es de calomel saturado y como contraelectrodo se utilizó una malla de platino de 2 cm^2 de área. El electrodo de trabajo es un film de TiO_2 sintetizado según consta más adelante y depositado por spin coating sobre vidrio conductor (ITO).

Celdas Utilizadas para fotodegradación

Para estos experimentos hubo que diseñar una celda que permitiera degradar una cantidad apreciable y representativa de los fotolitos en un intervalo de tiempo razonable. La celda utilizada en el experimento previo posee un volumen de 17 ml, (Celda 1) y los electrodos de TiO_2 utilizados tienen un área geométrica de 0,6 cm^2 . Bajo estas condiciones es imposible desde la práctica determinar el porcentaje de degradación. Se decidió utilizar otra celda de volumen 3 ml (Celda 2), mientras que el electrodo utilizado tenía la misma área geométrica que en el caso anterior. En esta celda fue necesario iluminar durante 4 horas para degradar el 50% de una solución de salicilato 10^{-4}M saturada en O_2 . Teniendo en cuenta que la duración de este experimento, se diseñó una nueva celda, la cual se detalla en el esquema 1. La capacidad de la misma es de 3,2 ml y el área geométrica expuesta del fotoelectrodo es de 3.14 cm^2 (celda 3). En

esta celda, se logró degradar el 50% de una solución de salicilato 10⁻⁴M en 40 minutos. Esta última celda fue la empleada para realizar todos los experimentos a tiempos largos.

Tabla 2.4. Degradación de una solución de salicilato en tres tipos de celdas		
CELDA	RELACIÓN VOLUMEN/AREA EXPUESTA	tiempo de degradación minutos
I	31.7	n/d
II	5	160
III	0.96	30

El metanol se determinó mediante la técnica de head space -cromatografía gaseosa ya que debido al alto contenido en electrolito soporte es perjudicial para el cromatógrafo la inyección directa de la muestra. Se utilizó un cromatógrafo gaseoso marca Shimadzu GC 17A, con detector de ionización de llama y una columna. El sistema de Head – Space se armó en forma casera: se utilizó un baño de agua termostatizable y se sumergió en el mismo un vial de 6 ml conteniendo 3 ml de muestra durante un determinado tiempo. La inyección desde este sistema al cromatógrafo se realizó manualmente con una jeringa para gases con cierre y émbolo sellado en teflon. Se utilizó un standard interno de 1-butanol (se agregó a la muestra inmediatamente antes de sellar el vial). Se realizó para cada serie de experimentos una curva de calibración en metanol. Las condiciones cromatográficas y de head – space utilizadas, fueron las siguientes:

temperatura del baño (°C):	50
tiempo de residencia (minutos):	20
volumen de inyección (ml):	0,5
temperatura del horno (°C):	80
temperatura del inyector (°C)	150
temperatura del inyector (°C)	250
columna utilizada	HP-1
Flujo	100
Standard interno:	2-propanol

La determinación de la concentración de salicilato se realizó por espectrofotometría UV – Visible (absorbancia a 296 nm) empleándose un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett–Packard HP 8453. Se utilizó como blanco una solución de electrolito soporte. Para cada serie de experimentos se realizó una curva de calibración entre concentraciones 10⁻³ M y 10⁻⁵ M.

La determinación de la concentración de oxalato se realizó por cromatografía iónica con un cromatógrafo iónico Dionex DX-100 con supresor de ionización. La columna utilizada fue AS4A. La fase móvil utilizada fue NaHCO₃ 0,85 mM / Na₂CO₃ 0,90 mM.

Como standard se utilizó una solución de 100 ppm de oxalato de sodio

Cabe aclarar que en ningún caso se detectaron interferencias en las determinaciones.

Síntesis de películas de TiO₂

Se prepara una solución de 88 ml de agua y 15 ml de HNO₃ 65%(m/m) . Se agregan 9 ml de n-butóxido de titanio con agitación. Posteriormente se dializa el sol obtenido con membrana de tamaño de corte 6500 MWCO hasta pH=3.6.

El sol se depositó por la técnica de spin-coating sobre vidrio conductor de la siguiente forma: se esparce una cantidad del sol sobre el sustrato, se gira la platina a 500 rpm y se mantiene durante 1 minuto. Se detiene el giro, se retira el sustrato con el film y se lo seca a 110°C durante 5 minutos. Este proceso se repite hasta depositar 6 capas del sol. Para finalizar se trata el film a 450 °C durante 6 horas.

2.8 Bibliografía

- 1 Hoffman, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; Chem. Rev., 1995, 95, 69.
- 2 “*Photocatalysis Fundamentals and Applications*”, N. Serpone, E. Pelizzetti Ed. Chapter 8, “Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification” by D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone; John Willey Sons Inc. (1989).
- 3 Fernández Ibáñez, P.; Malato, S.; Enea, O.; Cat. Today 1999, 54, 329
- 4 Bohem, H.P.; *Disc. Faraday Soc.* 1971, 52, 264
- 5 Mandelbaum, P.A.; Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A.; Bilmes, S.A. *J. Phys Chem. B*, 1999, 103, 5505
- 6 Weisz, A.D.; García Rodenas, L.; Morando, P.J.; Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A. *Cat. Tod.* 76, 2002, 103
- 7 Bangun, J.; Adesina, A.A.; *Applied Catalysis A: General*, 1998 (1-2) 221
- 8 Byrne, J.A.; Eggins, B.R.; *J. Electroanal. Chem.* 1998, 457, 61
- 9 Mandelbaum, P.A.; Bilmes, S.A., Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A. *Solar Energy* 1999, 65, 75.
- 10 Micic, O.I.; Zhang, Y.; Cromack, K.R.; Trifunac, A.D.; Thurnaver M.C. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 13284.
- 11 Chen, J.; Ollis, D.F.; Rulkens, W.H.; Bruning, H. *Water Res.* 1999, 33, 1173.
- 12 Mills, A.; Holland, C.E.; Davies, R.H.; Warsley, D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994, 83, 257.
- 13 Grela, M.A.; Brusa, M.A. Colussi, A.J. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 51, 10986.
- 14 Tunesi, S.; Anderson, M.A.; *J. Phys Chem* 1991, 95, 3399
- 15 Regazzoni, A.E.; Mandelbaum, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S.A.; Blesa, M.A. *Langmuir* 1998, 14, 868
- 16 Kratochvilová, K.; Hoskocová, I.; Jirkovský, J.; Klíma, J.; Ludvík, J. *Electrochim. Acta.* 1995, 40, 2603
- 17 Rubinstein, I.; Martin, C.R.; Bard, A.J. *Anal. Chem.* 1983, 55, 1580
- 18 Vasudevan, D.; Stone, A. T. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 1613
- 19 Bilmes, S.A.; Mandelbaum, P.; Alvarez, F.; Victoria, N.M. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9851
- 20 Weisz, A.D; Regazzoni, A.E; Blesa; M.A.; *Solid State Ionics*, 2001, 143, 125

Capítulo 3

Adsorción de ácidos carboxílicos sobre films de TiO₂ Efecto del potencial

"no se trata de una superficie cualquiera,
la sustancia de la que está formado es como
un enorme ser vivo, casi se podría decir que el
planeta entero es también un ser vivo y su
superficie su mente"

Stanislaw Lem ("Solaris")

3.1 Introducción

Como se puso de manifiesto en el capítulo anterior, la fotodegradación de compuestos orgánicos está regida por la adsorción ya que las reacciones fotoquímicas primarias se producen en la interfase semiconductor-solución [1-3]. La verificación experimental de la adsorción y la detección de complejos superficiales sobre TiO₂ y sus respectivas estructuras permiten validar modelos cinéticos de degradación [4,5].

El análisis de las superficies por técnicas espectroscópicas que utilizan alto vacío tales como Auger, HREELS y XPS proveen información de la estructura del sólido y de las propiedades electrónicas de ciertos adsorbatos en superficies limpias y cristalinas, pero no pueden ser utilizadas *in-situ* para el estudio de la adsorción sobre films en medio acuoso. Por el contrario las técnicas de EXAFS, ESR, UV-Visible e IR-Raman y las microscopías de fuerza y efecto túnel sí pueden utilizarse en este medio, por lo que la selección depende de la interface a considerar. EXAFS requiere que los átomos constituyentes de los adsorbatos exhiban absorción de RX, la cual no es considerable para C,H y O. ESR requiere la presencia de radicales o compuestos paramagnéticos, mientras que la técnica de UV-Visible puede utilizarse con compuestos que absorban en esa la región del espectro electromagnético.

Considerando que las transiciones vibracionales de los adsorbatos se encuentran en la región infrarroja del espectro, separadas de las transiciones electrónicas de TiO₂ y que las primeras son sensibles a la estructura molecular del adsorbato, es de esperar que las técnicas de IR-Raman sean las más adecuadas para el análisis de la adsorción de carboxilatos sobre TiO₂. Considerando que la técnica de Raman superficial (SERS) no es posible hacerla sobre Ti o TiO₂, se decidió utilizar espectroscopía IR.

En suspensiones acuosas de TiO₂ con alta área superficial la espectroscopía FTIR ha demostrado ser eficaz para resolver la estructura de iones inorgánicos y de ácidos dicarboxílicos

adsorbidos así como la especiación en superficie [6-8].

En películas de TiO₂ la espectroscopía FTIR ha sido empleada para detectar cambios de especies superficiales (polimerización) en alta concentración bajo iluminación [3,9-11] y cambios en el material [12-14]. Sin embargo, no se ha profundizado en la adsorción de carboxilatos sobre películas de TiO₂ debido a la débil intensidad de las bandas vibracionales cuando el área es baja. Por otra parte, la aplicación de un potencial en los experimentos fotoelectrocatalíticos adiciona un componente interfacial extra que debe ser tenido en cuenta en el diseño experimental a desarrollar. La importancia en la detección de especies adsorbidas en función del potencial tiene especial interés en fotoelectrocatalisis debido a la posibilidad de aplicar técnicas voltamperométricas para la limpieza de la superficie o técnicas de salto de potencial para lograr degradación selectiva.

De acuerdo a lo planteado, en este capítulo se presenta un estudio de la adsorción de ácidos carboxílicos sobre TiO₂ mediante la técnica de FTIR en función del potencial aplicado.

3.2 Diseño Experimental

La detección de cambios en la adsorción sobre un film inmerso en una solución acuosa implica utilizar una técnica que minimice la absorción de la radiación por parte de la solución para realzar la absorción por parte de los adsorbatos. Además, en nuestro caso el diseño experimental debe permitir polarizar el film en una celda electroquímica. El método de absorbancia directa no resuelve el problema de la fuerte absorción por parte de la solución. Por otra parte, dado que los films son depositados sobre un sustrato y requieren un tratamiento térmico, la configuración ATR exitosamente empleada en suspensiones queda descartada ya que implicaría someter al cristal de ATR a altas temperaturas. El diseño experimental elegido para el estudio de adsorción/desorción sobre electrodos de films de TiO₂ es el de reflexión-absorción FTIR en celda de capa delgada. Este método, inicialmente empleado para estudiar adsorbatos sobre metales, ha sido extendido a semiconductores por Chazalviel soportando la película sobre un sustrato metálico de alta reflectancia en la región IR [15]. McQuillan utilizó la misma técnica utilizando films particulados [16].

En los experimentos llevados a cabo en esta tesis se utilizó como sustrato un disco de titanio de 6 mm de diámetro pulido a espejo con pasta de alúmina de 0,3 μm. el metal pulido se calentó a 400°C para obtener una capa uniforme de rutilo en la superficie del disco [17]. A continuación se depositó el film de TiO₂ por spin-coating con el mismo procedimiento empleado en el capítulo anterior incluyendo el tratamiento térmico a 400°C durante 3 horas.

De este modo, el film queda conectado eléctricamente a través de la cara posterior del disco y se lo embuja dentro de un soporte de teflon para que sólo quede expuesta a la solución el film de TiO₂. En todos los experimentos se controló que la conductividad entre la película de

TiO₂ y el extremo más alejado del cable sea menor que 20 ohms.

En la figura 3.1 a y b se muestran un voltagrama oscuro obtenido en N₂ a 200 mV/s y los transitorios de fotocorriente obtenidos en N₂ y en O₂ todos ellos en electrolito soporte. Las respuestas electroquímica y fotoelectroquímica de las películas depositadas sobre el sustrato Ti/Rutilo son similares a las obtenidas con depósitos sobre ITO.

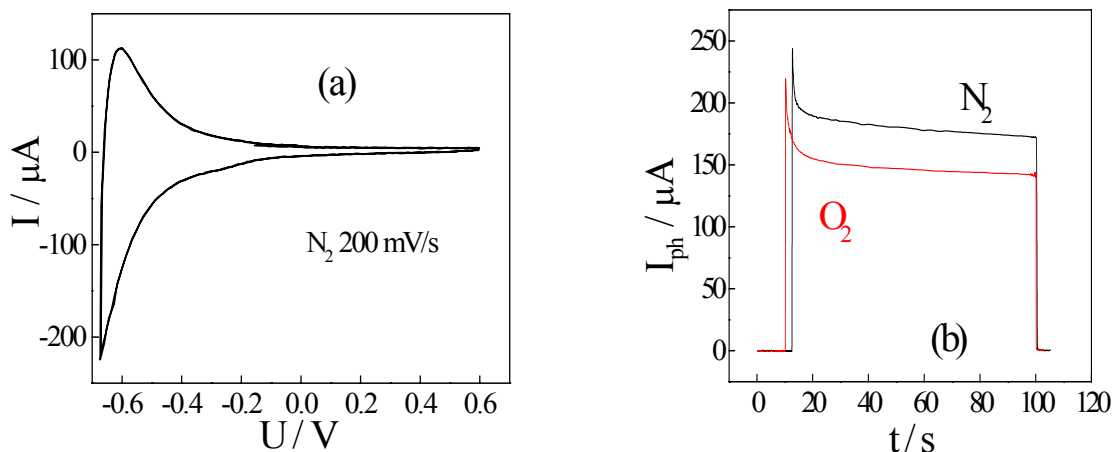


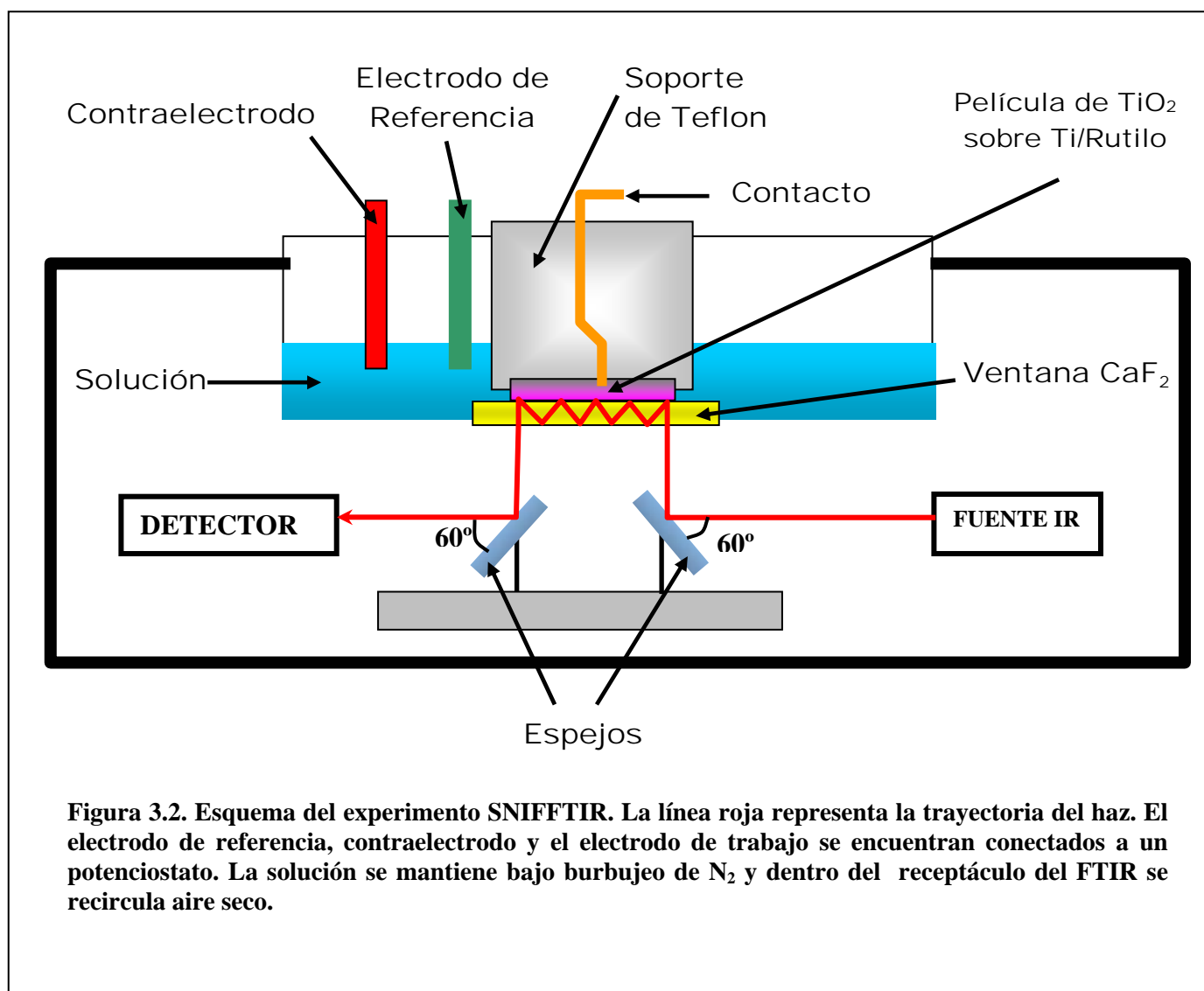
Figura 3.1. caracterización fotoelectroquímica del electrodo de TiO₂ utilizado en los experimentos de FTIR. (a) voltagrama en NaClO₄ 0,1M, 200mV, N₂ . (b) transitorios de fotocorriente en NaClO₄ 0,1M en N₂ y en O₂

El electrodo armado se ubicó en una celda de capa delgada de tres electodos con una ventana de CaF₂ (1000-10000 cm⁻¹) de 25mm de diámetro y 3mm de espesor detallada en la figura 3.2. Una malla de platino de 1 cm x 2 cm se utilizó como contraelectrodo y como electrodo de referencia uno de calomel saturado. El potencial en la celda se controla por un potenciostato conectado a una computadora para la adquisición de los datos. En este tipo de celdas la caída óhmica es importante por lo que los potenciales se encuentran desplazados hacia valores más negativos.

La celda se coloca sobre dos espejos colocados a 60° dentro del espectrofotómetro. FTIR Nicolet modelo MAGNA 560 con software Omnic 50, equipado con un separador de haz de KBr y un de detector de MTCA enfriado con N₂ líquido.

3.3 Procedimiento

Se empleó como electrolito soporte una solución de electrolito soporte (NaClO₄ 0,1M, pH=3 salvo donde se indique lo contrario). Las soluciones de los diferentes ácidos (oxálico, salicílico y malónico) se realizaron pesando y disolviendo en electrolito soporte cantidades apropiadas de los mismos para obtener una concentración final de 10⁻³ M en el ácido. Todos los experimentos fueron realizados en soluciones saturadas con N₂.



Las señales esperadas de los compuestos adsorbidos son relativamente débiles y además deben ser extraídas de un fondo bastante intenso debido a la absorción de la solución. Esta situación puede ser mejorada sustrayendo un espectro de referencia al espectro de interés, lo cual se logra modulando la polarización del haz incidente o tomando espectros a distintos potenciales. La primer técnica, denominada PMIRRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection-absorption Spectroscopy) se basa en las reglas de selección para la reflexión-

absorción en una superficie (metálica): los modos vibracionales que involucran cambios en la componente perpendicular a la superficie reflectora pueden interactuar con la radiación. De esta forma, sólo la luz p-polarizada puede interactuar con especies adsorbidas, mientras que la luz s-polarizada interactúa sólo con especies en solución. Experimentos previos con luz polarizada del sistema estudiado resultaron desalentadores debido al incremento en el ruido de la señal producido por el aumento de la sensibilidad del detector para suplir la pérdida de energía del haz incidente en el polarizador.

La segunda técnica consiste en la sustracción de dos espectros obtenidos a diferentes potenciales. Esto provocará la aparición de bandas negativas y positivas de acuerdo al comportamiento en superficie. A esta técnica se la denomina SNIFFTIR (Subtractive Normalized Fourier Transform Infrared Spectroscopy) y fue con la que se obtuvieron los resultados mostrados más adelante.

El experimento comienza con una voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 200 mV/s entre 0,6 V y -1,0 V. Posteriormente se fija el potencial de trabajo a 0,6 V, se adquiere el espectro que será la línea de base y se aplica al electrodo de trabajo una rampa de potencial a una velocidad de 20 mV/s hasta alcanzar el potencial deseado U hasta que la corriente alcanza un valor estacionario (lo cual demora menos de 20 segundos). A continuación se adquieren 1000 espectros al potencial U para mejorar la relación señal ruido lo cual demanda un tiempo de adquisición de aproximadamente 8 minutos, durante el cual se verifica que no hay cambios en los espectros acumulados. Una vez adquiridos los espectros se aplica un barrido de potencial de 20 mV/s hasta +0,6 V donde se adquiere nuevamente la línea de base y luego se repite el experimento con otro potencial.

3.4 Resultados

Los espectros FTIR de films de TiO_2 obtenidos a distintos potenciales en electrolito soporte se muestran en la figura 3.3 Como los espectros a cada potencial U están referidos al adquirido a $U=0,6$ V, las bandas de absorbancia negativas (i.e. $A_{\nu} < A_{\text{Línea de Base}}$) corresponden a una disminución de la absorción a esa frecuencia y las bandas positivas ($A_{\nu} > A_{\text{Línea de Base}}$) a un aumento de la misma.

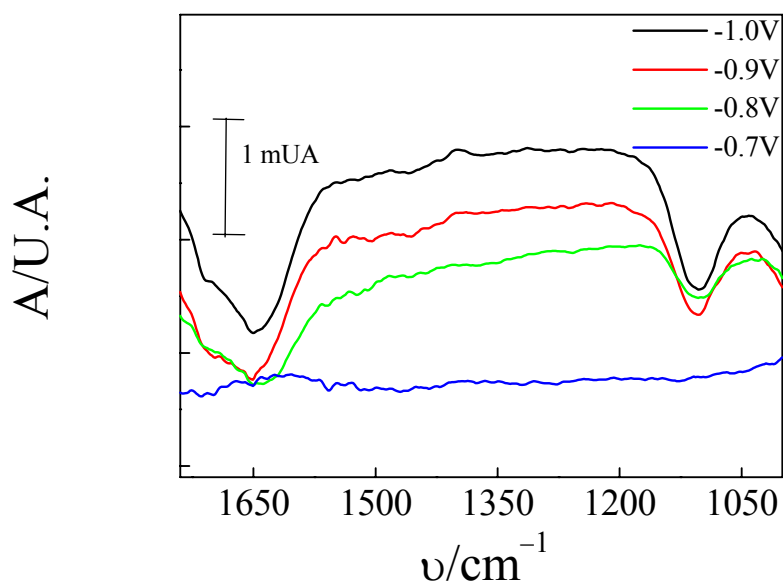


Figura 3.3: espectros FTIR a distintos potenciales de una solución 0,1 M de NaClO₄ pH=3

Se observan dos bandas negativas bien definidas a 1637 y a 1104 cm⁻¹ cuya intensidad (en valor absoluto) aumenta a medida que se aplica un potencial más negativo. Las mismas han sido asignadas a la flexión (*bending*) del oxhidrilo δ(OH) [18] y al estiramiento asimétrico (ν₃) del anión ClO₄⁻ [13,14] respectivamente.

En la figura 3.4 se muestran los espectros obtenidos en el intervalo de potenciales donde se evidencian cambios significativos para los ácidos: malónico (a) salicílico (b), y oxálico (c). En los tres casos se observa el mismo comportamiento de las bandas de OH y del anión ClO₄⁻.

En la región entre 1200 y 1600 cm⁻¹ se observan pequeñas bandas positivas y negativas, que no están presentes en el electrolito soporte, cuyas frecuencias son distintas para cada ácido carboxílico.

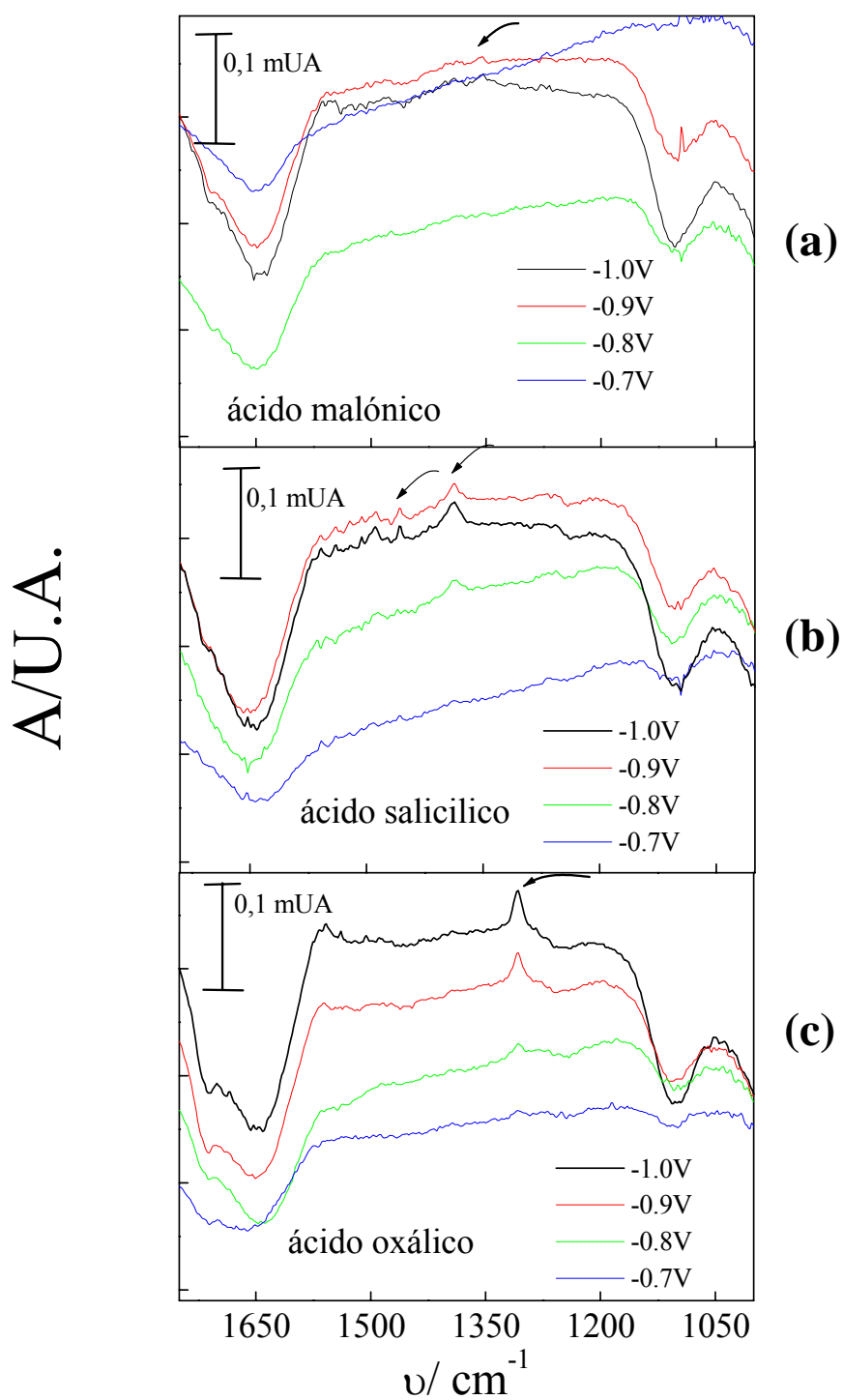


Figura 3.4 espectros FTIR a distintos potenciales de soluciones 10^{-3} M de los ácidos malónico (a) , salicílico (b) y oxálico (c) en solución 0,1 M de NaClO₄ pH=3.

3.5 Tratamiento de datos

Debido a que la variación de la intensidad de las bandas que aparecen con el agregado de ácidos carboxílicos es pequeña es necesario tratar los espectros adquiridos para eliminar la señal de vapor de agua (presente aun con purga de aire seco dentro del equipo) de la siguiente forma: a partir de un espectro que contiene sólo las bandas correspondientes a vapor de agua se lo multiplica por un factor arbitrario (positivo o negativo) y se lo suma al espectro correspondiente al experimento de forma de minimizar la señal de agua vapor en éste último.

3.5.1 Ácido salicílico

En la figura 3.5 se muestra en detalle la zona entre 1200 y 1520 cm⁻¹ de los espectros FTIR obtenidos en función del potencial para el ácido salicílico, Se observa que a medida que se aplica un potencial más negativo, la intensidad de las bandas ubicadas a 1387, 1457 y 1489 cm⁻¹ aumenta mientras que las bandas ubicadas a 1244 y 1236 cm⁻¹ disminuyen.

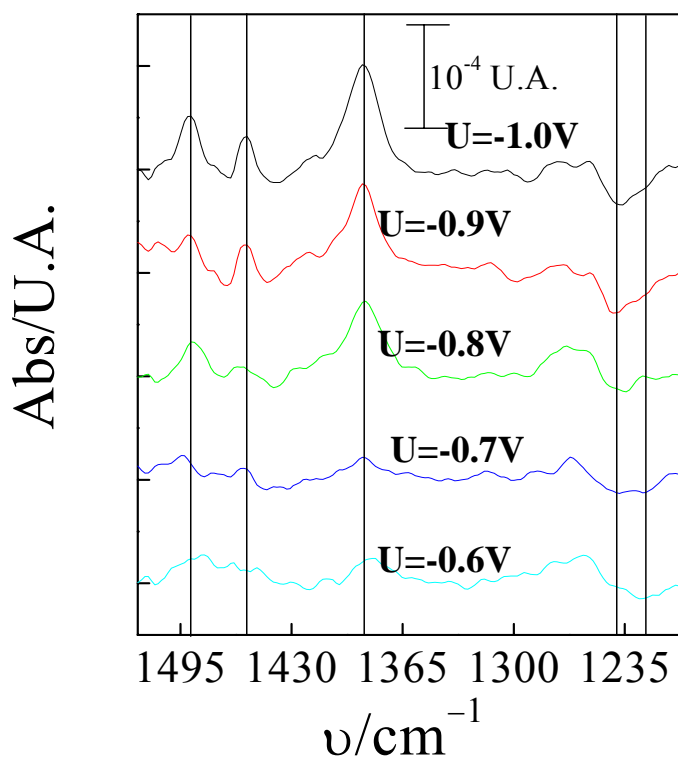


Figura 3.5 detalle de los espectros FTIR a distintos potenciales de soluciones 10⁻³ M de ácido salicílico en una solución 0,1 M de NaClO₄ pH=3.

3.5.2 Ácido oxálico

En las figuras 3.6a y 3.6b se muestran en detalle las zonas entre 1355 y 1780 cm⁻¹ y entre 1380 y 1200 cm⁻¹ respectivamente de los espectros FTIR de ácido oxálico. Se observa un aumento en la intensidad de las bandas a 1308 y 1567 cm⁻¹ y una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a 1722, 1405 y 1258 cm⁻¹.

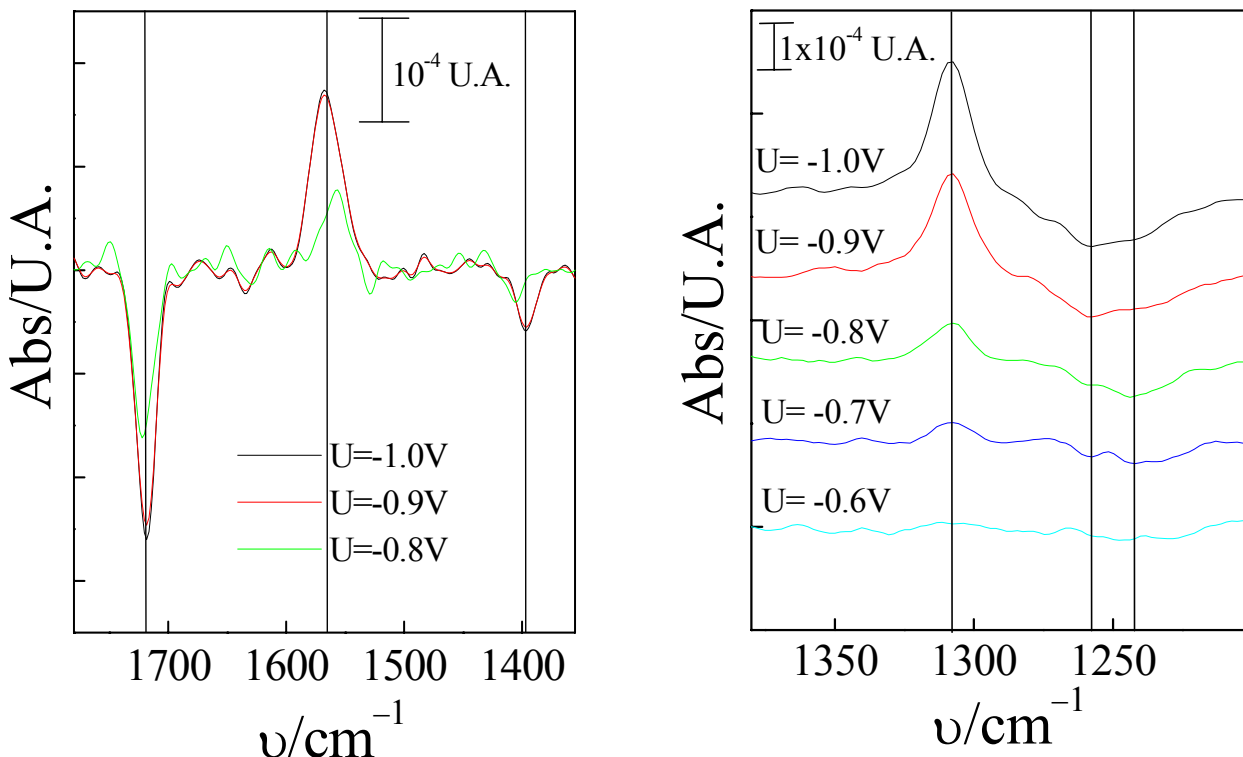


Figura 3.6: detalle de los espectros FTIR a distintos potenciales de soluciones 10⁻³ M de ácido oxálico en una solución 0,1 M de NaClO₄ pH=3

3.5.3 Ácido malónico

En la figura 3.7 se observan los espectros FTIR entre 1250 y 1750 cm⁻¹ en función del potencial correspondientes a una solución de ácido malónico. A diferencia de los dos ácidos anteriores, la posición de las bandas varía de acuerdo al potencial aplicado: a U= -1,0 V se observan bandas a 1637, 1563 y 1359 cm⁻¹ mientras que a U= -0,9 V las bandas corresponden a 1608 y 1357 cm⁻¹, por último a U= -0,8 V aparece una sola banda a 1373 cm⁻¹.

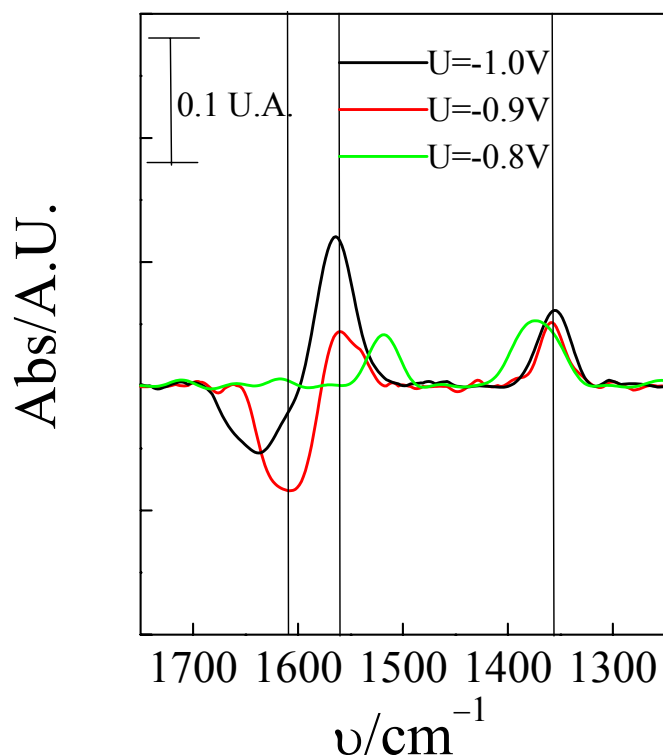


Figura 3.7: detalle de los espectros FTIR a distintos potenciales de soluciones 10^{-3} M de ácido malónico en una solución 0,1 M de NaClO₄ pH=3

3.6 Discusión de resultados

Las diferencias observadas entre los espectros FTIR medidos a distintos potenciales están relacionadas con cambios en la interfaz semiconductor/solución o en la solución en contacto con la celda de capa delgada. Del lado de la interfaz los cambios pueden deberse a desorción de los adsorbatos o a modificaciones estructurales de los mismos. En el primer caso se espera una banda negativa mientras que en el segundo un corrimiento de las frecuencias vibracionales dará origen a una banda positiva y a una banda negativa adyacentes. Del lado de la solución los cambios posibles son el aumento de la concentración de moléculas debido a la desorción identificable con una banda positiva o la modificación de la estructura debido a cambios de pH que daría bandas positivas o negativas adyacentes.

La desorción de un adsorbato implica un aumento simultáneo en el valor absoluto de la absorbancia de una banda negativa y en el de una banda positiva que se asocian a especies adsorbidas y a especies en solución, respectivamente.

La desorción de una monocapa de un ácido carboxílico sobre el electrodo de TiO₂ empleado produce un aumento aproximado del 10% en la concentración de la solución. Este número se estima para ácido salicílico considerando $\Gamma_{\text{maxSA}} = 0,7 \times 10^{-6}$ mol/m² [19], el factor de rugosidad del electrodo (1,8) [20], y un volumen de celda igual a un cilindro cuya superficie es

el área geométrica del electrodo de TiO₂ (0,31 cm²) con 5 μm de altura (distancia entre el electrodo y la ventana de CaF₂ [21])

Al realizar la estimación anterior se supone que la migración hacia fuera de la capa delgada es mínima para los ácidos carboxílicos debido a sus bajos coeficientes de difusión [22]. En contraposición el anión ClO₄⁻ con un coeficiente de difusión más alto-, está presente en una concentración 100 veces mayor que los carboxilatos, pudiendo migrar fuera de la capa delgada debido a repulsiones electrostáticas cuando se incursiona a potenciales negativos. La disminución en la banda de estiramiento del perclorato a potenciales negativos es una consecuencia de este efecto. Por otra parte la disminución en el *bending* de OH es un efecto notado por otros autores [23] que puede asignarse a cambio en la cantidad de agua debido al ingreso del anión perclorato o a una preferencia de la orientación del agua a diferentes potenciales.

En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se compila la frecuencia del máximo de las bandas identificadas y su asignación a partir de datos bibliográficos para salicilato, malonato y oxalato, en presencia de suspensiones de TiO₂ [14, 24- 26].

Entre las bandas observadas se distinguen bandas de especies en solución y bandas de especies adsorbidas. Las primeras aumentan su intensidad, mientras que las otras se hacen más negativas. Esta asignación permite observar que las bandas correspondientes a complejos superficiales disminuyen a medida que el potencial se hace más negativo y las bandas correspondientes a solución aumentan. Esta doble tendencia en ambos ácidos indica que a potenciales menores a -0,6 V hay una desorción de los carboxilatos .

Tabla 3.1: Asignación y comportamiento de las bandas para los experimentos con salicilato		
Frecuencia de la banda (cm ⁻¹)	Comportamiento con el potencial	asignación
1222	disminuye	no asignada
1236	disminuye	ν(PhO) TS 1240 cm ⁻¹
1387	aumenta	ν _a (CO ₂ ⁻) SA 1387 cm ⁻¹
1457	aumenta	ν(C-C) SA 1458 cm ⁻¹
1489	aumenta	ν(PhO) SA, HSA 1488 cm ⁻¹
TS: Complejo TiO₂ – salicilato		
SA: salicilato en solución		

Tabla 3.2 Asignación y comportamiento de las bandas para los experimentos con oxalato.		
Frecuencia de la banda (cm ⁻¹)	Comportamiento con el potencial	asignación
1258	disminuye	$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C=O})$ TO 1258 cm ⁻¹
1308	aumenta	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$ OX 1306 cm ⁻¹
1405	disminuye	$\nu(\text{C-O})$ TO 1404 cm ⁻¹
1567	aumenta	$\nu_a(\text{CO}_2^-)$ OX 1569 cm ⁻¹
1722	disminuye	$\nu(\text{C=O})$ TO 1726 cm ⁻¹
TO: Complejo TiO₂ – oxalato OX: oxalato en solución		

Tabla 3.3 Asignación y comportamiento de las bandas para los experimentos con malonato.		
Frecuencia de la banda (cm ⁻¹)	Comportamiento con el potencial	asignación
1359	disminuye	$\nu_a(\text{C-O})$ TM 1355 cm ⁻¹
1563	aumenta	$\nu_s(\text{CO}_2^-)$ MA 1563 cm ⁻¹
1637	disminuye	$\nu(\text{C=O})$ TM 1634 cm ⁻¹
TM: Complejo TiO₂ – malonato MA: malonato en solución		

La desorción observada puede ser consecuencia de distintos factores: en primer lugar es posible que se produzca un aumento local del pH debido al consumo de protones sobre la superficie del electrodo. Los potenciales a los que comienza a observarse una variación en la intensidad de las bandas (aprox. -0,6 -0,7V) corresponden con el aumento de la corriente en los voltogramas oscuros (figura 3.1). Este aumento local del pH puede producir un cambio en las concentraciones relativas de la forma protonada y desprotonada del adsorbato en solución. Sin embargo, aunque el pKa del ácido salicílico es 2.97 y los pKas del ácido oxálico son 1,04 y 3,82 los espectros FTIR de cada par ácido base (salicílico/salicilato y oxálico/oxalato) [24,25] presentan bandas que no se ven modificadas en su absortividad con el cambio de pH (ej. 1489 cm⁻¹ en salicilato).

Por otra parte, se realizó el mismo experimento con una solución 10⁻³ M de ácido

salicílico en NaClO₄ 0,1M regulada a pH=9 donde no hay adsorción detectable sobre partículas de TiO₂ [19]. Los espectros obtenidos en función del potencial (entre -0,6 y -1,0 V, referencia +0,6 V) no presentaron ninguna variación a las frecuencias correspondientes a bandas de complejos superficiales o de especies en solución.

Otro factor que puede contribuir a la desorción es la carga superficial negativa que adquiere el electrodo al incursionar a potenciales negativos [27]. El fenómeno de adsorción puede separarse en un término dependiente del potencial y otro independiente. Los procesos de adsorción/desorción tienen una contribución electrostática debido a la participación de especies cargadas, tanto en la superficie como en solución. Este efecto electrostático del electrodo de TiO₂ puede entenderse de forma similar a la descripción del campo electrostático producido por la carga superficial de coloides.

$$\Delta G_{ads} = \Delta G^0 + \Delta G_{el} \quad (3.1)$$

$$\Delta G_{el} = -zF(\Phi_0 - \Phi) \quad (3.2)$$

donde Φ_0 y Φ son los potenciales en la solución y en la superficie de las partículas respectivamente.

En el caso de adsorción sobre electrodos, el potencial queda fijado externamente por el potencial aplicado: U

$$U = \Phi_0 - \Phi + C \quad (3.3)$$

$$\text{por lo tanto } \Delta G_{ads} = \Delta G^0 + F(U_{ZC} - U)/RT \quad (3.4)$$

$$K_L = K e^{\left[\frac{(U_{ZC} - U)F}{RT} \right]} \quad (3.5)$$

U_{ZC} es el potencial de carga cero de la superficie de anatasa y K = constante de adsorción del ácido carboxílico¹.

La dependencia de la intensidad de las bandas asignadas a complejos superficiales es un parámetro directamente relacionado con la concentración superficial de especies adsorbidas. Dado que los espectros se adquieren a distintos potenciales tomando como referencia $U_0 = 0,6V$, se considera que a este potencial todos los sitios están ocupados y se tiene una monocapa de carboxilato adsorbida.

$$A_{0,6V} = \epsilon_c l N_T \quad (3.4)$$

siendo ϵ_c la absorptividad del complejo superficial, l constante de paso óptico y N_T el número total de sitios en la superficie de TiO₂ factibles de ser coordinados. Por lo tanto a un dado

¹ A fines de simplificar la cuenta, se plantea sólo un complejo superficial TiO₂-Ads, correspondiendo el valor de K a la constante de formación del complejo más estable.

potencial U , hay $(N_T - N_S)$ sitios superficiales ocupados. Considerando que ϵ_c no varía con el potencial la absorbancia de la banda puede expresarse como:

$$A_U - A_{0,6} = -\alpha(N_S) \quad (3.5)$$

donde $\alpha = \epsilon_c \cdot l$

Para un modelo de adsorción tipo Langmuir :

$$\frac{K_L C}{1 + K_L C} = \theta \quad (3.6)$$

$$\frac{N_T - N_S}{N_T} = \theta \quad (3.7)$$

donde θ : grado de cubrimiento, K_L : constante de formación del complejo TiO₂-Ads, dependiente de U , C : concentración analítica de adsorbato

A partir de las ecuaciones (3.6) y (3.7) se obtiene:

$$A_U - A_{0,6} = \frac{\alpha N_T}{1 + K_L C} \quad (3.8)$$

De este modo la absorbancia que se mide en los espectros es negativa cuando el adsorbato se desorbe.

Los valores de absorbancia del complejo superficial a cada potencial y el ajuste obtenido de según el modelo anterior se muestran en la figura 3.8 para los experimentos con salicilato. Los parámetros de ajuste obtenidos corresponden a U_{ZC} , y a K . El valor de N_T se tomó de la estimación realizada en el capítulo anterior. Se incluyó además un factor proporcional de ajuste que pondera los términos constantes.

Los resultados obtenidos para K_L se encuentran dentro del orden reportado en suspensiones de TiO₂ [28] mientras que el valor obtenido para U_{ZC} está desplazado hacia potenciales más negativos que los determinados en trabajos anteriores [20]. Esto último puede atribuirse a la configuración de la celda utilizada en la que hay una importante caída óhmica.

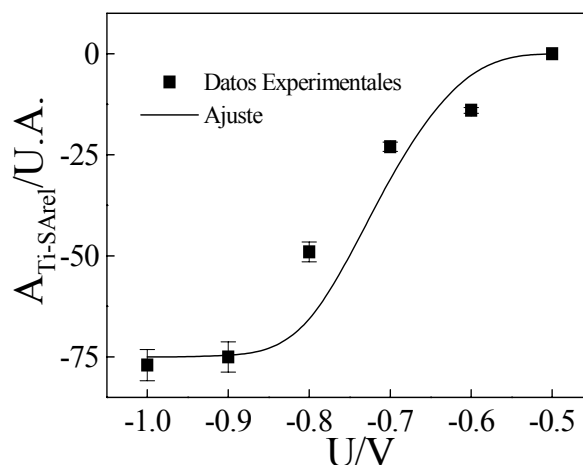


Figura 3.8: ajuste de los datos obtenidos con la banda a 1236 cm⁻¹ de los experimentos con

salicilato con la ecuación 3.5.

El ajuste obtenido para oxalato reproduce una isoterma de adsorción sin obtenerse un *plateau* a potenciales negativos (Figura 3.9) y los datos del ajuste no coinciden con los reportados en literatura. Sin embargo se observa claramente la disminución de la intensidad de la banda asignada al complejo superficial.

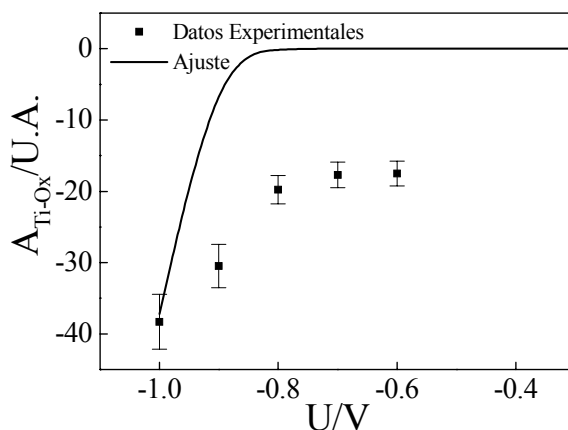


Figura 3.9: ajuste de los datos obtenidos con la banda a 1258 cm⁻¹ de los experimentos con oxalato con la ecuación 3.5.

Los datos obtenidos para malonato no permitieron realizar una isoterma de adsorción pero resultaron muy útiles para identificar las bandas de desorción de los complejos TiO₂ – malonato, debido a que el espectro del mismo en solución presenta bandas suficientemente separadas entre las especies en solución y los complejos superficiales. En este caso se observa interconversión de complejos superficiales ya que la frecuencia de las bandas negativas que aparecen a distintos potenciales coincide con la frecuencia de distintas especies superficiales Ti-Ma.

El tercer factor a considerar es la reducción del Ti (IV) a Ti(III) por medio de H intersticial que se genera a potenciales negativos produciendo un proceso de “dopaje” de la red de TiO₂ bien conocido. La aparición de Ti(III) por reducción en la superficie del film involucra una disminución de la acidez del centro metálico del complejo superficial y como consecuencia de la misma y de la repulsión electrónica se produce un aumento en la labilidad de los ligandos.

3.7 Conclusiones

La desorción de carboxilatos de la superficie de TiO₂ a potenciales negativos se demostró en forma directa por primera vez. La técnica de SNIFFTIR resulta apropiada para medir este tipo de variaciones.

Los resultados obtenidos con salicilato demuestran que la repulsión electrostática es uno

de los factores que contribuyen a la desorción. Sin embargo no hay que descartar la posibilidad de reducción de titanio ya que la desorción se produce a potenciales en los que se observa en los voltagramas el aumento de la corriente catódica (Figura 3.1a).

3.8 Bibliografía

- 1 Tunesi, S.; Anderson, M.; Langmuir 1992, 8, 487
- 2 Mandelbaum, P.; Regazzoni, A.; Blesa, M.; Bilmes, S.A; J. Phys. Chem. B 1999, 103 5505
- 3 Ekström, G.N.; McGuillan, A.J. J.Phys.Chem. 1999, 103, 10562-10565
- 4 Calvo, M.E.; Candal, R.J.; Bilmes, S.A.; Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 4132
- 5 Calvo, M.E.; Candal, R; Aldabe Bilmes; Cat Today 2002, 76, 133
- 6 Tejedor-Tejedor, M.I.; Anderson; M. A.; Langmuir,1986, 8, 2183
- 7 Blesa, M.A.; Weisz, A; Morando, P.;Salfity, J.; Magaz, G.; Regazzoni, A.; Coord. Chem Rev, 2000, 196, 31
- 8 Hayden, B.; King, A.; Newton, M.A.; J. Phys. Chem. ;1999, 103, 203
- 9 Kavan, L.; Krtíl, P.; Grätzel, M. J.Electroanal.Chem. 1994, 373, 123
- 10 Wiszniowski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K., Weber, J.V.; J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 2002, 152, 267
- 11 Kratochvilová, K.; Hoskovcová, I.; Jirkovský, J.; Klíma, J.; Ludvík, J. Electrochim. Acta. 1995, 40, 2603
- 12 Szczepankiewicz, S.H.; Colussi, A.J.; Hoffmann, M.R. J.Phys.Chem. 2000,
- 13 Dobson, K.; Connor, P.; McQuillan, J.; Langmuir, 1997, 13, 2616
- 14 Christensen, P.A.; Eameaim, J.; Hamnett, A.; Lin, W.F.; Chem. Phys. Letter, 2001, 344, 488
- 15 Chazalviel, J.;Erne, B.; Maroun, F.; Ozanam, F.; J. Electroanal. Chem. 2001, 502, 180
- 16 McQuillan, A. J.; Adv Mater. 2001, 13, 1034
- 17 Dutoit, E.C.; Cardon, F.; Vanden Kerchove, F.; Gomes, W.P.; J. Appl. Electrochem. 1978, 8, 247
- 18 Cao, Y.; Yang, W.; Chen, Y.; Du, H.; Yue, P.; Applied Surface Science 236 (2004) 223 230
- 19 Regazzoni, A.; Mandelbaum, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S.; Blesa, M.; Langmuir 1998, 14, 868
- 20 Mandelbaum, P. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires , 2001
- 21 In-situ fourier transform infrared spectroscopy: a tool to characterize the metal-electrolyte interface at a molecular level. Iwasita, T.; Nart, F.C. 126-215
- 22 CRC Handbook of chemistry and Physics, 75th edition . CRC Press
- 23 Moina, C.A.; Ybarra, G.O.; J. Electroanal. Chem. 2001, 504, 175
- 24 Hug, S.J.; Sulzberger, B. Langmuir 1994, 10, 3587
- 25 Weisz, A; Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2001
- 26 Dobson, K.; Connor, P.; McQuillan; Spectrochimica Acta Part A, 2000, 56, 557
- 27 Yu, J.C.; Yu, J.; Tang, H.Y.; Zhang, L.; J. Mater. Chem, 2002, 12, 81
- 28 Weisz; A.D; Regazzoni, A.E; Blesa; M.A.; Solid State Ionics, 2001, 143, 125

Capítulo 4

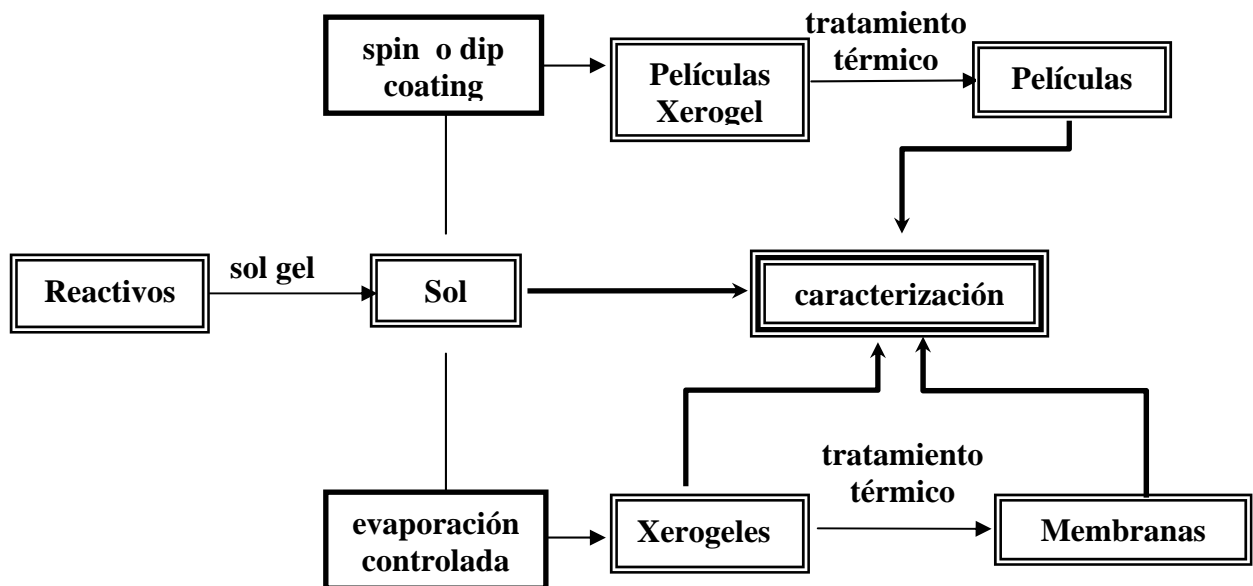
Diseño de Síntesis de Películas y Membranas de TiO₂ con diferente microestructura

4.1 Introducción

En este capítulo se describen las diferentes estrategias de síntesis empleadas para obtener soles, películas y membranas de TiO₂ con diferente estructura cristalina y microestructura. Se entiende por microestructura al tamaño de partícula, el tamaño y fase del dominio cristalino, la porosidad y la cantidad de defectos. Se discute el efecto de las diversas variables de síntesis sobre las características estructurales y cristalinas.

Se planteó una estrategia de síntesis por el método sol-gel, el cual es uno de los más utilizados para la obtención de coloides de óxidos de metales de transición. A partir de los coloides se obtienen soles que tratados y/o depositados convenientemente dan lugar a membranas y films de TiO₂ [1]

El esquema general de todo el proceso sintético se representa en la figura 4.1



Esquema 4.1: Esquema general del proceso sintético

4.2 El método sol-gel

El proceso sol-gel es un proceso químico para la obtención de materiales cerámicos. La etapa inicial del proceso es una reacción de hidrólisis de un centro metálico seguida de una reacción de condensación. El producto obtenido es una suspensión coloidal o una solución del óxido, denominados soles. Éstos pueden transformarse en geles bajo ciertas condiciones físicas y/o químicas [2]

Las ventajas del método sol-gel son:

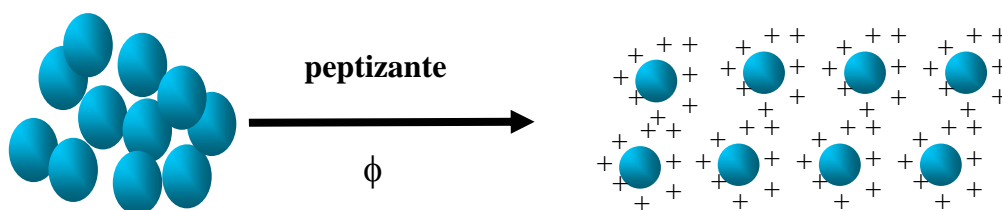
- i) obtención de productos de alta pureza
- ii) bajas temperaturas de procesamiento
- iii) control de las propiedades del material a través de las condiciones iniciales de síntesis y el tratamiento térmico posterior.

La microestructura del material puede verse afectada por cada paso de la síntesis: el tamaño de partícula en la preparación del sol, el empaquetamiento y la densidad de defectos en el proceso de secado y la cristalinidad por el tratamiento térmico.

Existen dos métodos diferentes de preparación de soles:

El primer método consiste en hidrolizar y precipitar un alcóxido metálico, peptizando inmediatamente hasta obtener un sol estable. Esta estabilización del sistema se logra a través de un balance de las interacciones de tipo de Van der Waals (principalmente atractivas), electrostáticas (principalmente repulsivas) o estéricas que se producen entre las partículas (ver figura) [2]

A los soles obtenidos por medio de esta vía se los denomina “particulados”.



El segundo método de preparación está basado en el control de la hidrólisis y de la condensación del alcóxido metálico, utilizando un solvente no acuoso para evitar la precipitación del óxido. Estos soles reciben comúnmente el nombre de “poliméricos” [3]

Las reacciones correspondientes a la hidrólisis y condensación de un alcóxido de titanio se desarrollan en el siguiente esquema:

hidrólisis	
Ti(OR) ₄ + H ₂ O	→ Ti(OR) ₃ (OH) + ROH
Ti(OR) ₃ (OH) + H ₂ O	→ Ti(OR) ₂ (OH) ₂ + ROH
Ti(OR) ₂ (OH) ₂ + H ₂ O	→ Ti(OR)(OH) ₃ + ROH
Ti(OR)(OH) ₃ + H ₂ O	→ Ti(OH) ₄ + ROH
condensación	
Ti(OR) ₃ (OH) + Ti(OR) ₄	→ (OR) ₃ Ti O Ti(OR) ₃ + ROH
Ti(OR) ₃ (OH) + Ti(OR) ₃ (OH)	→ (OR) ₃ Ti O Ti(OR) ₃ + H ₂ O

4.3 Síntesis

En esta Tesis se emplearon distintas variantes de síntesis. Principalmente se prepararon soles particulados nanocristalinos de anatasa o anatasa + rutilo por el método de precipitación-peptización. A este grupo de soles se lo denomina: “soles acuosos”.

Alternativamente se prepararon soles poliméricos en fase alcohólica y soles de brookita. Desde un punto de vista estructural, la síntesis de soles particulados conduce a películas y membranas de mayor área superficial que el resto y desde un punto de vista tecnológico no produce impacto sobre el medio ambiente dado que no se evaporan solventes orgánicos.

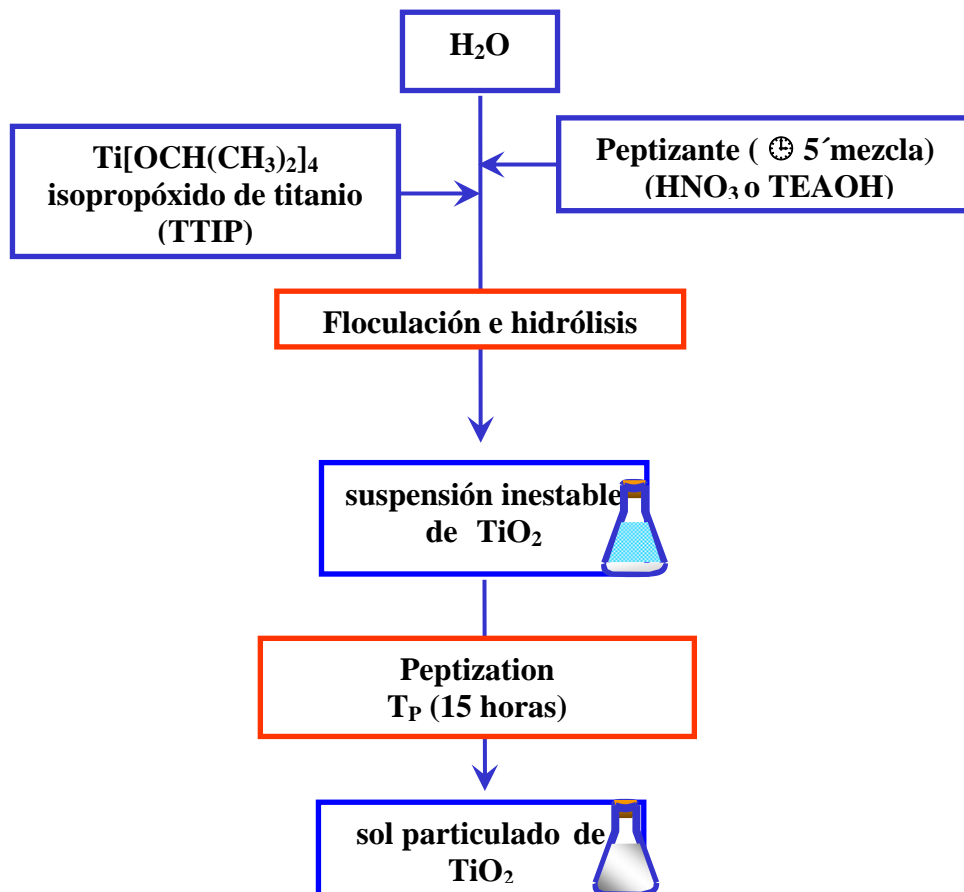
4.3.1 Preparación de “soles acuosos”

Existen informados en literatura una amplia variedad de métodos para sintetizar soles particulados [4-7]. Sin embargo, con base en la información bibliográfica se optimizó un proceso de síntesis tal que pudieran cambiarse las variables de a una por vez y comparar el efecto de cada una de ellas.

La síntesis se realiza agregando tetraisopropóxido de titanio 97% (abrev. TTIP) a una solución acuosa que contiene cantidades variables de ácido nítrico (abrev. HNO₃) o de hidróxido de tetraetilamonio (abrev. TEAOH) lo que da lugar a la obtención de soles en medio ácido y soles en medio básico respectivamente. Debido a la participación que tienen el TEAOH y el HNO₃ en la etapa de peptización (lo cual se discutirá más adelante) es conveniente denominarlos peptizantes. Se utilizaron cantidades de HNO₃ suficientes para alcanzar relaciones molares Ti/HNO₃ (abrev. R_{Ti/HNO₃}) entre 0,5 y 15 y cantidades de TEAOH para que la relación Ti/TEAOH (abrev. R_{Ti/TEAOH}) se encuentre entre 2 y 40. La relación H₂O/Ti se fijó en un valor de 200 para todos los soles. La etapa de peptización se llevó a cabo en el mismo medio de reacción.

Los soles obtenidos a partir de la peptización con HNO₃ se encuentran a pH entre 1 y 2 y entre 10 y 12 los soles peptizados con TEAOH. Ambos pueden ser dializados para incrementar o disminuir (según el medio) el pH. Este proceso se realiza introduciendo los soles en una membrana tubular de celulosa de 6500 MWCO (Molecular Weight Cut Off) y sumergiéndola

completamente en un recipiente de 4 litros con agua Milli-Q en agitación. Los soles ácidos se dializaron hasta $\text{pH}=3,5$ y los soles básicos se dializaron hasta $\text{pH}=7,5$. El proceso requiere del cambio de agua del recipiente externo periódicamente y en un lapso no mayor a 2 días para alcanzar el pH indicado.

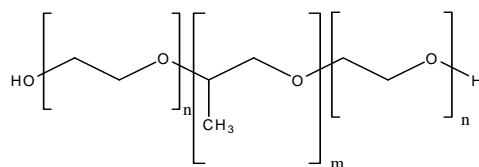


Esquema general de la síntesis de soles acuosos

4.3.2 Soles en medio alcohólico

Estos soles se sintetizaron en base a los trabajos pioneros de Yoldas [3]. Los soles se sintetizan agregando una cantidad apropiada de TTIP a una solución alcohólica de HNO_3 y H_2O hasta alcanzar la relaciones $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ti}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ 50:1:2:0,024. Se agita durante 2 horas para completar la reacción y no se requiere la etapa de peptización.

A su vez, esta línea sintética permite el agregado de copolímeros los cuales pueden actuar como “moldes” llevando a materiales mesoestructurados con elevadas áreas específicas [8]. Este sol se sintetizó agregando una solución de TiCl_4 a una solución alcohólica de Pluronic F127 (ver esquema 2) en etanol para obtener la relación $\text{EtOH}:\text{Ti}:\text{F127} = 40/1/0,005$. Se agitó durante 30 minutos y luego se agrega H_2O hasta alcanzar la relación $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O}=1:10$.



Esquema 2.2 Estructura de F127

4.3.3 Soles de Brookita

Este sol se realizó adaptando una síntesis realizada por Jolivet et al [9]. Se agrega TTIP a una solución de HCl 3M y una cantidad de NaCl suficiente para que la relación Ti:Cl= 0.25. Se agita durante 1 hora y luego se coloca en estufa a 100 °C durante 24 horas dentro de un recipiente cerrado. Pasado este tiempo se obtiene un precipitado que se separa por centrifugación. El sólido se trata con una solución de HNO₃ 3M durante 15 minutos, se centrifuga nuevamente y se descarta el sobrenadante, mientras que el sólido se resuspende en H₂O pura obteniéndose la suspensión de brookita la cual es estable durante al menos 3 meses. Obs: nótese que este también es un sol de tipo acuoso pero teniendo en cuenta que la denominación “soles acuosos” se reservaba para los soles producidos por precipitación-peptización, a este sol lo llamaremos “sol de brookita”

4.3.4 Xerogeles

Durante el proceso de secado de un sol, se alcanza un punto denominado *gel* en el cual las interacciones de las partículas forman un arreglo tridimensional e impiden el movimiento traslacional del solvente, diferenciándose de un precipitado, donde se forman agregados separados de partículas [10]. Si se continúa la evaporación de solvente, se obtiene un gel seco al que se lo denomina xerogel (xero=seco).

En esta tesis se realizó el secado colocando volúmenes similares de cada sol en cajas de Petri de 12 cm de diámetro. Se dejó evaporar el solvente a una humedad relativa (H.R.) entre 40 y 50% controlada con MgCl₂.6H₂O y a temperatura ambiente, dentro de recipientes del tipo desecador. La evaporación del solvente demandó entre 5 y 6 días.

4.3.5 Películas xerogeles

Los soles se depositaron sobre vidrio común y sobre vidrio conductor mediante las técnicas de dip-coating y spin-coating. Ambos métodos logran de manera sencilla depositar sobre una superficie un film o una película uniforme del sol. Además, estas técnicas son ideales ya que demandan menor equipamiento y costo en comparación con otras técnicas convencionales tales como CVD, sputtering o evaporación [1].

La técnica de spin-coating consiste en esparcir uniformemente (en este caso) un sol sobre un sustrato en rotación. El espesor del film está relacionado con la velocidad de rotación y con

la viscosidad del sol entre otras variables: a mayor velocidad y menor viscosidad corresponde menor espesor. La técnica de dip-coating consiste en sumergir un sustrato en el sol y retirarlo a velocidad controlada. El espesor del film es proporcional a la velocidad de izamiento del sustrato y a la viscosidad del sol entre otras variables.

La elección de uno u otro método depende del tipo de sol a depositar: la viscosidad de los soles acuosos fue adecuada para realizar el depósito por spin coating, el cual se realizó a 500 r.p.m. y a H.R. entre 40 y 50%. La deposición del sol polimérico sin agregados formó buenas películas tanto por dip-coating como por spin-coating, eligiéndose esta última para comparar con los soles acuosos. El depósito se realizó a 500 r.p.m. en atmósfera controlada a H.R.= 30% mediante un flujo de aire seco.

El sol de brookita se depositó por dip-coating debido que las películas obtenidas por spin coating eran de baja calidad ya que se despegan fácilmente del sustrato.

Por último, para lograr la formación de una película mesoestructurada es necesario depositar el sol polimérico en presencia de copolímero por dip-coating y en una atmósfera controlada entre 40 y 60 % de H.R [8]. La velocidad de desplazamiento fue 0.8 mm s^{-1} .

Las películas se depositaron sobre vidrio común y vidrio conductor ITO (Delta Technologies Ltd.) ($R_s = 15 - 25 \text{ ohms/cm}^2$). El límite superior para el tratamiento térmico de estos sustratos es de aproximadamente 500°C . Existe una variante de ITO: Fusion Drawn Corning 1737F Aluminosilicate Glass, $R_s = 5 - 15 \text{ ohms/cm}^2$, que permite trabajar hasta 620°C . Algunas películas se depositaron sobre este sustrato.

4.3.6 Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico aplicado a los xerogeles y films xerogeles consistió en calentar con una rampa de temperatura de 4°C/ minuto hasta una temperatura final que se varió entre 200°C y 650°C y se mantuvo durante 180 minutos. Durante el calentamiento ocurren procesos que convierten a los xerogeles en membranas y a los xerogeles depositados en películas.

Los xerogeles se calcinaron tal como se obtuvieron del secado o previamente molidos en mortero de ágata. El tratamiento térmico de los films se realizó según el siguiente procedimiento: una capa del sol se deposita por alguna de las técnicas mencionadas, se trata térmicamente en forma idéntica a lo detallado en membranas, se deja enfriar a temperatura ambiente dentro del horno. Mediante este procedimiento es posible depositar sucesivas capas.

4.4 Caracterización

4.4.1 Soles

i) Dispersión de Luz

La dispersión cuasi-elástica de luz es una herramienta importante para determinar el tamaño de partícula en coloides. Esta técnica está basada en el análisis del patrón de interferencia de la luz dispersada (polarización y fase) que se modifica por el cambio en la posición y la orientación de los agentes dispersores (coloides) producido por el movimiento Browniano. A partir de una función de correlación, en condiciones de dilución infinita y aplicando la relación de Stokes-Einstein para calcular el coeficiente de difusión de una partícula esférica de radio R

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}$$

siendo k_b = cte. de Boltzmann T = temperatura y η = viscosidad del solvente, es posible determinar el radio de la partícula.

Se utilizó un equipo Brookhaven Instrument Corporation 90plus con láser a 640 nm y medición a 90°. Los solventes empleados fueron H₂O o etanol. El equipo cuenta con sensor interno de temperatura (se trabajó a 25°C) y una lista de solventes con su respectiva viscosidad. Las diluciones se realizaron utilizando solvente ajustado al pH de la solución original (solvente acuoso) para minimizar los cambios en el medio circundante.

4.4.2 Xerogeles - Membranas

i) Difracción de Rayos X

El tamaño de dominio y fase cristalina fueron determinados mediante difracción de rayos X (DRX). utilizando un difractómetro de polvos Siemens D5000 con radiación filtrada de Cu K_α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). El análisis del ancho de pico (**B**) se realizó utilizando el programa de ajuste: Profile Fitting Diffract AT , Siemens. A partir del valor de B se utiliza la fórmula de

Scherrer para calcular el tamaño de dominio cristalino (d): $d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$

donde λ = longitud de onda de la radiación X, θ = ángulo de la difracción (ángulo de Bragg). Las áreas de los picos del difractograma se calcularon con el mismo programa para establecer la fracción másica de las distintas fases presentes [11]

El estudio de difracción de xerogeles y membranas autosoportadas se realizó colocando aproximadamente 50 mg de las mismas previamente molidas en un soporte de teflon® con hendidura. El arreglo experimental de portamuestra y detector se acopló en $\theta/2\theta$

El estudio de difracción en películas se realizó nivelando el portamuestra con soportes del mismo espesor que el sustrato de la película. Debido al espesor propio de la película, la incidencia del haz se mantuvo rasante y en un ángulo fijo de 2° para minimizar la difracción del sustrato, barriendo solamente el detector en lo que se denomina arreglo desacoplado. La ventaja del mismo es poder determinar la fase cristalina en películas de sólo 200 nm de espesor con un difractómetro de polvos, sin embargo se pierde el enfoque del haz sobre el detector obteniéndose picos de difracción más anchos que introducen un error apreciable en la cuantificación del tamaño de cristalita [12].

ii) Adsorción de N_2 . BET

El área superficial de las membranas se determinó por adsorbimetría utilizando un equipo analizador de área superficial Micromeritics 2100D, N_2 como adsorbente y realizando el cálculo con la ecuación BET. No fue posible determinar la porosidad de las muestras debido a la baja estabilidad del equipo en la desorción.

iii) Análisis Térmico

La termogravimetría (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) son técnicas empleadas para el estudio de los cambios de estructura en sólidos durante el tratamiento térmico. El TGA brinda información del cambio de peso (pérdida o ganancia) en función de la temperatura, mientras que el DTA da información acerca de los efectos térmicos (endo o exo) provenientes de cambios físicos y químicos producidos durante el calentamiento. El TGA se realizó en un equipo Shimadzu TGA-51 H) y el DTA en un equipo Shimadzu DTA-50. En ambos se utilizó un flujo de N_2 de 20 ml/min mezclado con un flujo de O_2 20ml/min. La referencia utilizada para DTA fue $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La línea de base en DTA se adquirió repitiendo el mismo tratamiento térmico una vez producido el análisis y llevado el horno a TA

iv) Espectroscopía FTIR

Se obtuvieron los espectros FTIR de las membranas en una dilución del 3% en pastilla de KBr mediante un espectrofotómetro FTIR NICOLET.

v) Elipsometría

El índice de refracción y el espesor de las películas sobre vidrio se determinaron por elipsometría, utilizando un elipsómetro Sentech SE 400 en la modalidad de ángulo múltiple sobre sustrato no homogéneo.

La técnica de elipsometría sobre films delgados se basa en el cambio de la polarización de la radiación electromagnética producido por la interacción de ésta con el campo eléctrico dentro del film

vi) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se utilizó la técnica de AFM para investigar la morfología de las películas depositadas sobre ITO. Tanto la morfología y la microestructura de la superficie de los films puede analizarse a partir de las imágenes obtenidas. Las imágenes se trataron con el programa Image-J 1.32j (NIH) El equipo utilizado en este trabajo es un microscopio marca Digital Nanoscope III VICCO utilizado en *tapping mode*.

4.5 Resultados

4.5.1 Soles Acuosa

El agregado de TTIP a la solución acuosa produce la precipitación rápida del TiO_2 . En algunos casos, la etapa posterior de peptización conduce a soles estables de acuerdo a las condiciones iniciales y a la temperatura. Esto da un indicio acerca de los condicionamientos experimentales de la síntesis y apuntan a un mejor diseño experimental:

i) temperatura de peptización: las condiciones de peptización varían con el tipo y la cantidad de peptizante utilizado: a temperatura ambiente (25°C) se obtiene un precipitado en algunas suspensiones ácidas y básicas (las de mayor contenido en HNO_3 o en TEAOH) el cual se redisuelve al cabo de 2 horas. Sin embargo, el coloide obtenido en medio ácido floclula a las 12 horas.

ii) secuencia de agregado de reactivos: la peptización en un sol sintetizado con $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}=5$ peptiza al cabo de 72 horas a temperatura ambiente si se agrega el TEAOH antes que el TTIP. Si se invierte el orden de agregado de reactivos, el precipitado obtenido no peptiza al menos en 35 días.

Estos resultados indicaron la necesidad de encontrar una condición de peptización común a los dos peptizantes utilizados con respecto a la temperatura de peptización y a la cantidad de peptizante utilizado. En la figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos luego de peptizar suspensiones preparadas con distinta $R_{Ti/peptizante}$ durante 15 horas a diferentes temperaturas utilizando HNO_3 (a) y $TEAOH$ (b). Se encontró que las condiciones óptimas para peptizar soles de R_{Ti/HNO_3} entre 1 y 10 y soles con $R_{Ti/TEAOH}$ entre 2 y 30 son: $T_{peptización}=85^\circ C$ y $t_{peptización}=15$ horas. A $85^\circ C$ se obtienen soles estables y translúcidos al utilizar HNO_3 como peptizante en el intervalo de $1 \leq R_{Ti/HNO_3} \leq 10$, mientras que se obtuvieron inicialmente soles transparentes al peptizar las suspensiones con relaciones $Ti/HNO_3 = 1$ y 2 durante 2 horas que no resultan estables en el tiempo, obteniéndose un precipitado blanco. Cuando se utiliza $TEAOH$ como peptizante se obtienen soles estables translúcidos o transparentes si $R_{Ti/TEAOH}$ es

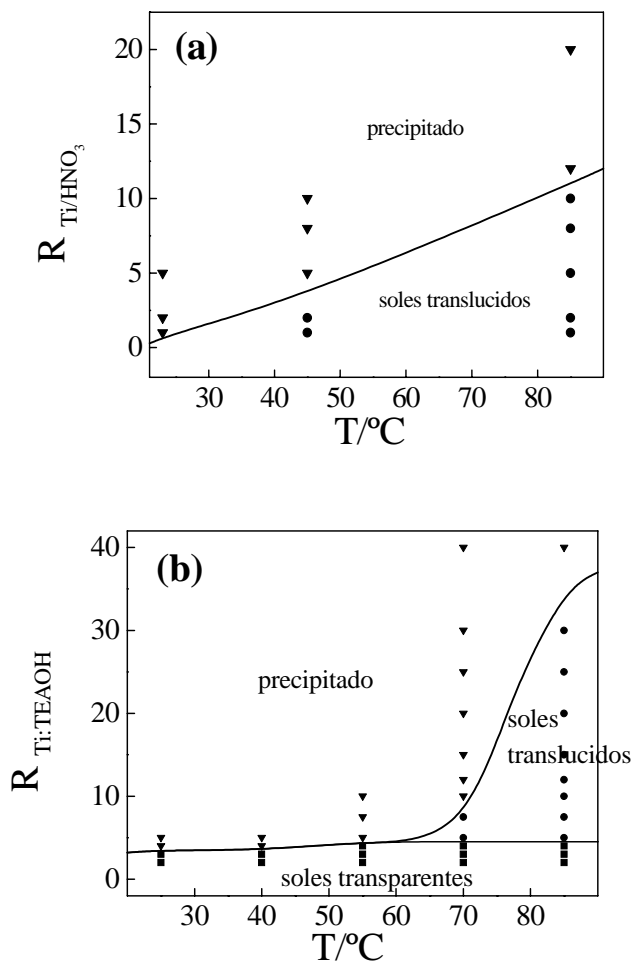


Figura 4.2. Regiones de estabilidad de las suspensiones de TiO_2 sintetizadas a diferentes relaciones Ti: peptizante. (a) peptizante HNO_3 (b) peptizante $TEAOH$.

(■) soles transparentes

(●) soles translucidos

(▼) precipitado

menor que 30.

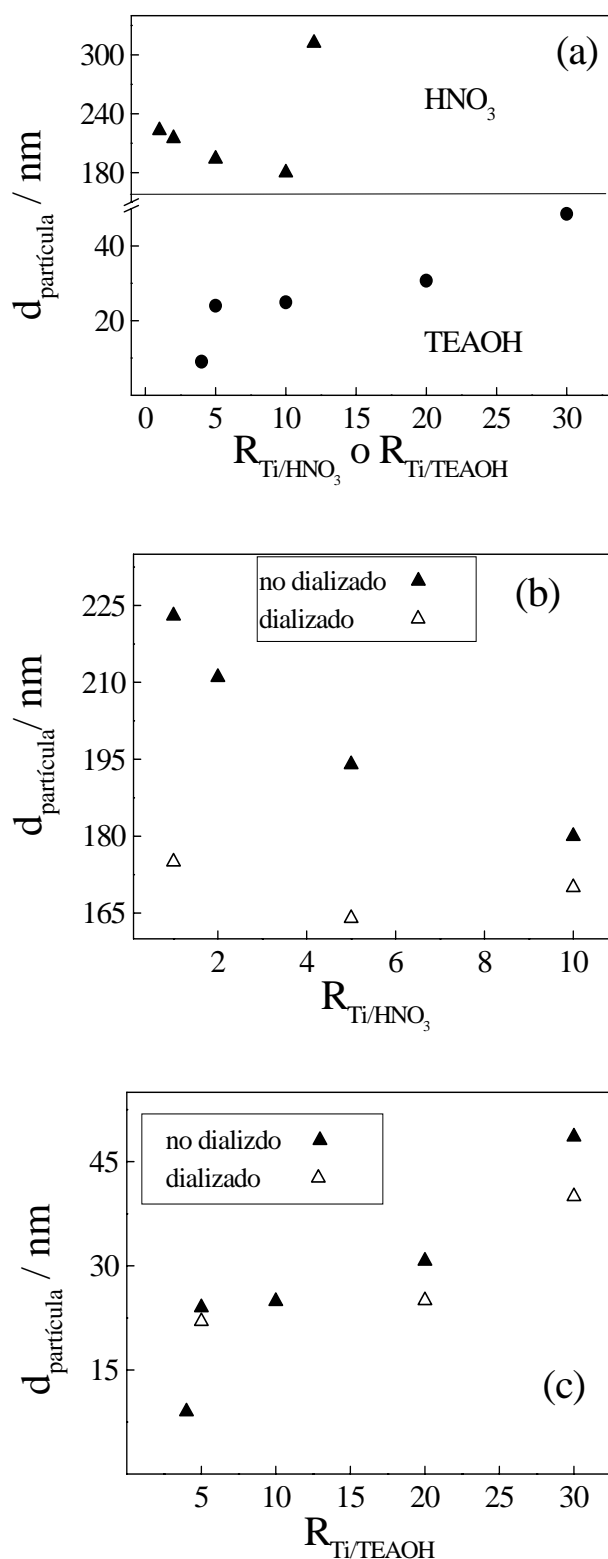


Figura 4.3. Tamaño de partícula de soles medidos por dispersión de luz. (a) con distintas relaciones Ti/HNO_3 (▲) y Ti/TEAOH (●). (b) con distintas relaciones Ti/HNO_3 no dializados (▲) y dializados (△). (c) con distintas relaciones Ti/TEAOH no dializados (▲) y dializados (△)

Es importante remarcar que las concentraciones mínimas de TEAOH requeridas para la peptización son mucho menores que las requeridas por HNO_3 . Sin embargo, no se logró la peptización con bases inorgánicas (NH_4OH o NaOH) lo cual adelanta un importante efecto del catión.

La diálisis de los soles no produjo aumento en la viscosidad ni precipitación. La figura 4.3a muestra los tamaños de partícula determinados para los soles ácidos y básicos. La figura 4.3b y 4.3c muestra los tamaños de partícula determinados en soles dializados en medio ácido y en medio básico, respectivamente (para comparar se muestran junto a los tamaños de los soles no dializados). En estas figuras se distinguen dos comportamientos las partículas de soles obtenidos en medio básico siempre poseen menor tamaño que las partículas de los soles de medio ácido; la diálisis conduce a partículas más pequeñas en ambos medios. Este último efecto es más notorio en el caso de los soles ácidos, aunque para $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3} = 10$ los tamaños de partícula del sol

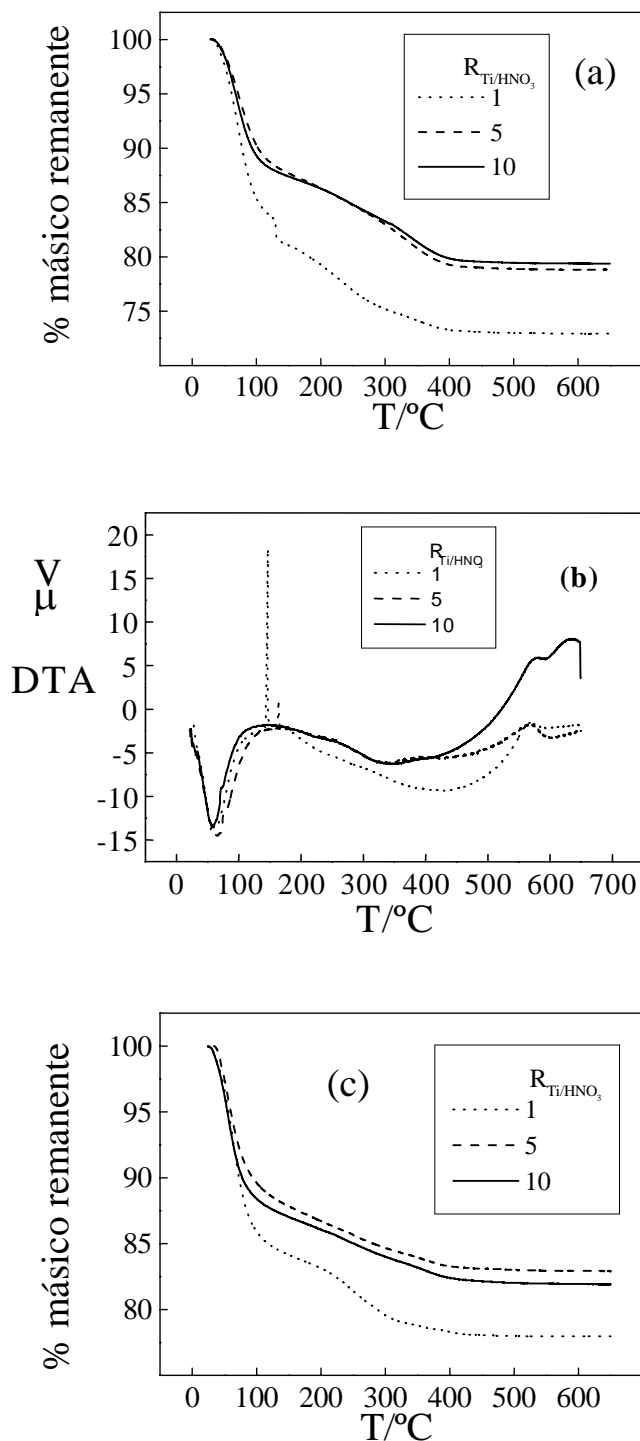


Figura 4.4. Análisis térmico de xerogeles obtenidos de soles con HNO_3 no dializados (a) TGA, (b) DTA. (c) TGA de xerogeles obtenidos de soles con HNO_3 dializados

dializado y del sol no dializado son similares entre sí. A $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}$ mayores que 10 y menores que 1 (no se muestran en la figura), el tamaño de partícula aumenta considerablemente y no se obtienen soles estables. Lo mismo ocurre para $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}$ mayores que 30. Sin embargo si se aumenta al doble la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ se pueden obtener soles estables con $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=0,5$; aunque la variación de esta relación no se exploró en este trabajo.

4.5.1.1 Membranas Xerogel

El proceso de secado produjo membranas a partir de todos los soles ácidos estables. En los preparados con mayor cantidad de ácido, las membranas obtenidas fueron de aspecto blancuzco y opaco, mientras que las preparadas con $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3} > 5, 8$ y 10 presentaron aspecto vítreo.

En la figura 4.4a se muestran los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) mientras que la figura 4.4b muestra los resultados del

análisis térmico diferencial (DTA) para las membranas provenientes de los soles ácidos no dializados. Se observa que el calentamiento produce dos pérdidas de masa bien diferenciadas una entre 35-130 °C y la otra entre 180-400 °C correspondientes a procesos endotérmicos. Por otra parte el porcentaje de masa de sólido remanente del tratamiento térmico aumenta a medida

que la cantidad inicial agregada de HNO_3 disminuye: $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$: 73%; $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=5$: 78%; $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=10$: 79%.

La muestra proveniente de $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$ presenta unos picos exotérmicos con intensidades decrecientes a 146, 165 y 185 °C. Estos picos -que no están presentes en las otras muestras- se relacionan con las pérdidas de masa que comienzan a partir de 130 °C y pueden asociarse a la descomposición de nitratos. Esta hipótesis se confirma con los espectros vibracionales de membranas provenientes de un sol ácido de $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$ obtenidos a distintas temperaturas (figura 4.5) donde se observa una disminución en la banda de NO_3^- (1234 cm^{-1})[13] a medida que aumenta la temperatura.

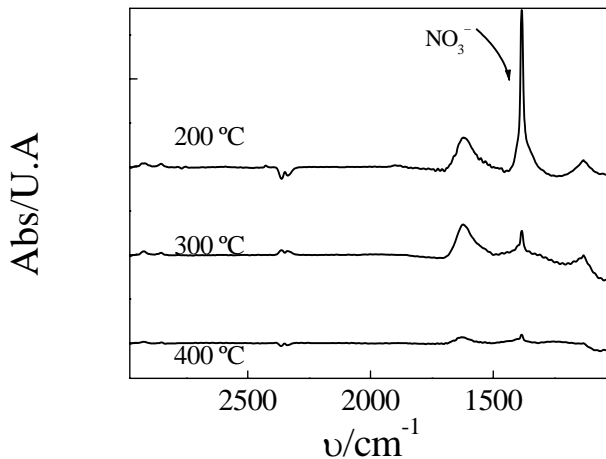
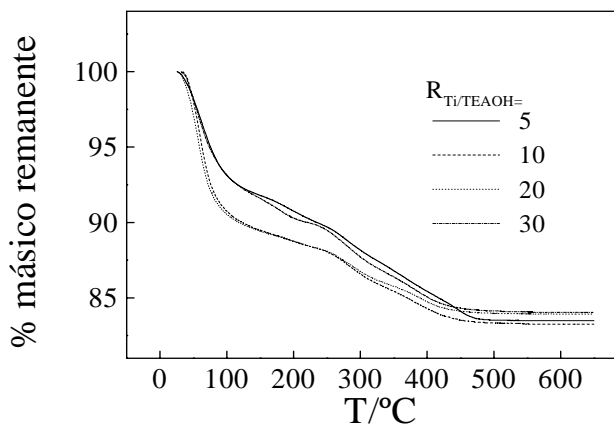
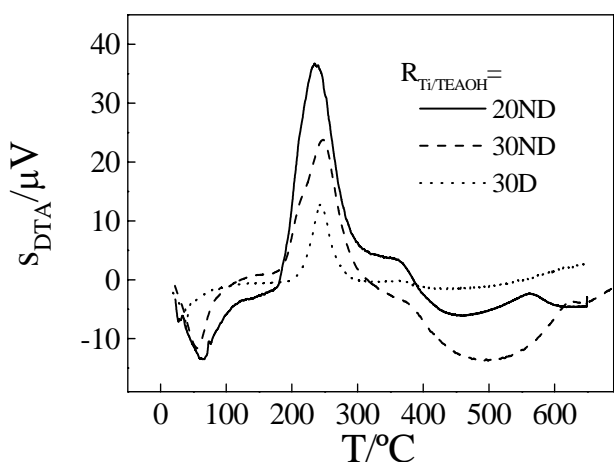
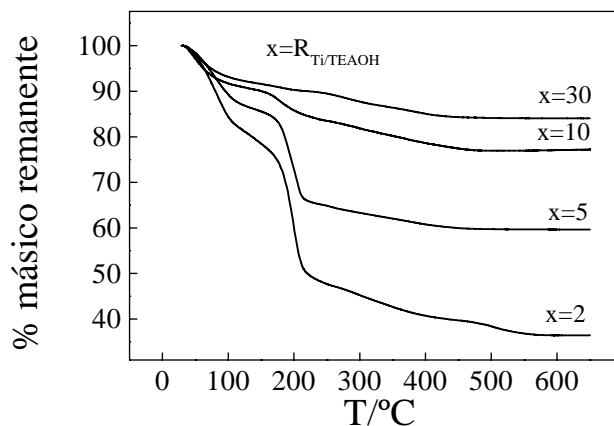


Figura 4.5. Espectro vibracional de membranas obtenidas por distintos tratamientos térmicos de un xerogel proveniente de un sol $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$.

En la figura 4.4c se muestra el TGA obtenido con xerogeles preparados a partir de soles ácidos dializados. Se observa en todos los casos pérdida de masa en dos intervalos bien definidos, aunque la forma de la curva de pérdida de masa es más suave en el intervalo de 180-400°C. El porcentaje de TiO_2 remanente es mayor que en los xerogeles provenientes de soles no



dializados : $R_{Ti/HNO_3} = 1$: 78% ; $R_{Ti/HNO_3} = 5$: 83% ; $R_{Ti/HNO_3} = 10$: 81%.

La formación de xeroxeles a partir de los soles básicos se logra para $R_{Ti/TEAOH} \geq 10$, caso contrario se obtiene un residuo blanco de consistencia pastosa.

- (a) En la figura 4.6a se muestra el TGA de sólidos provenientes de los soles básicos no dializados (aquí nos referimos a sólidos y no a xeroxeles ya que el TGA y el DTA se realizó sobre el residuo obtenido de la evaporación en todas las muestras básicas: xeroxeles o residuos blancos). Existen dos pérdidas importantes: la primera entre 35 y 120°C y la segunda en el intervalo entre 175-235°C. Otras pérdidas menos importantes se encuentran hasta 400°C.
- (b)
- (c)

Figura 4.6 (a) TGA de xeroxeles obtenidos de soles con TEAOH no dializados (b) DTA de xeroxeles provenientes de soles con TEAOH no dializados y dializados.(c) TGA de xeroxeles obtenidos de soles con TEAOH dializados

Las cantidades remanentes de sólido para cada xerogel son: $R_{Ti/TEAOH} = 2$: 36%; $R_{Ti/TEAOH} = 5$: 60%; $R_{Ti/TEAOH} = 10$: 77%; $R_{Ti/TEAOH} = 30$: 84%. Los DTA correspondientes a estas

muestras (figura 4.6b) muestran que el primer proceso de pérdida de masa es endotérmico mientras que el segundo es exotérmico. Esta última pérdida se atribuye a la cantidad de TEAOH empleado en la síntesis del sol y se asigna la pérdida por descomposición del mismo.

En la figura 4.6c se muestran los TGA obtenidos con xerogeles preparados a partir de soles básicos dializados. En este caso la pérdida porcentual de masa es mucho menor que en los sólidos no dializados. Se observan dos pérdidas de masa: la primera entre 35-120 °C y la segunda entre 250-400°C. La comparación con la figura 4.6a muestra que una parte del TEAOH se elimina durante el proceso de diálisis. Para observar el efecto de la diálisis sobre la cantidad de TEAOH eliminada, se graficó en la figura 4.7 la relación $R_{Ti/TEAOH}$ determinada por TGA en función de $R_{Ti/TEAOH}$, para cada sol dializado. A medida que esta última aumenta, los valores experimentales tienden al valor estequiométrico, lo cual indica que el peptizante permanece ligado a las partículas de TiO_2 . La tendencia asintótica no tiende exactamente a 30 debido seguramente a incertezas experimentales

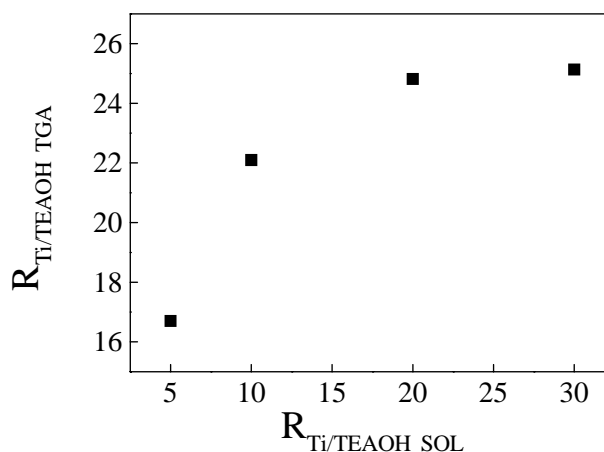


Figura 4.7. Relación Ti/TEAOH obtenida por TGA de xerogeles provenientes de soles dializados en función de la relación nominal agregada al sol de partida

4.5.1.2 Tratamiento térmico

En la figura 4.8 se muestran los difractogramas obtenidos para xerogeles ácidos no dializados tratadas a 450 °C mientras que en la figura 4.9 se representan los difractogramas de las membranas tratadas a distintas temperaturas obtenidas a partir de un sol con $R_{Ti/HNO_3} = 1$ y un sol con $R_{Ti/HNO_3} = 10$. Los tamaños de dominio cristalino se calcularon a partir del pico de difracción ubicado a $2\theta = 25,84$ para anatasa y a $2\theta = 27,15$ para rutilo y se representan para cada temperatura en la figura 4.9. Asimismo en la tabla 4.1 se informa la fase y el área superficial (en $m^2 g^{-1}$) correspondiente a cada membrana.

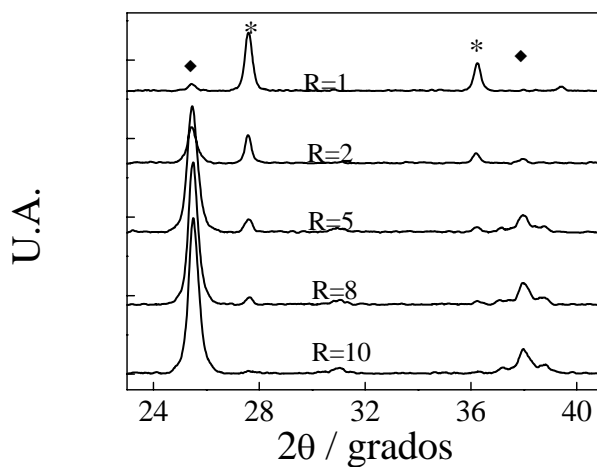
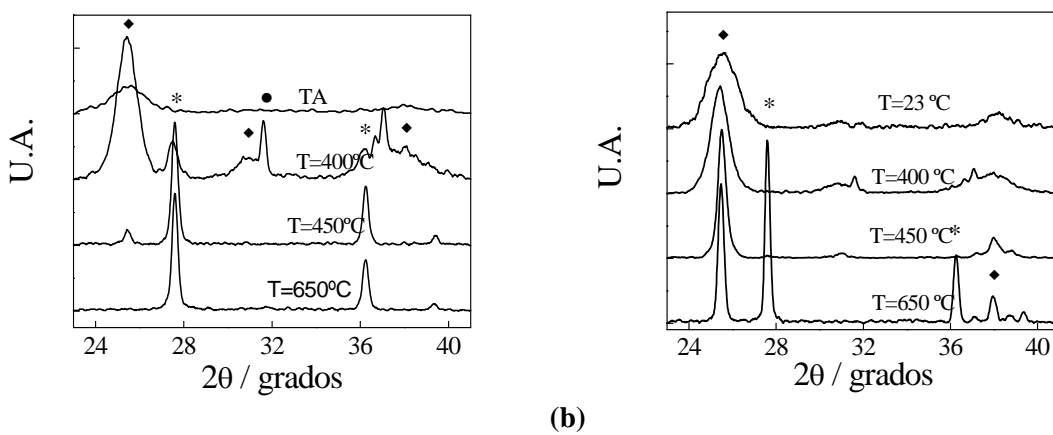


Figura 4.8. Diagramas de DRX para xerogeles tratados a $450^{\circ}C$ provenientes de soles con HNO_3 ($R=R_{Ti/HNO_3}$) \blacklozenge =Anatasa, $*$ =Rutilo



(a)

(b)

Figura 4.9. Diagramas de DRX para xerogeles obtenidos de soles con HNO_3 tratados a distintas temperaturas. (a) sol precursor $R_{Ti/HNO_3} = 1$, (b) $R_{Ti/HNO_3} = 10$. \blacklozenge =Anatasa,

$*$ =Rutilo, \bullet soporte de teflon

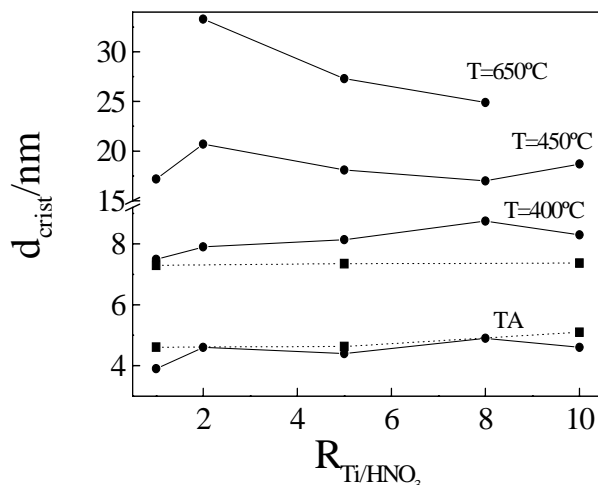


Figura 4.10 Tamaño de dominio cristalino determinado por XRD de membranas tratadas a distintas temperaturas preparadas a partir de soles con distinto R_{Ti/HNO_3} .

(—●—) soles no dializados, (····■····) soles dializados

Tabla 4.1: Porcentaje másico de anatasa, fase cristalina presente y área superficial específica de membranas tratadas a diferentes temperaturas. r=rutilo, a=anatasa

Membranas obtenidas a partir de soles ácidos no dializados							
R	22 °C	400 °C		450 °C		650 °C	
	fase cristalina	fase cristalina	área sup	fase cristalina	área sup	fase cristalina	área sup
1	a	a 87%	74	a 23%	25	r	<10
2	a	a 97%	-	a 69%	30	r	<10
5	a	a	88	a 92%	-	a 14%	<10
8	a	a	-	a 95%	33	a 7%	<10
10	a	a	96	a	34	a 43%	<10

Membranas obtenidas a partir de soles ácidos dializados			
R	22 °C	400 °C	
	fase cristalina	fase cristalina	área sup
1	a	a 89%	111
5	a	a	122
10	a	a	127

A partir de las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 y de la tabla 4.1 se concluye que:

- i) la fase anatasa está presente en todos los xerogeles (T. Amb).
- ii) la fase rutilo cristaliza a mayor temperatura de tratamiento y a mayor cantidad de HNO₃ en el sol precursor.

- iii) el crecimiento del tamaño cristalino de los dominios de anatasa se dispara a temperaturas entre 400 y 450 °C. A 650 °C los dominios de anatasa crecen con la misma tendencia observada a 450 °C.
- iv) A 400 °C los tamaños de dominio de las membranas provenientes de soles dializados son similares a toda R_{Ti/HNO_3} y son menores que los tamaños de los provenientes de soles no dializados
- v) las áreas superficiales de las membranas provenientes de soles dializados son mayores a las de las muestras no dializados

La figura 4.11 muestra los difractogramas obtenidos al tratar a 650 °C los sólidos obtenidos con soles no dializados en presencia de TEAOH. En la figura 4.12 se muestran los difractogramas de xerogeles obtenidos a partir de soles con $R_{Ti/TEAOH}=5$ y 30 (a y b respectivamente), tratados a distintas temperaturas. Los difractogramas de membranas provenientes de soles dializados y tratadas a 650 °C se muestra en la figura 4.13. A partir de los difractogramas se calcularon los tamaños de domino cristalino de anatasa que se encuentran graficados en la figura 4.14. En la tabla 4.2 se informa la fase presente y el área superficial en m^2/g correspondiente a cada membrana.

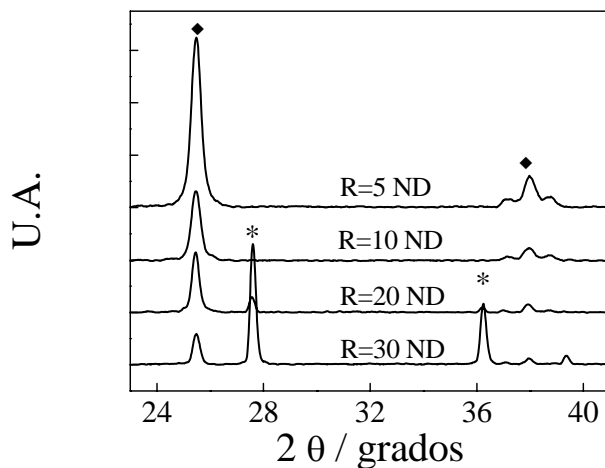


Figura 4.11. Difractogramas de xerogeles tratados a 650 °C, sintetizados a partir de soles con presencia de TEAOH. $R = R_{Ti/TEAOH}$. ♦=Anatasa, * =Rutilo

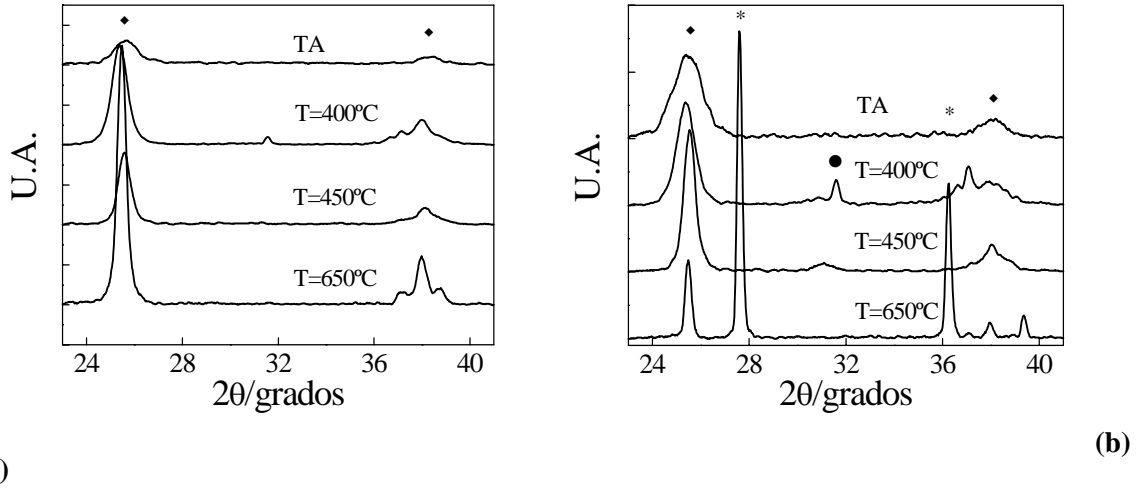


Figura 4.12. Diagramas de DRX para xerogels obtenidos de soles con TEAOH tratados a distintas temperaturas. (a) sol precursor $R_{Ti/TEAOH} = 5$, (b) $R_{Ti/TEAOH} = 30$. \blacklozenge = Anatasa, $*$ = Rutilo, \bullet soporte de teflon

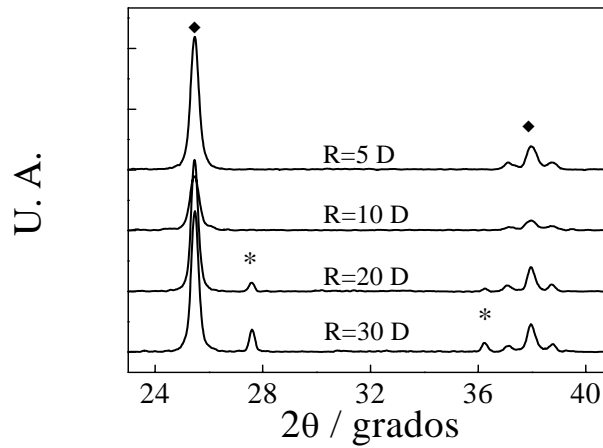


Figura 4.13 Difractogramas de membranas tratadas a 650 °C preparadas a partir de soles básicos dializados. \blacklozenge = Anatasa, $*$ = Rutilo

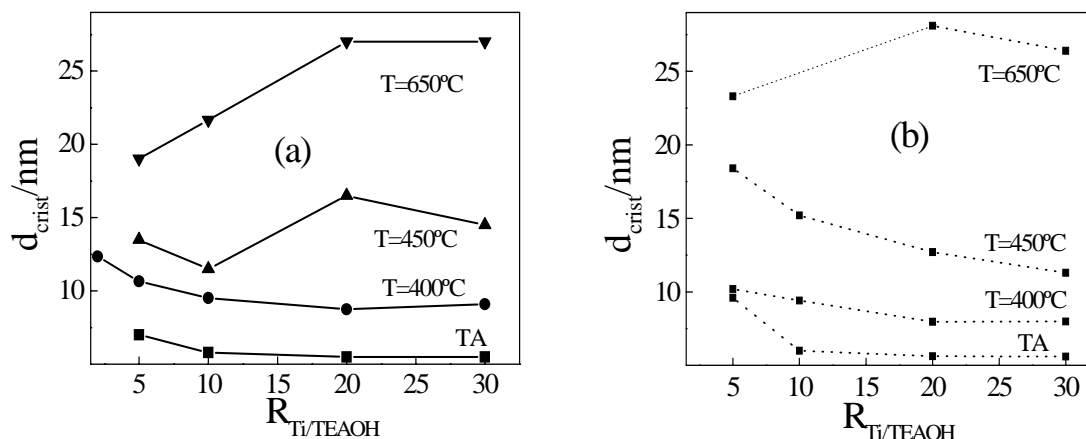


Figura 4.14. Tamaño de dominio cristalino determinado por XRD de membranas tratadas a distintas temperaturas preparadas a partir de soles con distinto $R_{Ti/TEAOH}$. (a) soles no dializados, (b) soles dializados

Tabla 4.2: Porcentaje másico de anatasa, fase cristalina presente y área superficial específica de membranas tratadas a diferentes temperaturas. r=rutilo, a=anatasa

Membranas obtenidas a partir de soles básicos no dializados

R	22 °C	400 °C		450 °C		650 °C	
	fase cristalina	fase cristalina	área sup	fase cristalina	área sup	fase cristalina	área sup
2	-	a	ind ¹	a	-	-	-
5	a	a	-	a	51	a	35
10	a	a	76	a	-	a	
20	a	a	92	a	35	a 83%	<10
30	a	a	94	a	40	a 20%	<10

¹ Debido a que no se forma membrana, no se calculó el área superficial

Membranas obtenidas a partir de soles básicos dializados							
R	22 °C	400 °C		450 °C		650 °C	
	fase cristalina	fase cristalina	área sup	fase cristalina	área sup	fase cristalina	área sup
2	-	a	-	a		-	-
5	a	a	-	a	25	a	<10
10	a	a	89	a	-	a	
20	a	a	126	a	58	a 94%	16
30	a	a	125	a	61	a 89%	16

A partir de las figuras y los datos para los soles sintetizados se observa que:

- i) la fase rutilo aparece a temperaturas mayores que en las membranas sintetizadas con HNO_3 . La presencia del mismo se favorece cuando la cantidad inicial de TEAOH en el sol es baja.
- ii) la presencia de TEAOH en el sol favorece la cristalización de anatasa en los soles no dializados. Sin embargo la presencia del peptizante retarda la cristalización al tratarse térmicamente
- iii) a altas $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}$, el tamaño de dominio cristalino de anatasa en las membranas preparadas con soles dializados es menor o igual que los no dializado. Este comportamiento se invierte en las membranas preparadas con mayor cantidad de TEAOH.
- iv) la cantidad de rutilo en membranas preparadas a partir de soles dializados es menor que en los soles no dializados. El área superficial de estas últimas es menor similarmente a lo que se observa en soles preparados con HNO_3

4.5.2 Soles Poliméricos

En este tipo de síntesis, las velocidades de hidrólisis y de condensación son comparables ya que la cantidad de moles de H_2O se encuentra en cantidades estequiométricas. Esto produce soles de aspecto transparente en los cuales no se puede determinar el tamaño de partícula con medidas de dispersión de luz con el equipo utilizado (límite inferior ≈ 3 nm)

4.5.2.1 soles sin copolímeros

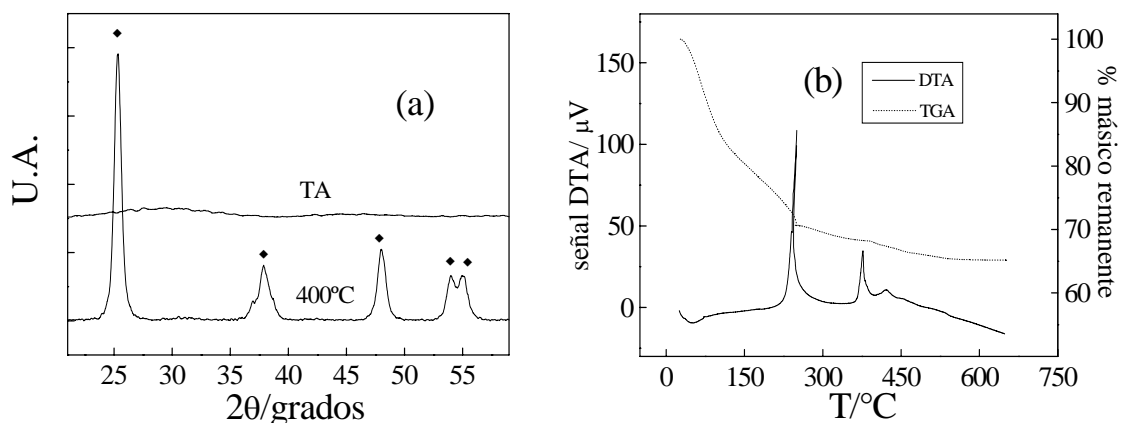


Figura 4.15. Resultados obtenidos con xerogeles sintetizados por vía alcohólica. (a) Difractogramas a TA y 400°C, (b) Análisis Térmico

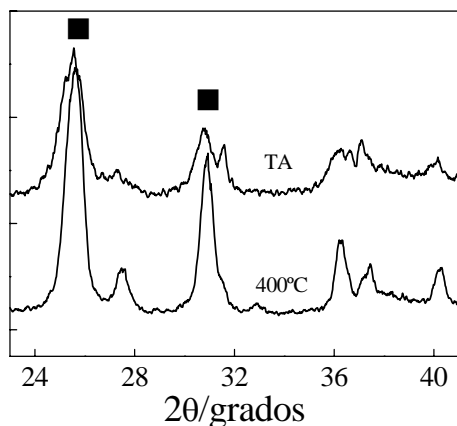
Los datos obtenidos por difracción de rayos X a distintas temperaturas (Figura 4.15a) indican que la fase obtenida a 400 °C es anatasa, mientras que a temperatura ambiente se obtiene un sólido muy poco cristalino. El área superficial específica a 400 °C es de 81 m²/g.

El secado de este sol produjo membranas de aspecto transparente. En la figura 4.15 se muestran conjuntamente los resultados de TGA y de DTA. Se observan tres pérdidas, la primera en el rango entre 23 y 120 °C, la segunda en el rango 135-250 °C y la tercera en el rango 260-550 °C. El porcentaje de TiO₂ remanente luego del tratamiento es del 66%, siendo este porcentaje menor que para cualquiera de los soles acuosos. La comparación de la información los datos del TGA con el DTA muestra que la pérdida entre 25 y 120 °C corresponde a un proceso endotérmico que corresponde a la eliminación de solvente débilmente adsorbido. Las otras dos pérdidas se correlacionan con picos exotérmicos a temperaturas de 250 y 360 °C y son producidos por combustión de materia orgánica.

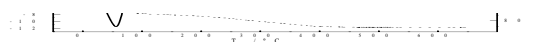
4.5.2.2 soles con copolímeros

El secado de estos soles no condujo a membranas probablemente debido a que la presencia de F127 inhibe la aglomeración. Por otra parte el interés de este sol es la obtención de películas mesoestructuradas.

4.5.3 Sol de Brookita



(a)



(b)

Figura 4.16. Resultados obtenidos con xerogeles sintetizados a partir de soles de brookita. (a) Difractogramas a TA y 400°C, (■) brookita (b) Análisis Térmico

El tamaño de partícula del sol resultó de 60 nm. Los xerogeles obtenidos a partir de este sol resultaron pulverulentos.

Los diagramas de difracción obtenidos a temperatura ambiente y a 400°C se observan en la figura 4.16a y corresponden al patrón de difracción de TiO₂ brookita en ambos casos.

El TGA y el DTA de los xerogeles obtenidos se muestra en la figura 4.16b. Hasta 96°C una pérdida de masa endotérmica correspondiente a solvente poco ligado y otra pérdida de masa endotérmica entre 110 y 400°C, la cual corresponde a eliminación de H₂O estructural. El porcentaje de TiO₂ remanente es de 77%. El área superficial obtenida con membranas de este sol a 400° C es de 51 m²/g

4.5.4 Películas

El depósito de los soles se realizó directamente sobre el sustrato. Sin embargo la calidad de la película (adhesión y transparencia) resultó dependiente del tipo de sol utilizado y del sustrato. Sobre ITO se observan 3 comportamientos:

i) calidad óptica: películas transparentes y adheridas, soles poliméricos, brookita y $R_{Ti/HNO_3} < 5$

ii) poca adherencia: soles de $R_{Ti/HNO_3} > 5$, soles en presencia de TEAOH. Este problema se resolvió depositando previamente una capa del sol $R_{Ti/HNO_3} = 5$ para mejorar la adherencia.

iii) adherencia nula: los soles dializados

En la tabla 4.3 se observan los resultados correspondientes a índice de refracción, espesor y porosidad para películas obtenidas con distintos soles tratados a 400 °C. Estos resultados se obtuvieron de películas depositadas sobre vidrio común, dado que sobre ITO el número de

parámetros de ajuste es mayor, aumentando el error de los resultados. La porosidad fue estimada a partir del modelo desarrollado por Maxwell-Garnett [14]

En la figura 4.17 se muestran las imágenes obtenidas por AFM de películas de TiO_2 depositadas sobre ITO. En todos los casos se muestran películas de 4 capas y tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Se incluyó una imagen de la superficie de ITO tratada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en la que se observa ausencia de rugosidad. En algunos casos, las imágenes se presentan en dos formatos para apreciar la morfología de las películas. Las imágenes obtenidas para una película preparada con el sol $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$ muestra dos tipos de estructuras: en primer lugar se observan partículas de 27 nm de diámetro las cuales se encuentran fuertemente agrupadas entre sí por los bordes formando estructuras de 250 nm de diámetro aprox. En segundo lugar, estas estructuras se disponen sobre la superficie generando una macroestructura.

En las películas preparadas con el sol de $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=10$ se observan partículas de un tamaño menor (16 nm) que en el caso anterior, pero a diferencia de éste, las partículas no se agrupan entre sí, notándose contornos más definidos y resultando una estructura más abierta. Las imágenes obtenidas con películas preparadas con el sol de $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=5$ muestran una morfología intermedia entre las situaciones descritas anteriormente en la cual las partículas forman agregados aunque no están tan pegadas como en $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$ manteniendo un tamaño de 22 nm . La imagen de AFM de la película de $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}=2$ muestra partículas de tamaño de 14 nm fuertemente agrupadas mientras que las imágenes de la película depositada a partir del sol $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}=30$ presentan un tamaño de partícula de 18 nm aprox. y bajo agrupamiento. Estas últimas imágenes presentan un parecido morfológico con las obtenidas con las películas preparadas a partir del sol $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=10$.

La superficie de las películas preparadas a partir de soles alcohólicos son diferentes a las detalladas anteriormente, en primer lugar no se observan partículas esféricas como en los casos anteriores y por otra parte la rugosidad de ambas es más baja. (ver escala eje z).

Por último, la imagen obtenida a partir del sol de brookita muestra partículas similares a las obtenidas con los soles acuosos.

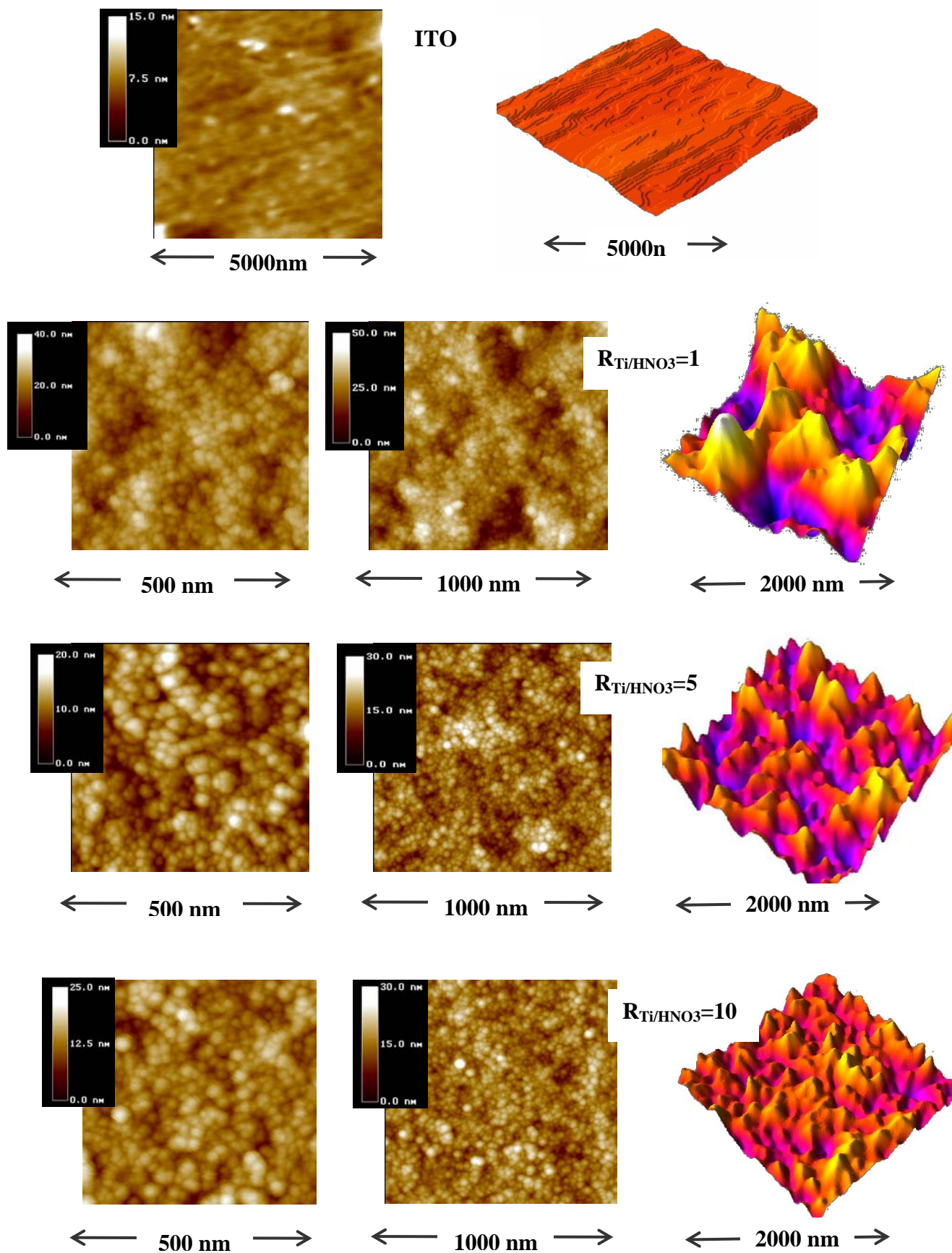
También se exploró por AFM la superficie de películas de 1 capa observándose rugosidades mayores que en las películas de 4 capas.

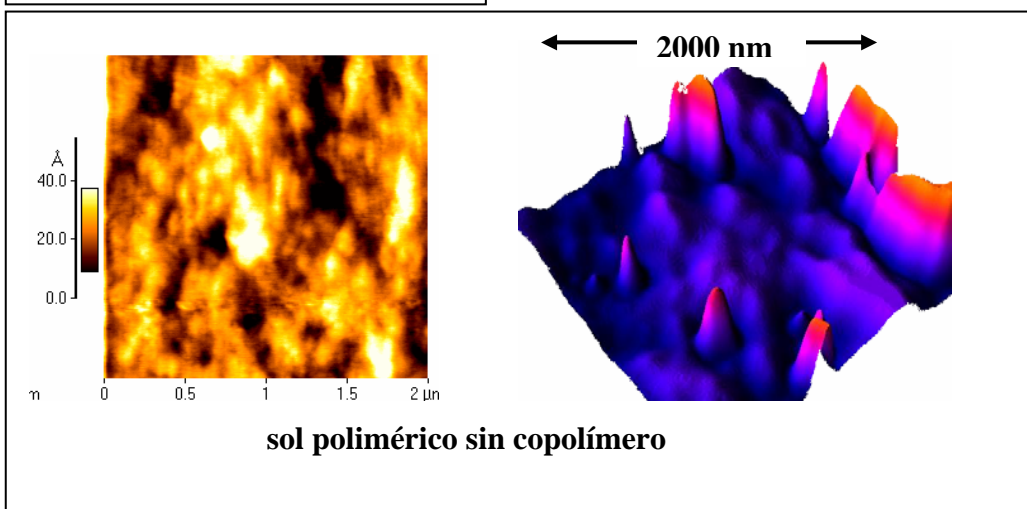
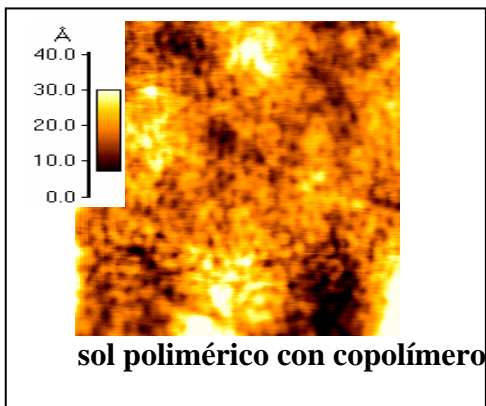
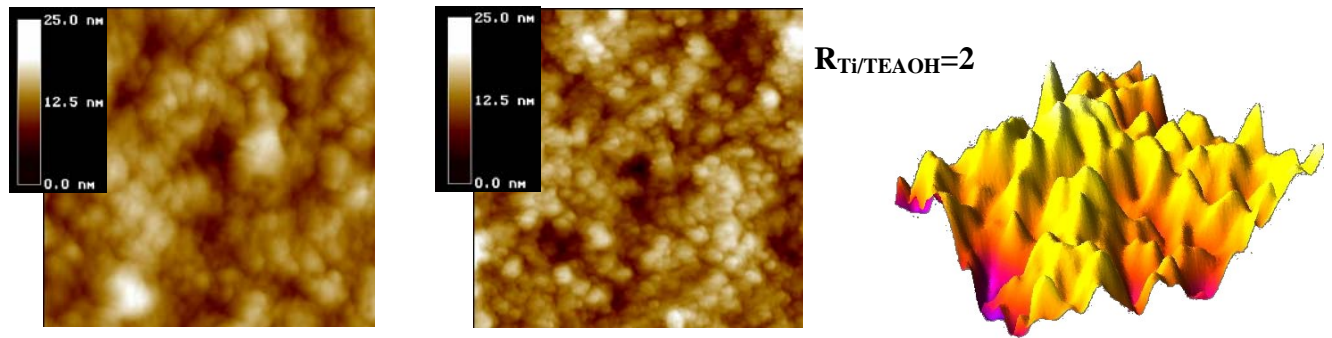
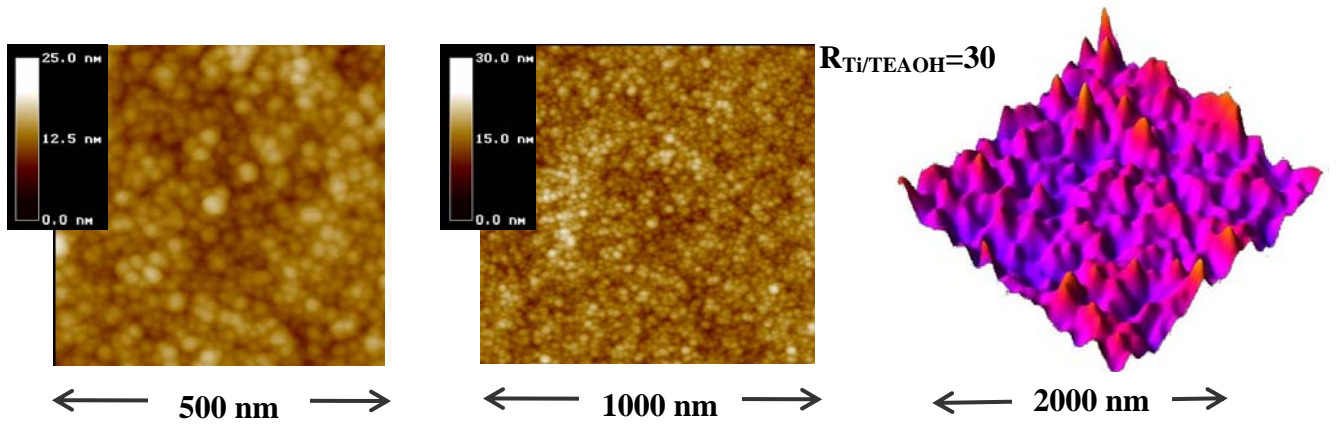
Se intentó obtener imágenes de películas sin tratar térmicamente, pero no fue posible debido al elevado contenido de agua de la película.

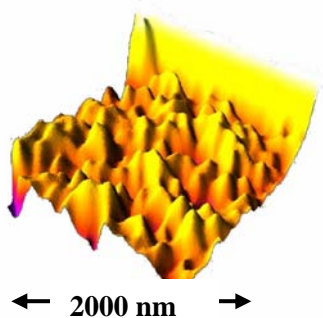
Tabla 4.3. Espesor e índice de refracción obtenido para películas de 1 y 4 capas tratadas a 400°C

Película	Espesor (nm) 1 capa	n 1 capa	Espesor (nm) (4 capas)	n 4 capas	Porosidad 4 capas (%)
$R_{Ti/HNO_3}=1$	84	2.11	256	2.09	30
$R_{Ti/HNO_3}=5$	45	1.85	261	1.92	45
$R_{Ti/HNO_3}=10$	54	1.76	275	1.89	50
$R_{Ti/TEAOH}=20$	85	1.72	295	1.81	56
$R_{Ti/TEAOH}=30$	104	1.78	324	1.85	54
Polimérico	77	1.85	242	2.18	24
Polimérico + F127 (400°C)	250	1.66			72
Brookita			320	1.74	65

Imágenes de films de TiO_2 sobre sustrato ITO obtenidas por AFM







Sol de Brookita

En la figura 4.18 se muestran los difractogramas obtenidos para películas de 4 capas, tratadas a $400^\circ C$ y preparadas a partir de soles con HNO_3 y con TEAOH (a), soles de brookita (b) y soles en medio alcohólico (c). Los soles acuosos y el polimérico mostraron la fase anatasa en las películas mientras que el sol de brookita condujo a una película de brookita.

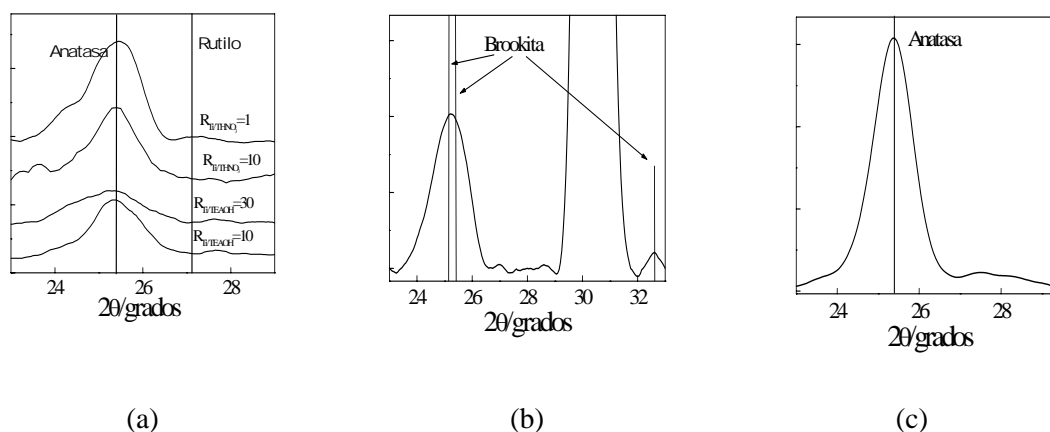


Figura 4.18. Difractogramas de películas tratadas a 400° . (a) películas provenientes de soles acuosos, (b) películas de soles poliméricos, (c) películas del sol de brookita

En la figura 4.19a se muestran los difractogramas de cuatro películas tratadas a $550^\circ C$ observándose que la fase rutilo sólo se detecta en el film preparado a partir de $R_{Ti/HNO_3}=1$. En la figura 4.19b se muestran los difractogramas de las membranas correspondientes.

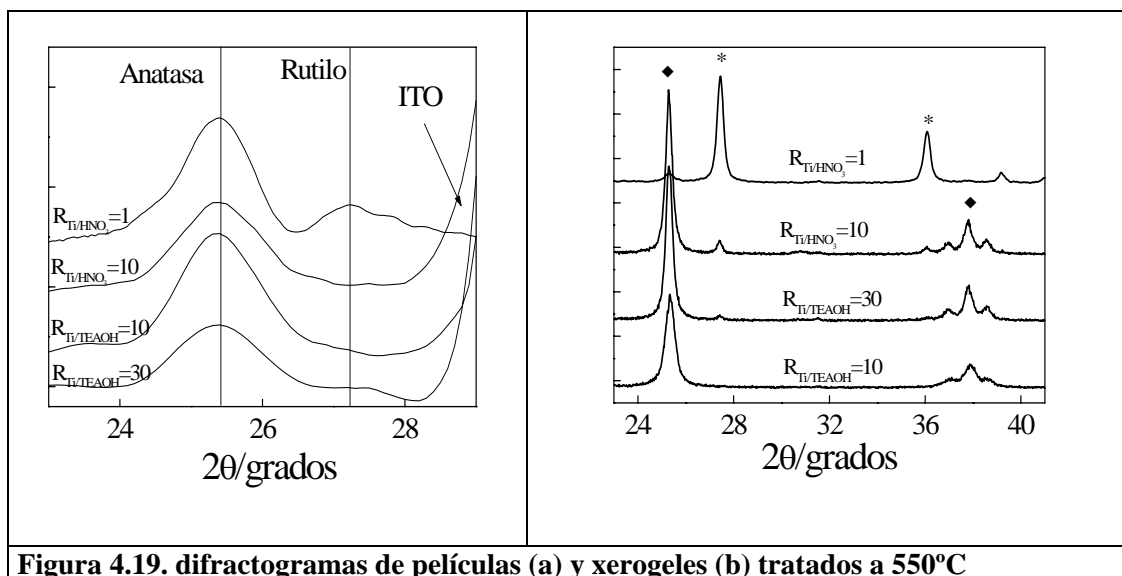


Figura 4.19. difractogramas de películas (a) y xerogelos (b) tratados a 550°C

Los diagramas de difracción de la figura 4.20 corresponden a films depositados a partir del sol alcohólico con copolímero y tratados a distintas temperaturas. Se observa que la fase cristalina anatasa se detecta a 500°C, mientras que a temperaturas menores se obtiene un film amorfo. Se incluye en la figura los difractogramas a bajos ángulos en los que se observa un pico de difracción para las muestras tratadas a 400 y a 450°C. Este pico corresponde al espaciamiento ordenado de los poros del film

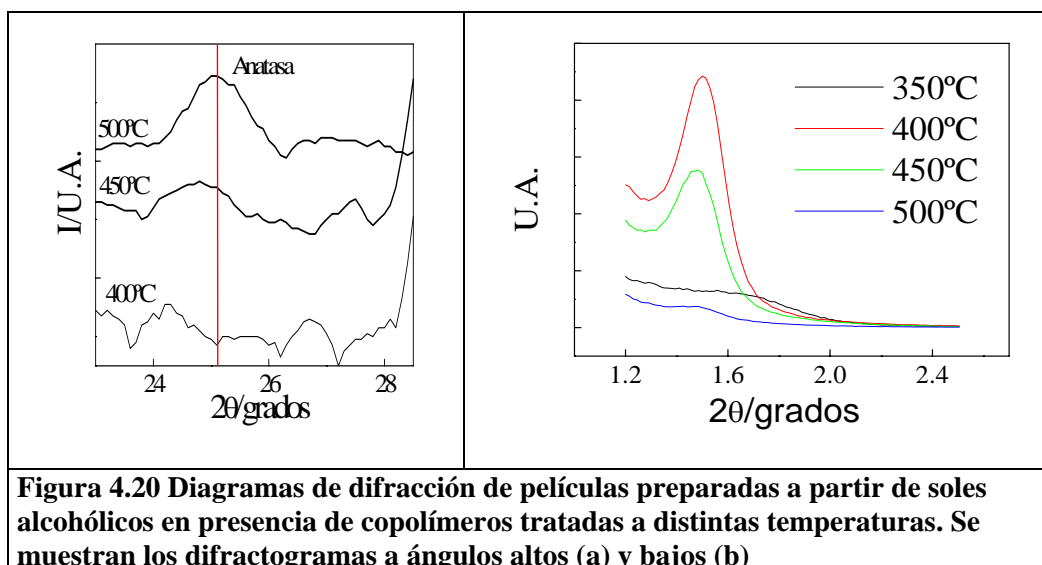


Figura 4.20 Diagramas de difracción de películas preparadas a partir de soles alcohólicos en presencia de copolímeros tratadas a distintas temperaturas. Se muestran los difractogramas a ángulos altos (a) y bajos (b)

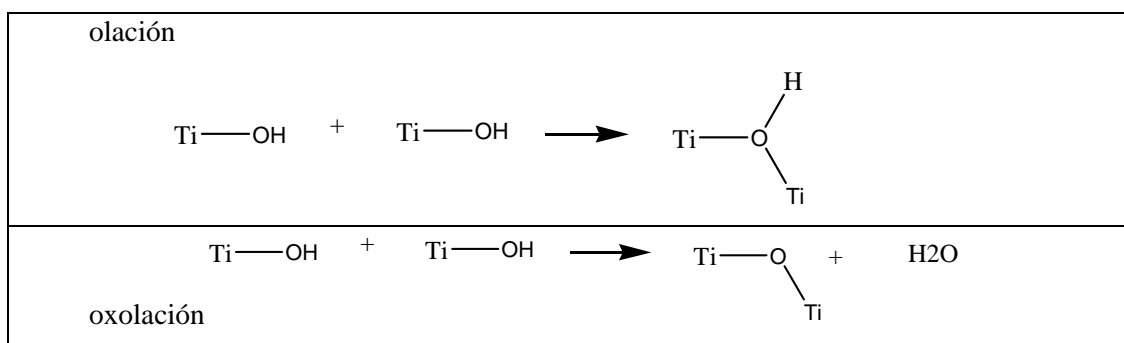
4.6 Discusión de Resultados

4.6.1 Soles acuosos

En las condiciones de síntesis desarrolladas, la hidrólisis de TTIP es más rápida que la condensación, sin embargo esta última reacción puede producirse debido a la alta concentración de $Ti(IV)$. Ambas reacciones conducen a la floculación de TiO_2 en forma de agregados, que al

precipitar ocluyen solvente, peptizante y alcohol. La rapidez de estas reacciones dificulta el control del tamaño de partícula en esta etapa de la síntesis. Luego de la floculación, comienza el proceso de peptización en el que la temperatura y la cantidad de peptizante (HNO_3 , TEAOH) tienen una importancia primordial (figuras 4.1a y b).

En esta primera etapa es donde se forma una red inorgánica. En primer lugar la hidrólisis produce complejos octaédricos hidroxilados inestables $[Ti(OH)_x(OH_2)_{6-x}]^{(4-x)+}$ los cuales condensan por reacciones de olación y oxolación, compartiendo bordes o vértices eliminando agua o alcohol [15].



Durante la etapa de peptización ocurren varios procesos simultáneos: por un lado hay ruptura de agregados y reagregación de partículas primarias y por otra parte se logra la estabilización de la suspensión por medio de repulsiones electrostáticas generadas por el aumento de la carga superficial de las partículas. En esta instancia el pH (determina la carga superficial), la fuerza iónica (afecta al espesor de la doble capa), la concentración de partículas (colisiones) y la temperatura del medio (energía cinética) influyen fuertemente sobre los procesos antes mencionados determinando las características del producto final.

El comportamiento observado en la figura 4.4 puede racionalizarse en términos de la teoría de DLVO, la cual considera interacciones atractivas (Van der Waals) y repulsivas (electrostáticas) entre las partículas. Las interacciones atractivas son inversamente proporcionales (x^{-6}) a la distancia interpartícula y dependen solamente de la naturaleza del material. Las fuerzas repulsivas se incrementan exponencialmente con la distancia y dependen de la carga superficial de las partículas. Además estos dos procesos son controlados por la temperatura [16]

4.6.1.1 Soles sintetizados con HNO_3

El medio ácido produce partículas con carga superficial positiva. El aumento de la concentración de HNO_3 en el sol provoca una disminución del espesor de la doble capa a través del aumento de la concentración de NO_3^- , reduciéndose las interacciones repulsivas. Si la energía cinética de las partículas supera estas interacciones se producen agregados. De esta

forma se explica el aumento del tamaño de partícula con $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}$ y con la temperatura de peptización. Cuando la cantidad de NO_3^- aumenta, las reacciones de condensación son más rápidas y no es posible obtener un sol estable. La disminución del tamaño de los agregados en el proceso de diálisis (figura 4.3b) se debe al efecto del aumento de la doble capa por disminución de las especies iónicas en el sol. Cuando se parte de soles con altas concentraciones de NO_3^- , el efecto de las diálisis sobre el tamaño de partícula es más notorio, reforzando la idea mencionada anteriormente. Por otra parte cuando las fuerzas atractivas se manifiestan (altas $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}$), la agregación entre partículas aumenta considerablemente y ya no pueden peptizarse ($R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3} > 10$).

4.6.1.2 Soles sintetizados con TEAOH

La carga superficial negativa de las partículas suspendidas en medio básico promueve la adsorción superficial del catión orgánico ($R_4\text{N}^+$). En medio básico, el mecanismo de desaglomeración es diferente al descrito en el apartado anterior. El OH^- actúa como nucleófilo y ataca a los centros de Ti reemplazando a los ligandos más débiles como el H_2O . Esta sustitución no logra romper las uniones oxo ($\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$) [19, 22], imposibilitando la obtención de soles estables de TiO_2 cuando sólo se agrega OH^- al medio de reacción, tal como se intentó con NaOH o NH_3 . Los cationes tetraalquilamonio estabilizan los centros polianiónicos por medio de repulsiones electrostáticas evitando la condensación de éstos. Además existe un efecto estérico de estabilización adicional generado por las cadenas alquílicas del peptizante. Esto permite preparar soles estables.

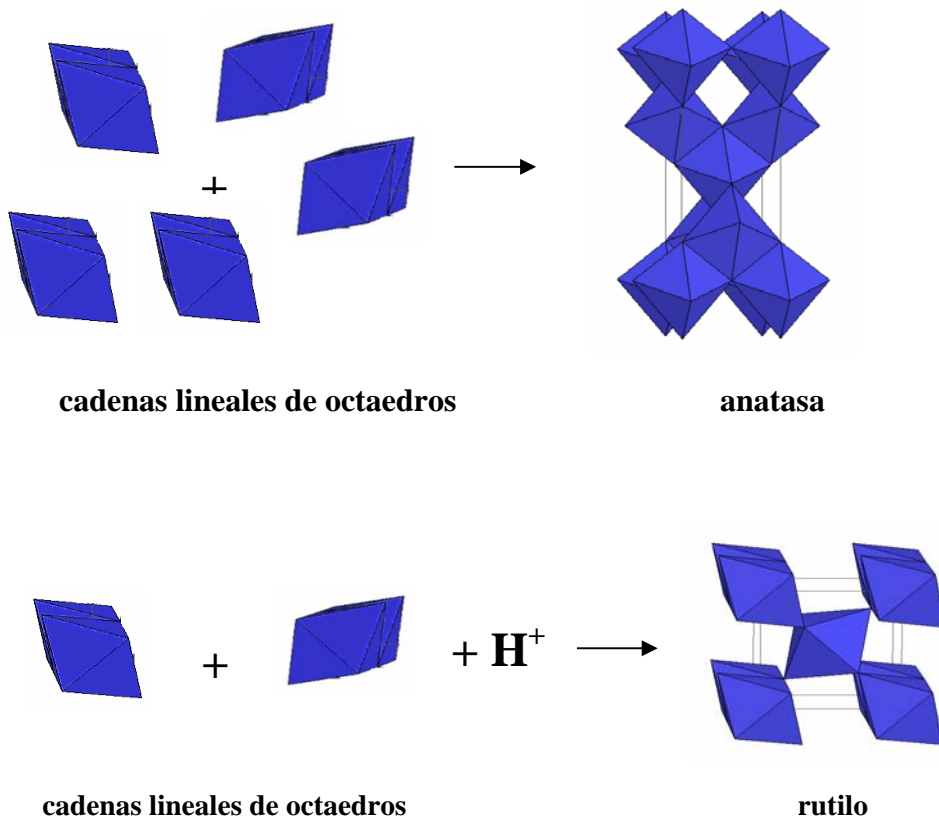
La diálisis no produce cambios importantes en el tamaño de partícula lo cual es una evidencia que la fuerza iónica no afecta al proceso de agregación reafirmando la idea de estabilización de los soles por efectos estéricos. Una determinada cantidad de TEAOH permanece adsorbido aun después de la diálisis según indican los resultados de TGA (figura 4.6). Estos resultados también indican que la relación mínima de TEAOH para obtener soles estables es cercana a $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}} = 30$.

4.6.2 Microestructura cristalina de xerogeles y películas de TiO_2

4.6.2.1 Soles sintetizados con HNO_3

El exceso estequiométrico de H_2O sumado a la rápida reacción con TTIP produce una elevada sobresaturación de $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Esto genera una alta velocidad de nucleación y formación de pequeñas partículas o cristalitas. Bajo estas condiciones, la fase cristalina es controlada por factores cinéticos, obteniéndose en todos los casos xerogeles de anatasa, la fase termodinámica menos estable.

En medio ácido, las partículas de TiO_2 pueden estar parcial o totalmente disueltas dependiendo de la cantidad de ácido. Generalmente la solubilidad de las partículas amorfas es mayor que la de las partículas cristalinas [16], por lo tanto el exceso de Ti(IV) en solución cristalizará como partículas grandes y cristalinas debido a la menor solubilidad de éstas con respecto a las amorfas y pequeñas en un proceso similar a *Ostwald Ripening*. La fase cristalina predominante en las partículas dependerá de la organización de los acuohidroxo complejos ($[\text{Ti(OH)}_x(\text{OH}_2)_{6-x}]^{(4-x)+}$) durante la precipitación. Gopal et al. [17] propusieron que en medios muy ácidos, (baja $R_{\text{Ti/HNO}_3}$) y diluídos (alta $R_{\text{H}_2\text{O/Ti}}$) la velocidad de condensación es lenta y los complejos octaédricos se unen por una arista generando cadenas lineales. Luego, estas cadenas se unen entre sí por el vértice, formando la fase rutilo. Si las velocidades de condensación son elevadas (medio ácido débil y/o baja $R_{\text{H}_2\text{O/Ti}}$) los complejos octaédricos se unen entre sí por las caras formando la fase anatasa (ver dibujo) [18].



Otros procesos durante la peptización se ponen de manifiesto en la suspensión preparada con $R_{\text{Ti/HNO}_3}=0,5$: la disolución de Ti(IV) a temperatura ambiente seguida de reprecipitación a 80°C . Este comportamiento fue observado por otros autores [17,19] que sugieren una posible explicación basada en que a partir de las condiciones fuertemente ácidas, el complejo octaédrico $[\text{Ti(OH)}_x(\text{OH}_2)_{6-x}]^{(4-x)+}$ no es estable en la solución a 80°C , y condensa con otros, [17,19]. El aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ permite preparar soles estables con esta relación Ti/HNO_3 .

En la síntesis empleada (hidrólisis-precipitación-peptización), la cantidad de HNO_3 y la relación $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O}$ utilizada conducen a velocidades relativamente altas de condensación que promueven la formación de partículas de anatasa. Asimismo durante la formación de los xerogeles, el aumento de la concentración de HNO_3 y la disminución de la relación $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}}$ debido a la evaporación de H_2O , incrementan la velocidad de condensación y la probabilidad de contacto entre los complejos octaédricos conduciendo al sólido hacia la fase anatasa.

Si bien todos los soles condujeron a la obtención de xerogeles con cristales de anatasa, la acidez del medio de formación del sol influye en la fase cristalina final de las membranas tal como se observa en la figura 4.8. Es posible que durante el proceso de hidrólisis-peptización se formen pequeños núcleos de rutilo, denominados “proto-rutilo”. De acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior, la concentración de estos núcleos depende de la acidez del medio. El tratamiento térmico evidencia el crecimiento de estos núcleos. El porcentaje másico de rutilo detectado en membranas provenientes de soles dializados y no dializados es similar, lo cual permite aseverar que los núcleos de “proto-rutilo” se forman durante el proceso de hidrólisis-peptización confirmando la hipótesis de formación de fases cristalinas diferenciadas dependientes de la acidez del medio en el que se sintetizan las partículas.

Por otra parte la cantidad de HNO_3 del sol también influye en el empaquetamiento de las partículas en el proceso de transformación a xerogel.

En general se han propuesto dos mecanismos para la formación de agregados [1]:

i) crecimiento limitado por difusión *clúster-clúster* (DLCA): las partículas se mueven aleatoriamente, cuando la aproximación entre dos de ellas es menor a una constante de red, se unen y continúan moviéndose como una sola unidad resultando agregados grandes y ramificados. La velocidad de agregación está limitada por la difusión.

ii) crecimiento limitado por reacción *clúster-clúster* (RLCA): las partículas cargadas tienen menor probabilidad de “pegarse” debido a las fuerzas repulsivas, y se requieren más choques para lograrlo. Por lo tanto este proceso produce agregados más compactos ya que los clústeres de partículas pueden unirse en cualquier posición.

Las partículas de soles sintetizados con gran cantidad de HNO_3 tienen una carga superficial elevada y un espesor de doble capa bajo (menor movilidad), por lo que la agregación procederá según el mecanismo RLCA. Como resultado se obtienen membranas de baja área superficial producto de un empaquetamiento compacto que llena el espacio eficientemente. Los soles con baja cantidad de HNO_3 ($R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}$ grande y soles dializados) se agregan según el mecanismo DLCA, la repulsión entre partículas es baja dado que hay menor carga superficial por lo que se generan estructuras más abiertas con áreas superficiales mayores.

Durante el proceso de diálisis, la interacción entre partículas disminuye y el mecanismo de aglomeración es del tipo DLCA. Esto implica un cambio radical en el mecanismo de aglomeración para los soles con mayor contenido de HNO_3 . La tabla 4.1 muestra que la

variación porcentual del área superficial de las membranas provenientes de los soles no dializados y dializados es mayor a medida que la cantidad de HNO_3 inicial en el sol aumenta.

Las imágenes de AFM y los valores de índice de refracción y porosidad revelan el mismo comportamiento con respecto al empaquetamiento de las partículas en films y en membranas. Si bien los procesos de eliminación de solvente y la sinterización es diferente en películas soportadas que en membranas, las imágenes de las películas obtenidas por AFM muestran un cambio morfológico gradual a medida que la cantidad de ácido en el sol precursor disminuye. El agregado entre partículas también disminuye dispersándose sobre toda la superficie; cuando aumenta la cantidad de ácido las partículas se agregan en forma más compacta y se disponen en estructuras más densas formando agregados de mayor tamaño. Los cambios graduales en el índice de refracción de los films confirman lo discutido anteriormente las imágenes: el índice de refracción de los films es mayor a medida que la cantidad de ácido agregada al sol aumenta indicando que la estructura se hace cada vez menos porosa.

Este comportamiento del empaquetado similar en partículas y en membranas será muy útil para posterior comparación de actividad catalítica en ambos sistemas.

Por otra parte, las imágenes de AFM de las películas preparadas a partir de los soles $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3} = 1, 5$ y 10 muestran tamaños de partícula menores que los determinados por dispersión de luz indicando un alto grado de agregación de las partículas en los soles.

El análisis térmico indica que a partir de 400°C la microestructura comienza a modificarse dado que toda el agua estructural se elimina y el proceso de oxolación se completa. Esta transformación de la microestructura se aprecia en la cristalización y en el cambio de fase. Según Banfield [20] a tamaños de dominio menores que 13 nm , la fase termodinámicamente estable es la anatasa. Por debajo de 400°C , el tamaño de los dominios cristalinos de anatasa obtenidos en membranas es menor a este valor. A $T=450^\circ\text{C}$ (figura 4.9a), el tamaño de dominio cristalino de anatasa crece notoriamente, observándose diferencias en la proporción de cada fase cristalina según $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}$. A partir de 450°C el tamaño de dominio cristalino crece, y se hace mayor que el límite termodinámico de los 13 nm disparando el cambio de fase anatasa – rutilo. La cantidad de anatasa disminuye ya que la nucleación de rutilo comienza en la interfase entre dos partículas de anatasa. [20]

La influencia de la acidez del medio sobre la fase cristalina obtenida en cada caso se discutió anteriormente en términos de formación de “proto-rutilo” durante la etapa de hidrólisis-peptización.

La fase cristalina de las películas a 400°C coincide con la de las membranas tratadas a igual temperatura. Sin embargo a 550°C el efecto del sustrato sobre la cristalización se pone en evidencia. La comparación entre los difractogramas de películas y membranas a diferentes temperaturas (400 y 550°C) indica que la transformación de TiO_2 sobre un sustrato de $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ se retarda. Este efecto fue notado por Anderson y se atribuye a la dificultad mostrada por las

partículas de TiO₂ adheridas a la superficie del sustrato para ser transformadas de anatasa a rutilo [21].

La diferencia en la cristalinidad de los xerogeles obtenidos a partir de soles dializados y no dializados está relacionado con procesos de disolución y recristalización de TiO₂. Durante la diálisis, la variación de pH (aumento en HNO₃ y disminución en TEAOH) hace que la solubilidad de los compuestos amorfo y cristalino sea similar.

4.6.2.2 Soles sintetizados con TEAOH

El tratamiento de xerogeles preparados con TEAOH genera procesos endotérmicos y exotérmicos. En el rango de 35-120 °C sólo los compuestos volátiles (agua, alcohol) son eliminados a través de procesos endotérmicos, mientras que entre 175-235 °C se observa la oxidación de la mayor parte de la materia orgánica en un proceso netamente exotérmico. Esta pérdida corresponde (error experimental mediante) a la cantidad de TEAOH utilizada para la síntesis del sol. Existe otro proceso exotérmico de pérdida de masa entre 300 y 400 °C el cual corresponde a la oxidación de carbono depositado en las partículas y a la eliminación del agua estructural.

Los resultados de la tabla 4.2 indican que la peptización en TEAOH favorece la presencia de anatasa en el xerogel. El tamaño de dominio cristalino de anatasa de los xerogeles sintetizados en TEAOH es mayor que el de los xerogeles ácidos. Este efecto es más notable a medida que $R_{Ti/TEAOH}$ disminuye ya que las reacciones de condensación en solución se incrementan debido al carácter nucleofílico del OH⁻ y de las unidades de ≡TiO- presentes en medio básico [22]. Tal como se discutió anteriormente, el incremento en la velocidad de condensación es uno de los factores que producen anatasa que es el producto cinético de la síntesis [16].

El efecto del tratamiento térmico y la cantidad de $R_{Ti/TEAOH}$ en el tamaño de dominio cristalino y en el área superficial indican un complejo comportamiento: en muestras con $R_{Ti/TEAOH} \leq 10$ el tamaño de dominio crece lentamente en el rango 22-450 °C mientras que para $R_{Ti/TEAOH} > 10$ el crecimiento en este rango de temperaturas es más pronunciado. El retardo del crecimiento cristalino es promovido por la presencia de TEAOH en el xerogel ya que los cationes R_4N^+ se adsorben sobre las partículas de anatasa (chemsedinne). Según se observa en la tabla 4.2, el mayor valor de área superficial obtenido a 450 °C (entre membranas provenientes de soles con HNO₃ y con TEAOH) corresponde a la membrana preparada con $R_{Ti/TEAOH} = 5$; a valores de $R_{Ti/TEAOH}$ intermedios disminuye y con los valores máximos de $R_{Ti/TEAOH}$, aumenta nuevamente, indicando que el efecto estérico producido por la presencia de TEAOH conduce a agregados con empaquetamientos más abiertos que los obtenidos con los xerogeles obtenidos con HNO₃. El análisis de los mecanismos que conducen a distintos empaquetamientos llevado a

cabo con las partículas obtenidas en HNO_3 (DLCA y RLCA) es posible aplicarlo a estos soles, sin embargo el efecto estérico del TEAOH domina la microestructura. La adsorción de éste disminuye el número de contactos entre las partículas y por ende la velocidad de crecimiento de las cristalitas. Cuando $R_{Ti/TEAOH} > 20$ la cantidad de TEAOH es muy baja, el crecimiento del cristal no está impedido y por lo tanto el tamaño del mismo es similar al tamaño de las membranas obtenidas con los xerogeles sintetizados en medio ácido.

Por otra parte, los valores de área superficial obtenidos con las membranas producidas a partir de $R_{Ti/TEAOH}=20$ y 30 revelan que si la cantidad de TEAOH agregada en el sol es muy baja, la misma no tiene influencia sobre el empaquetamiento de las partículas.

La variación de la cristalinidad y el área superficial de las membranas obtenidas con soles dializados confirman la hipótesis previa. A temperaturas entre 400 y 450 °C el crecimiento cristalino mantiene la misma tendencia para todas las $R_{Ti/TEAOH}$, ya que la cantidad de TEAOH disminuye a consecuencia de la diálisis. La reducción drástica del área superficial con la diálisis en la membrana preparada con $R_{Ti/TEAOH}=5$ se debe a la confluencia de dos factores: por un lado y como se mencionó anteriormente el efecto del medio básico sobre la cristalinidad y por el otro el crecimiento de la partícula debido a la desaparición del impedimento estérico. En el resto de las membranas, la diálisis produce el mismo efecto que en el caso de los xerogeles sintetizados con HNO_3 : la eliminación del peptizante produce empaquetamientos más “esponjosos” de mayor área superficial. Es interesante destacar que a partir de los valores nominales y reales de $R_{Ti/TEAOH}$ para los soles dializados (Figura 4.7), un sol preparado con $R_{Ti/TEAOH}=10$ y luego dializado, “pasa a ser” un sol de $R_{Ti/TEAOH}=20$. Los valores de área superficial y de tamaño de dominio cristalino obtenidos para estos dos soles (Tabla 4.2, Figura 4.14a y b), muestran resultados similares. Esto demuestra que el TEAOH a diferencia del HNO_3 no tiene efecto sobre la microestructura en la etapa de hidrólisis-peptización.

La elevada proporción de anatasa en todas las muestras es una consecuencia de dos efectos: en las condiciones básicas de síntesis hay muy baja concentración de protorutilo y contacto pobre entre partículas debido al TEAOH adsorbido. En este caso el efecto sobre la cristalinidad de la adsorción de TEAOH se observa a todas las concentraciones del mismo incluso para $R_{Ti/TEAOH}=20$ y 30. El bajo contenido de rutilo en todas las muestras es una consecuencia del control cinético del proceso de hidrólisis-peptización durante la síntesis del sol y la formación del xerogel. Bajo condiciones básicas, la velocidad de condensación es más elevada, generándose la fase termodinámica menos estable [16]. La aparición de rutilo en las muestras con menor $R_{Ti/TEAOH}$ tanto en soles dializados como no dializados es una consecuencia del mayor contacto entre las partículas debido a la menor cantidad de TEAOH en el sol original.

Por último, la diferencia en la cantidad de rutilo en las membranas provenientes de xerogeles dializados y no dializados puede entenderse sobre la base de la cristalización de rutilo en el contacto interpartícula de anatasa.

Las imágenes de AFM de películas preparadas con estos soles confirman las ideas de empaquetamiento planteadas para membranas al igual que lo discutido en medio ácido, A mayor cantidad de TEAOH en el sol inicial las partículas se disponen en agregados más grandes, mientras que en las imágenes de $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}=30$ la estructura del empaquetado de las partículas es más abierta debido a la baja interacción entre ellas. Lamentablemente no se obtuvieron los datos de índice de refracción y espesor de las películas preparadas con $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}=2$ para establecer comparaciones.

Por otra parte es importante notar las similitudes de porosidad de las películas realizadas con soles de baja cantidad de peptizante (tanto con HNO_3 como con TEAOH).

4.6.2.3 Brookita

El producto obtenido de la termólisis es una mezcla de rutilo y brookita, los cuales se separan por tratamiento con HNO_3 y centrifugación. La presencia de cloruros en alta concentración en el medio de reacción promueve la formación del complejo precursor de la brookita $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$. Reacciones de olación y de oxolación que involucran la pérdida de H_2O forman pequeñas cadenas de octaedros. La eliminación posterior de los iones Cl^- orienta la condensación de estas cadenas a la formación de brookita [9].

El tamaño de partícula observado en las imágenes de los films de AFM es mayor que los obtenidos por medidas de dispersión de luz indicando agregación en el sol.

4.6.2.4 Poliméricos

La baja reacción de hidrólisis y la alta condensación forman una red inorgánica Ti-O-Ti. El xerogel muy poco cristalino, casi amorfo obtenido por secado del sol indica que a diferencia de los soles particulados, en estas condiciones no hay formación de un complejo precursor de simetría similar a alguno de las fases de TiO_2 . Sin embargo, la alta conectividad de las estructuras permiten la rápida cristalización de la fase anatasa.

La presencia de un copolímero “moldea” la morfología de la red inorgánica, obteniéndose una estructura regular de poros en películas de este sol tratadas térmicamente, la cual difracta a bajos ángulos en un análisis de DRX (figura 4.20). La presencia de una fase cristalina (anatasa) no se observa en las películas sin hasta que éstas son tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Esto supone que a diferencia del caso anterior, la presencia del copolímero retrasa la cristalización de TiO_2 en películas obteniéndose un film amorfo y estructurado por debajo de $500\text{ }^\circ\text{C}$. La desaparición del pico de difracción a bajos ángulos y la aparición del pico de anatasa indica que la cristalización de la película produce un colapso de la microestructura.

Las imágenes de AFM obtenidas con estas películas coinciden con la interpretación de los índices de refracción medidos y las porosidades calculadas. La baja porosidad de las películas obtenidas sin copolímero indica que la estructura compacta de los films es producto de la extensión de la red inorgánica. Las imágenes de AFM muestran una superficie muy poco rugosa. La alta porosidad de las películas mesoestructuradas son una clara evidencia de la elevada área superficial de estas películas.

4.7 Conclusiones

Se obtuvieron membranas y films de diferente microestructura racionalizando la síntesis. Los materiales obtenidos en este capítulo sirven para el estudio de la actividad catalítica ya que poseen microestructuras diferentes pero con cambios graduales.

La vía sintética que conduce a soles particulados es más regular y controlable desde la síntesis que en el caso de los soles poliméricos. Esta regularidad de la estructura proviene de la forma regular de las partículas y del empaquetamiento entre ellas. La microestructura obtenida a partir de un sol polimérico presenta más irregularidades debido al alto grado de entrecruzamiento originado por la rapidez de la condensación.

En soles particulados la cantidad y la naturaleza del peptizante, es decir, la química superficial de las partículas es la que dirige los procesos en solución hacia una fase y un empaquetamiento característico; el tratamiento térmico posterior y la naturaleza del peptizante definen la microestructura final del material.

Los efectos de los peptizantes utilizados se observan tanto en la fase cristalina obtenida como en el tamaño de dominio y el área superficial.

En soles poliméricos, la microestructura está dada por el tratamiento térmico y por el posible agregado de copolímeros.

4.8 Bibliografía

- 1 Brinker, C.J.; Scherer, G. W.; Sol-Gel Science Academic Press. 1990
- 2 Pierre, A. C.; Introduction to Sol-Gel Processing.; Kluwer Academic Publishers, 1998
- 3 Yoldas, B.E. Journal Materials Science 1986 ,21, 1087
- 4 Burnside, S.D.; Shklover, V.; Barbé, C.; Comte, P.; Arendse, F.; Brooks, K.; Grätzel, M. Chem.Mater. 1998 10, 2419,
- 5 Xu, Q.; Anderson, M.A. J.Mater.Res., 1991, 6, 1073
- 6 So, W. W.; Park, S. B.; Kim, K. J.; Shin, C. H.; Moon, S. J.; J. Mater Sci. 2001, 36, 4299
- 7 Barbé, C.J; Arendsen, F; Comte, P; Jirousek, M; Lenzmann, F; Shklover, V; Grätzel, M; J.Am.Ceram.Soc.; 1997, 80, 3157
- 8 Soler Illia, G.J.A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; Chem. Rev. 2002, 102, 4093
- 9 Pottier, A; Chanéac, C; Tronc, E; Mazerolles, L; Jolivet, J.-P; J. Mater. Chem. 2001,11,1116
- 10 Xu, Q.; PhD. Thesis, University of Winsconsin, 1991.
- 11 Spurr, R.A.; Myers, H; Anal. Chem; 1957; 29; 760.
- 12 Jenkins; R.; Snyder, R.L.; Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons, 1996
- 13 nakamoto
- 14 Maxwell-Garnett, J. C. Philos. Trans. R. Soc. 1906, 203, 385
- 15 Sanchez, C.; Livage, J. Journal of Non-Crystalline Solids 1992, 145, 11
- 16 Bischoff, B.L.; Anderson, M.A., 1995 Chem. Mater. 1995 ,7, 1772
- 17 Gopal, M.; Moberly Chan, W. J.; De Jonghe, L.C.; J. Mater Sci. 1997, 32, 6001
- 18 Zhang, Z.; Materials Chemistry and Physics, 77, (2002), 314-317.
- 19 Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, J.M.F. J.Am.Ceram.Soc 2000,83, 1361
- 20 Lee Penn, R.; Banfield, J.F.; American Mineralogist, 1999, 84, 871
- 21 Kim, D.H.; Anderson, M.A. Environ. Sci. Technol. 1994, 28(3), 479
- 22 Chemseddine, A. Moritz, T.; Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 235-245

Capítulo 5

Determinación de la densidad de defectos en films de TiO₂ por UV-Visible

"...este film da una imagen exquisita
esos chicos son como bombas pequeñas
el peor camino a la cueva del perico
para tipos que no duermen por la noche..."
Indio Solari,(Ji, Ji, Ji)

5.1-Introducción

En este capítulo se presenta un abordaje novedoso basado en transmitancia UV-Visible en función del potencial para cuantificar los defectos Ti(III) en películas de TiO₂ en presencia de ácidos dicarboxílicos. A partir de estos resultados, en el capítulo 6 se presentará la influencia de este tipo de defectos en la actividad fotocatalítica asistida por potencial.

En un monocristal a temperatura ambiente hay una determinada concentración de vacancias de oxígeno que minimiza la energía de Gibbs [1]. Estas vacancias de oxígeno están asociadas a estados localizados de Ti(III) para mantener la electroneutralidad del sólido.

Energéticamente una fracción de estos estados se ubica dentro del *gap*. Aquellos estados próximos a la banda de conducción actúan como impurezas donoras lo cual confiere al óxido propiedades de semiconductor tipo n. Por otra parte, los estados localizados en la superficie y próximos a la banda de valencia actúan como trampas de huecos fotogenerados, jugando un rol importante en el proceso de fotocatalisis [2].

Dado que las condiciones de síntesis y tratamiento térmico pueden modificar sustancialmente la concentración de vacancias de oxígeno y de Ti(III) es necesario disponer de un método para cuantificar la densidad de defectos potencialmente consumidores de huecos.

Las técnicas de FTIR [3] y EPR [4,5] han demostrado ser de gran utilidad en la determinación de estados Ti(III) localizados en el *gap* en suspensiones de partículas de TiO₂, mientras que espectroscopías superficiales han sido empleadas para el estudio de películas en UHV. Sin embargo y pese a la importancia de los films de TiO₂ en celdas solares (PEC) o en fotocatalisis, la evaluación de la distribución de impurezas Ti(III) sólo se ha evaluado por voltametría cíclica con las incertezas que ello acarrea [6]. La utilización de esta última técnica fue puesta a prueba con films sintetizados en el capítulo 4. En varias muestras analizadas el pico de Ti(III) se superpone con el de reducción de H⁺ seguramente debido a la alta distribución de estados en el film (Figura 5.1 a y b). Sin embargo en un estudio preliminar de películas mesoestructuradas, los resultados obtenidos fueron satisfactorios [7]

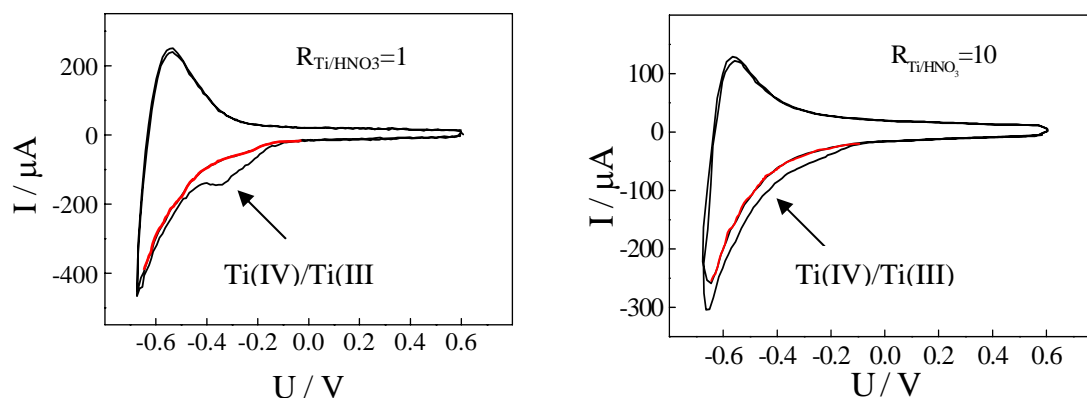


Figura 5.1. Voltagramas obtenidos con películas preparadas a partir de soles con $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$ y 10. En rojo se marcó la parte correspondiente a potenciales negativos del segundo ciclo del electrodo.

El método que se presenta en este capítulo, se basa en considerar la adsorción de ácidos carboxílicos en términos de complejación superficial [8-10] en el cual el centro metálico se encuentra coordinado a la red del sólido por medio de átomos de oxígeno, con orbitales disponibles para la coordinación del ligando externo. La descripción más simple de esta coordinación es considerar la interacción entre los orbitales HOMO y LUMO de los adsorbatos y los estados superficiales del semiconductor [9,10] para construir los niveles electrónicos de los complejos superficiales [11].

5.2 Transiciones electrónicas en complejos superficiales

La probabilidad de absorción de la radiación por excitación de un electrón entre los niveles m y n depende del cuadrado de la magnitud del momento dipolar de la transición μ_{mn} .

$$\mu_{mn}^2 = |\mu_{xmn}|^2 + |\mu_{ymn}|^2 + |\mu_{zmn}|^2$$

$$\text{donde } \mu_{imn} = \int \psi_n \mu_i \psi_m d\tau$$

$i=x, y, z$ es la integral del momento de transición, con μ_i el momento dipolar inducido en la dirección i que resulta de expresar la interacción entre la radiación incidente y la función de onda que describe a los estados excitado (ψ_n) y fundamental (ψ_m) a través del operador

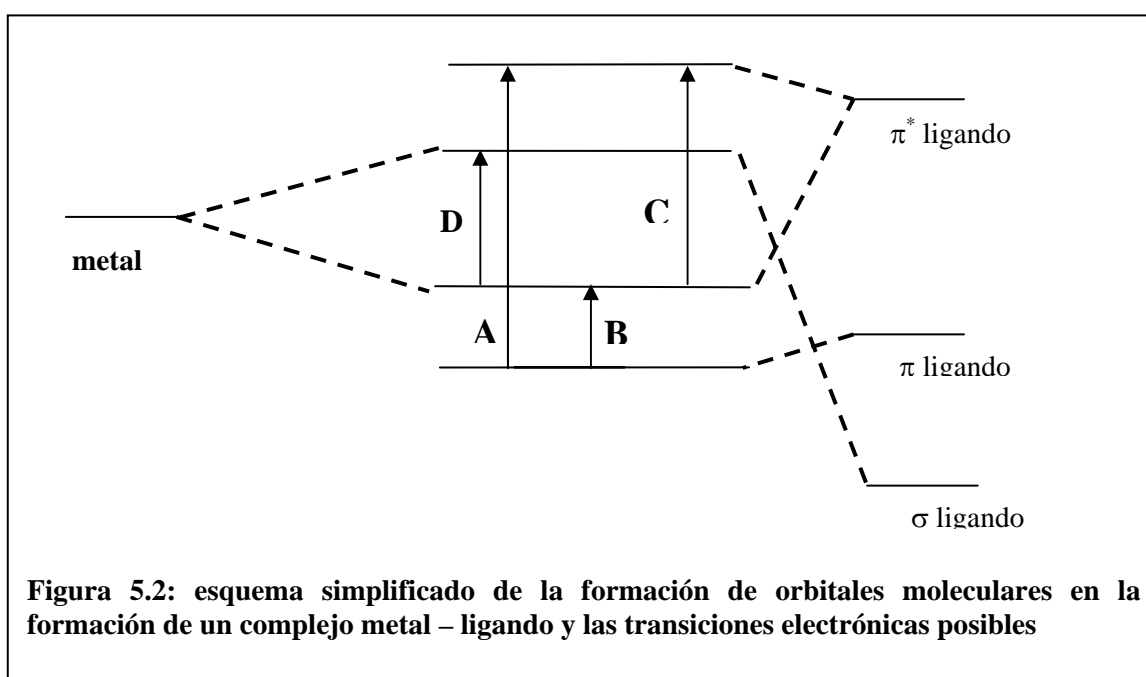
$$H' : H' = (\mu_x E_x^0 + \mu_y E_y^0 + \mu_z E_z^0) \cos(\omega t)$$

H' representa la energía de interacción de las cargas en la molécula con el campo eléctrico asociado a la onda de luz incidente donde ω es la frecuencia angular de la radiación y E_i^0 es la amplitud de la componente i del campo eléctrico. Cuando $\mu_{mn}^2 = 0$, la probabilidad de

una transición radiativa es nula y la transición es prohibida, mientras que si $\mu_{mn}^2 \neq 0$ la transición es permitida.

En compuestos de coordinación, los estados electrónicos muestran un mínimo para un determinado arreglo de los núcleos que representa la geometría de equilibrio que se describe con la función de onda. Los diferentes tipos de transiciones electrónicas para un complejo de simetría octaédrica en el cual el átomo central es un metal, se esquematizan a modo de ejemplo en la figura 5.2. La transición **A** corresponde a una transición intraligando ya que los niveles electrónicos involucrados corresponden a orbitales de los ligandos en el complejo. Las transiciones **B** y **C** involucran una transferencia de carga entre los niveles electrónicos asociados a orbitales con mayor carácter de los ligandos o del metal. Si la transición es de un orbital del ligando hacia uno del metal, se la denomina transferencia de carga ligando-metal (TCLM; transición **B** en la figura 5.2) y si la transición es desde un orbital del metal hacia uno del ligando, se la denomina transferencia de carga metal-ligando (TCML; representada **C** en la figura 5.2). Las transiciones **B** y **C** son en general transiciones permitidas con valores altos de absorptividad.

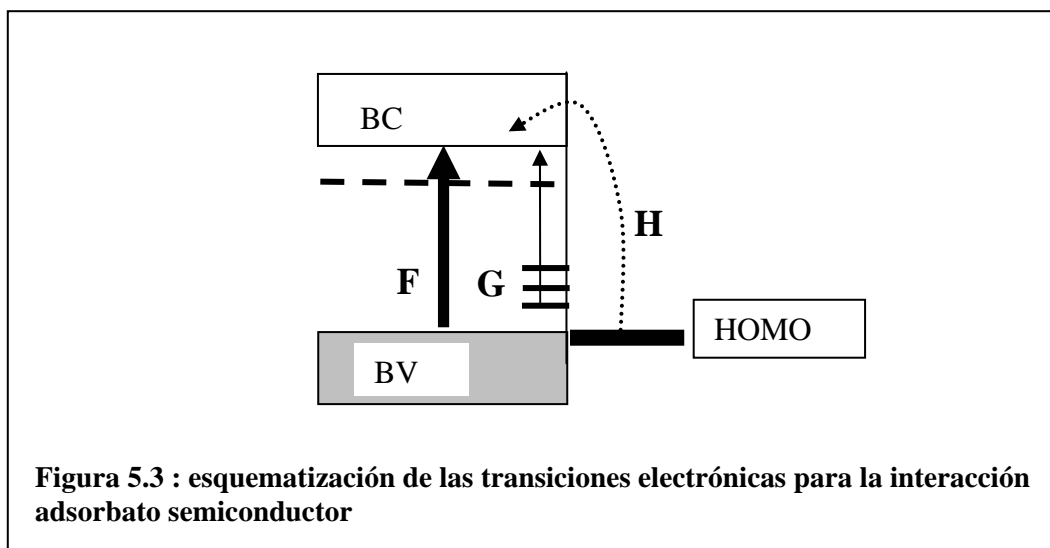
Por último la transición **D** es un ejemplo de transición entre estados electrónicos del metal en el complejo. Para metales de la serie de transición éstas son generalmente transiciones d-d. Las transiciones que involucran un cambio en la multiplicidad de spin (S =multiplicidad de spin; $S=2s+1$, siendo s el spin total) son prohibidas debido a que H' opera sobre la componente de la función de onda que contiene al spin. Otra restricción para las transiciones d-d con $\Delta S=0$ se encuentra para complejos centrosimétricos. En este caso dado que H' es antisimétrico sólo están permitidas las transiciones en las cuales ψ_m y ψ_n tienen simetrías distintas (Regla de



Laporte). En consecuencia cuando se distorsiona la geometría de un complejo, por ejemplo sustituyendo uno de sus ligandos, aumenta la probabilidad de las transiciones d-d del metal. En superficies de TiO_2 las transiciones d-d de los centros Ti(III) (d^1) deberían presentar una baja absorptividad ya que los centros Ti de la red (TiO_6) o de la superficie ($\text{Ti}[(\text{OH})\text{O}_5]$ al pH de trabajo) se encuentran en un entorno octaédrico (cita). Por otra parte, cuando se trabaja con películas delgadas, la baja cantidad de Ti(III) dificulta la detección.

Además de las señaladas en la figura 5.2, existen transiciones electrónicas propias del semiconductor las cuales corresponden a: transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción (**F**, figura 5.3), y transiciones desde estados localizados hacia la banda de conducción (**G**, figura 5.3).

La transición electrónica desde el HOMO del adsorbato a la banda de conducción del semiconductor (**H**, figura 5.3) corresponde a una TCLM. Ésta se observa por espectroscopía UV-Visible en suspensiones acuosas de partículas de TiO_2 en presencia de distintos complejantes a longitudes de onda entre 400 y 700 nm dependiendo del adsorbato [12-14]



5.3 Absorbancia diferencial en función del potencial

La vía propuesta para comparar la densidad de defectos en distintos films de TiO_2 se basa en la medición de la variación de la absorbancia con el potencial. Esta estrategia parte del supuesto que al variar la concentración superficial de ácido carboxílico, cambia la concentración de sitios Ti(III) distorsionados en la superficie y por la tanto la intensidad de la banda de absorción correspondiente a las transiciones d-d- del Ti(III) [15].

Sin embargo el empleo de métodos electroquímicos con películas de TiO_2 en presencia de adsorbatos, ha sido dirigida casi exclusivamente hacia el estudio de absorción de luz y de transferencia de energía de sensibilizadores debido al interés de estos sistemas para el

diseño y desarrollo de celdas solares [16-18]. Los únicos antecedentes de absorbancia diferencial en función del potencial con películas de TiO_2 en solución de electrolito soporte estuvieron centradas en la determinación del potencial de banda plana y la determinación de los niveles energéticos de los estados localizados y posición de las bandas [6,19-22]. En la mayor parte de estos trabajos se opera en régimen de acumulación sin llegar a potenciales de agotamiento. Los resultados reportan dos bandas que varían su absorptividad con el potencial las cuales son atribuidas a electrones atrapados en estados superficiales o a transiciones intrabanda en el semiconductor. Sin embargo las conclusiones arribadas por los autores difieren entre sí e inclusive algunos trabajos de los mismos autores incurren en contradicciones a lo largo de los años.

Resultados preliminares de nuestro laboratorio [23] evidenciaron una banda a 510 nm en presencia de ácido salicílico cuya intensidad depende con el potencial y más recientemente Cassaignon et al. observaron la dependencia de las transiciones Ti(III) en películas de de $10\mu\text{m}$ de espesor y con aniones complejantes como SO_4^{2-} y ClO_4^- [24]

5.4 Parte Experimental

5.4.1 Diseño Experimental

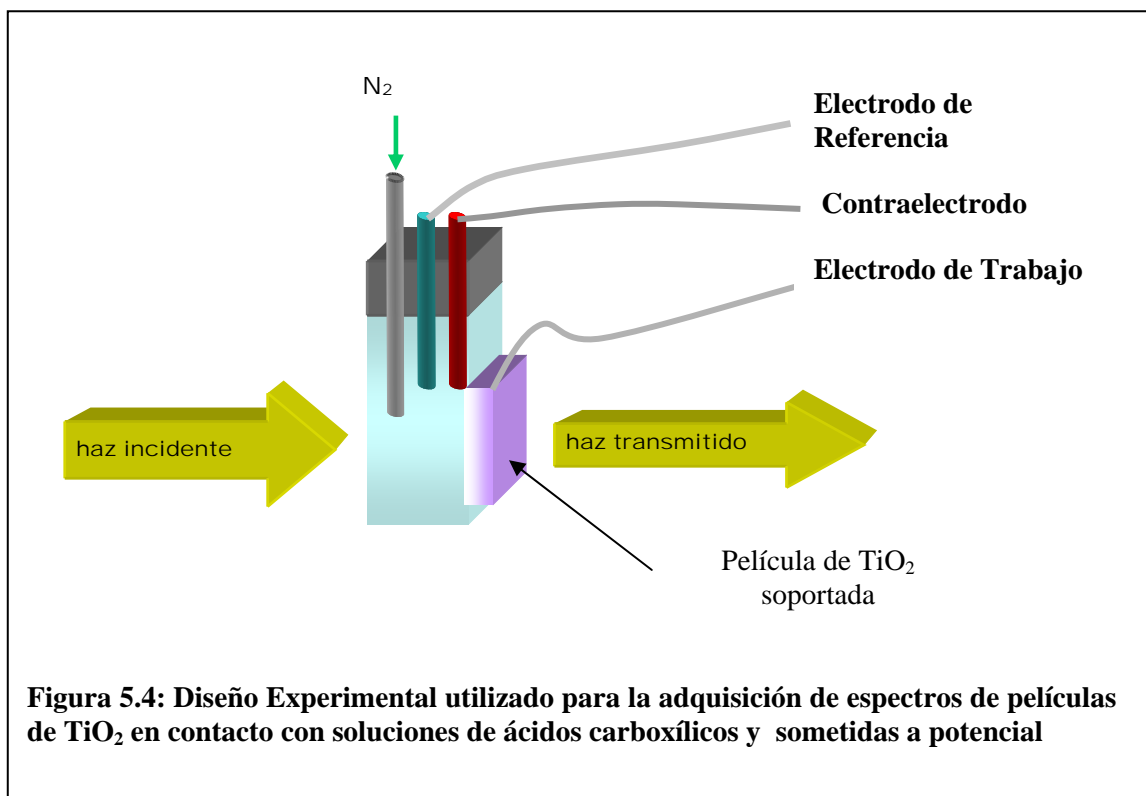


Figura 5.4: Diseño Experimental utilizado para la adquisición de espectros de películas de TiO_2 en contacto con soluciones de ácidos carboxílicos y sometidas a potencial

El arreglo experimental empleado se esquematiza en la figura 5.4. Se empleó como celda electroquímica una cubeta de polietileno de 1 cm de paso óptico, con un orificio de 5 mm a la altura del paso del haz luminoso. Sobre los bordes de este orificio se fijó con pegamento (UHU[®]) el sustrato conductor con la película de TiO₂ sintetizada tal como se detalla en el capítulo y de modo tal que ésta quede expuesta hacia el interior de la cubeta. El sustrato conductor se conecta eléctricamente con un contacto plano. Cuando se utilizaron sustratos de ITO (In₂O₃:Sn) sobre cuarzo, se practicó otro orificio en la parte frontal de la cubeta en donde se colocó con el mismo pegamento un rectángulo de cuarzo.

En la cubeta se alojan el electrodo de referencia, el contraelectrodo y un burbujeador que permite mantener una sobre presión de nitrógeno por encima de la solución. Todos los electrodos se conectaron a un potencióstato controlado por una PC. Para analizar la influencia del sustrato en la calidad de las mediciones se emplearon: In₂O₃:Sn sobre vidrio común e In₂O₃:Sn sobre cuarzo (espesor 0,7 mm) y SnO₂:F sobre vidrio (5mm). Sin embargo los resultados obtenidos sobre estos últimos están viciados por el espesor del vidrio.

Todos los espectros se adquirieron con un espectrofotómetro UV-Visible de arreglo de diodos (Hewlett Packard HP-4511) controlado por una PC.

5.4.2 Procedimiento

Las soluciones de electrolito soporte y de ácidos carboxílicos se prepararon tal como se detalló en los capítulos anteriores. Los ácidos carboxílicos utilizados en estos experimentos fueron: oxálico, salicílico, succínico, ftálico y malónico.

El experimento comienza con la adquisición del espectro de una solución 0,2 M de NaClO₄ saturada con N₂ a un potencial de trabajo de 0,0 V. Posteriormente, se adquiere un voltagrama entre -0,5 y +0,5 V registrándose los espectros a estos dos potenciales para confirmar el buen funcionamiento del electrodo. A continuación, se mantiene el electrodo de trabajo durante 5 minutos a 0,0V al cabo de los cuales se realiza un barrido cíclico (3 ciclos) a 2 mV/s entre U= 0,5 V y U= -0,5 V, comenzando hacia potenciales negativos. Los espectros se adquieren durante el barrido de potencial cada 25 segundos lo que corresponde a intervalos de 50 mV. Debido a la baja intensidad de las señales, se estableció un tiempo de integración para la adquisición de cada espectro de 5 segundos, por ende la variación de potencial durante la adquisición es de 10 mV la cual se considera despreciable para la finalidad del experimento. El potencial informado en cada gráfico corresponde al potencial al cual se inicia la adquisición del espectro.

Una vez adquiridos los espectros en NaClO₄ a distintos potenciales, con el electrodo de trabajo fijo a un potencial de 0,0 V se inyectan en la celda 250 µL de la solución del ácido carboxílico evitando mover la celda. Se homogeneiza la solución por burbujeo de N₂, y se repite

el procedimiento anterior. Posteriormente se retira nuevamente el nitrógeno de la solución y se realiza la adquisición de los espectros en forma idéntica al caso del electrolito soporte.

5.5 Resultados

Dado que las variaciones de absorbancia que se esperan son del orden de 10^{-3} se realizó previamente un estudio minucioso de la respuesta de diferentes sustratos conductores y de la película de TiO_2 depositada sobre los mismos en ausencia de ácidos carboxílicos.

5.5.1 Electrolito soporte

5.5.1.1 Absorbancia diferencial de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

En todos los casos, el espectro de referencia se adquiere luego de mantener el electrodo a 0,0 V durante 5 minutos, inmediatamente antes de comenzar el ciclado del electrodo (tiempo cero). Si bien se adquirieron espectros cada 50 mV para facilitar la visualización, sólo se muestran los representativos correspondientes a los tiempos potenciales indicados en el inserto en la figura 5.5a.

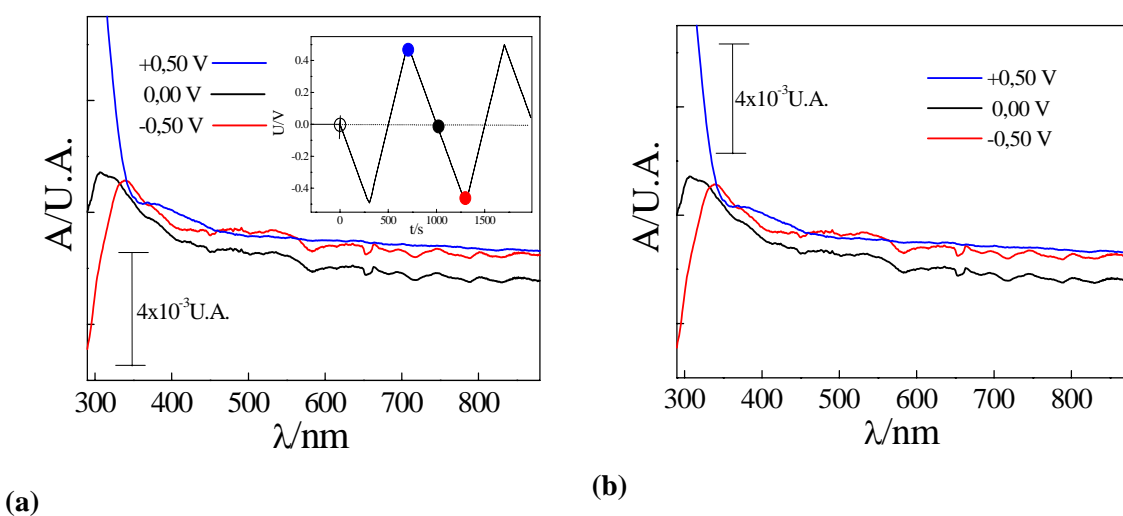


Figura 5.5: espectros de absorción obtenidos con distintos sustratos en NaClO_4 0,1M pH=3 a los potenciales indicados. (a) ITO sobre cuarzo, (b) ITO sobre vidrio

En la figura 5.5 se presentan los espectros correspondientes a los dos sustratos en presencia de electrolito soporte. Se observa que por debajo de 350 nm y a potenciales negativos la absorbancia disminuye, mientras que a potenciales mayores a 0,00 V la absorbancia aumenta.

En el caso de ITO sobre cuarzo la región del espectro a longitudes de onda menores a 290 nm y en el caso de ITO sobre vidrio común, la región del espectro a longitudes de onda menores a 320 nm es poco confiable debido a la saturación de la absorción por parte de los sustratos. En

ambos casos los cambios observados en los espectros corresponden a la capa conductora $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ cuyo umbral de absorción en aire se encuentra a 330 nm [25].

5.5.1.2 Absorbancia diferencial de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ recubierto con TiO_2

En la figura 5.6 se presentan los espectros a distintos potenciales de una película de TiO_2 depositada sobre distintos sustratos en contacto con electrolito soporte. Con respecto a la figura

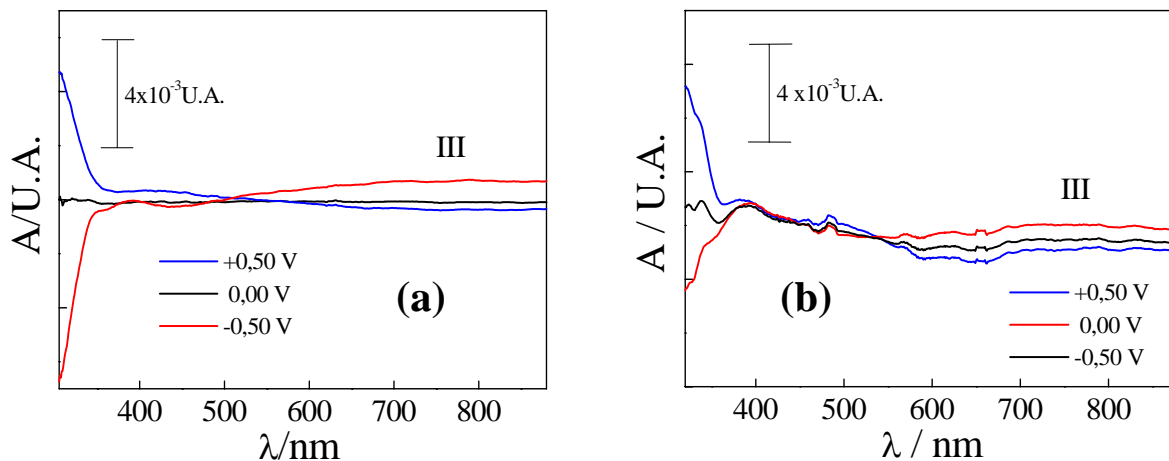


Figura 5.6: espectros de absorción obtenidos con distintos sustratos recubiertos con TiO_2 en NaClO_4 0,1M pH=3 a los potenciales indicados. (a) ITO sobre cuarzo, (b) ITO sobre vidrio común

5.5, en ambos casos se observa un corrimiento de 20 nm hacia el rojo en el canto de absorción en el UV que corresponde a transiciones interbanda de TiO_2 . Por otra parte, a longitudes de onda mayores a 500 nm se observa un cambio de absorbancia mucho menor y con signo opuesto al anterior (banda III). Estos espectros son similares a lo reportado por otros autores [19,22] que atribuyen la banda III a un aumento de la densidad de electrones libres o a un aumento de Ti(III) cuando se incursiona en potenciales más negativos.

5.5.2 Ácido salicílico

Este ácido carboxílico fue tomado como modelo para analizar los distintos parámetros involucrados en la variación de absorción, cristalinidad y efecto del sustrato.

5.5.2.1 Absorbancia diferencial de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

En presencia de una solución 10^{-4} M de ácido salicílico el comportamiento del electrodo transparente sobre cuarzo o sobre ITO se modifica con respecto al presentado en la figura 5.5, observándose un corrimiento del umbral de absorción hacia menores energías (Figura 5.7).

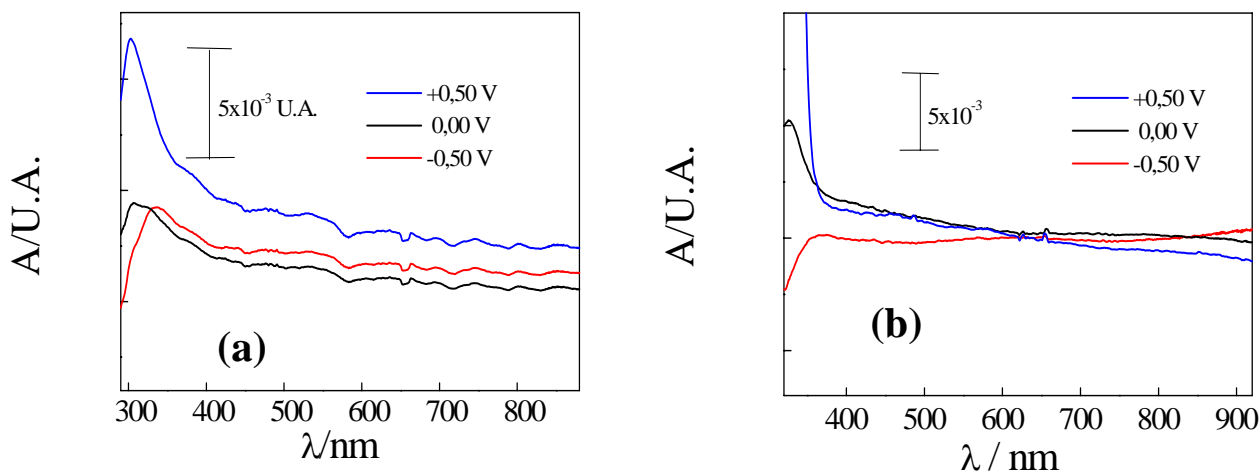


Figura 5.7: espectros de absorción obtenidos con distintos sustratos en presencia de ácido salicílico 10^{-4} M en NaClO_4 0,1M pH=3 a los potenciales indicados. (a) ITO sobre cuarzo, (b) ITO sobre vidrio

Para comparar, en la figura 5.8 se representa el espectro de absorción de una solución de ácido salicílico 10^{-4} M en NaClO_4 0,1M a pH=3 con un detalle de la caída del pico a 296 nm hasta 550 en la escala en la cual se registran las diferencias de absorbancia cuando se trabaja con electrodos semitransparentes.

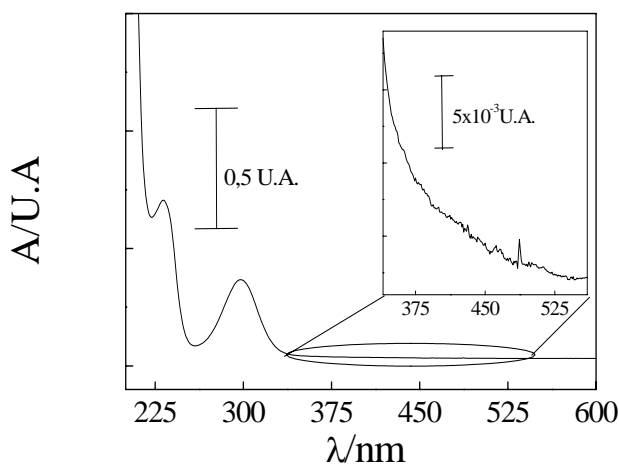


Figura 5.8: espectros de absorción de ácido salicílico 10^{-4} M en NaClO_4 0,1M pH=3. En el recuadro se muestra el detalle entre 350 y 530 nm

5.5.2.2 Absorbancia diferencial de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ recubierto con TiO_2

Las diferencias ente ITO sobre cuarzo e ITO sobre vidrio común no son significativas por lo tanto de aquí en más se utilizará sólo ITO sobre vidrio.

Los espectros obtenidos para películas de TiO_2 en presencia de ácido salicílico se muestran en la figura 5.9. Se incluye, a fines comparativos, un espectro de la misma película a 0,5V en el electrolito soporte. En estos espectros se observan tres bandas: a 375 nm (banda I) a 510 nm (banda II) y alrededor de 700nm (banda III). Estas últimas son bandas anchas.

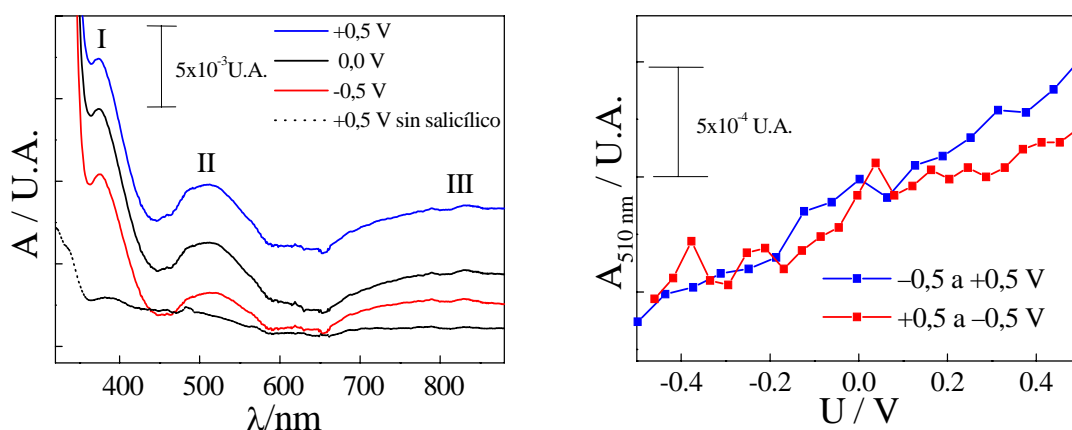


Figura 5.9: espectros de absorción obtenidos en presencia de ácido salicílico 10^{-4}M en NaClO_4 $0,1\text{M}$ $\text{pH}=3$ a los potenciales indicados (b) efecto del potencial en la absorbancia de la banda a 510 nm de la figura 5.8a . Se muestra un barrido positivo y otro negativo

En la figura 5.9a se observa, además, que la absorbancia a 510 nm es reversible con el potencial lo cual permite asegurar que esta banda corresponde a una transición electrónica entre estados cuya población varía con el potencial y no a fluctuaciones aleatorias del sistema ni a patrones de interferencia

5.5.2.3 Sensibilidad a la microestructura

La intensidad de las bandas I_s , II_s y III_s es sensible a las condiciones de preparación de las películas, especialmente si se tiene en cuenta que los espectros de films sintetizados en un mismo batch son muy reproducibles. La figura 5.10a muestra dos casos extremos correspondientes a films calcinados a 450°C y a 620°C cuyos difractogramas se observan en la figura 5.10b

El espectro de los films tratados a mayor temperatura que presentan cristales de anatasa y de rutilo, sólo muestra la banda I, mientras que los tratados a menor temperatura presentan las 3 bandas bien definidas. Sólo por este capítulo denominaremos a la película tratada a 450°C como TiO_2 “amorfo” y a la película tratada a 620°C como TiO_2 “cristalino”.

En la figura 5.10a se incluye el espectro a +0,5V obtenido con la película de TiO₂ cristalino antes del agregado de ácido salicílico al sistema para constatar que no se trata de un efecto del sustrato

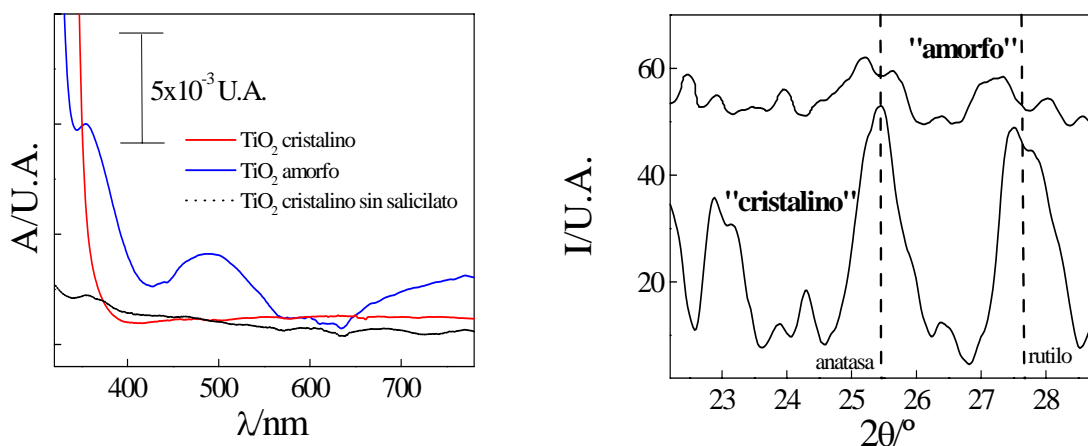


Figura 5.10: (a) comparación de los espectros obtenidos con una película de TiO₂ tratada a 620 °C sobre ITO NaClO₄ en presencia y en ausencia de ácido salicílico 10⁻⁴ M. (b) difractogramas de las películas “amorfa” y “cristalina”

5.5.3 Absorbancia diferencial en presencia de otros ácidos carboxílicos

El hecho que la intensidad de las bandas decrezca cuando se incursiona en la zona de potenciales negativos indica que la adsorción juega un rol importante ya que como se describió en el capítulo 3 los carboxilatos se desorben cuando el potencial aplicado es menor que -0,4V. A continuación se presentan los resultados obtenidos empleando el mismo protocolo con distintos carboxilatos.

5.5.3.1 Ácido Ftálico

En la figura 5.11a se observa los espectros obtenidos con una solución 10⁻⁴ M de ácido ftálico. En este caso, la banda I se encuentra a longitudes de onda cercanas a 380 nm, además se encuentran dos bandas anchas más solapadas que en el caso de ácido salicílico centradas en 525 nm y en 700 nm. La figura 5.11b muestra la dependencia de la intensidad de la banda a 525 nm con el potencial encontrándose para la misma un comportamiento similar al descrito para ácido salicílico. En este caso, el aumento de la banda I a potenciales positivos es mayor que para ácido salicílico, solapando con el canto de absorción del semiconductor

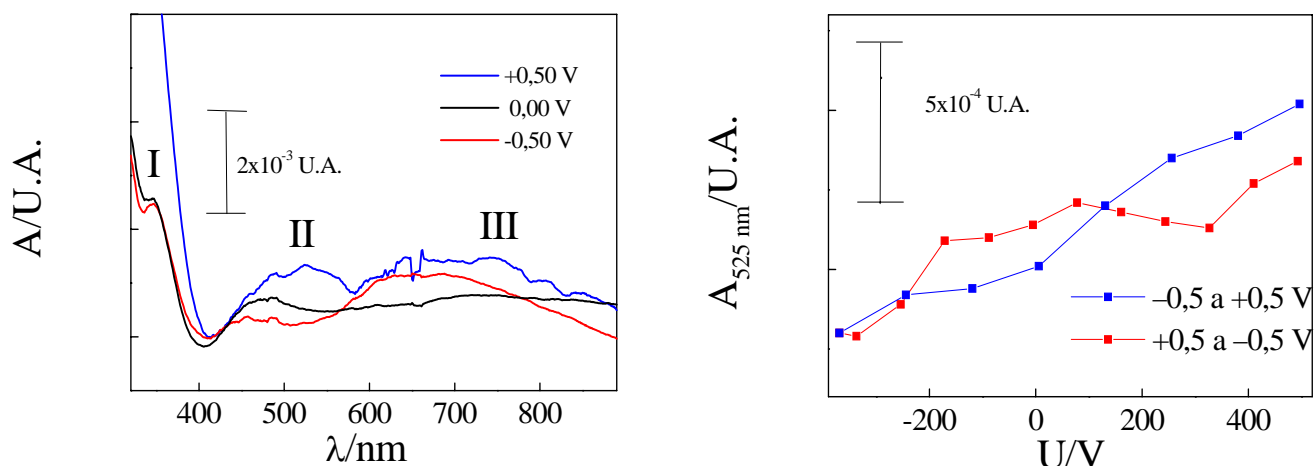


Figura 5.11: (a) espectros de absorción obtenidos en presencia de ácido ftálico 10^{-4}M en NaClO_4 $0,1\text{M}$ $\text{pH}=3$ a los potenciales indicados (b) efecto del potencial en la absorbancia de la banda a 525 nm de la figura X.11a . Se muestra un barrido positivo y otro negativo

5.5.3.2 Ácido Succínico

En la figura 5.12a y 5.12b se observan los espectros obtenidos con este ácido y la variación de la intensidad de la banda que aparece a 490 nm con el potencial. Para este adsorbato no se resuelven la banda I y III.

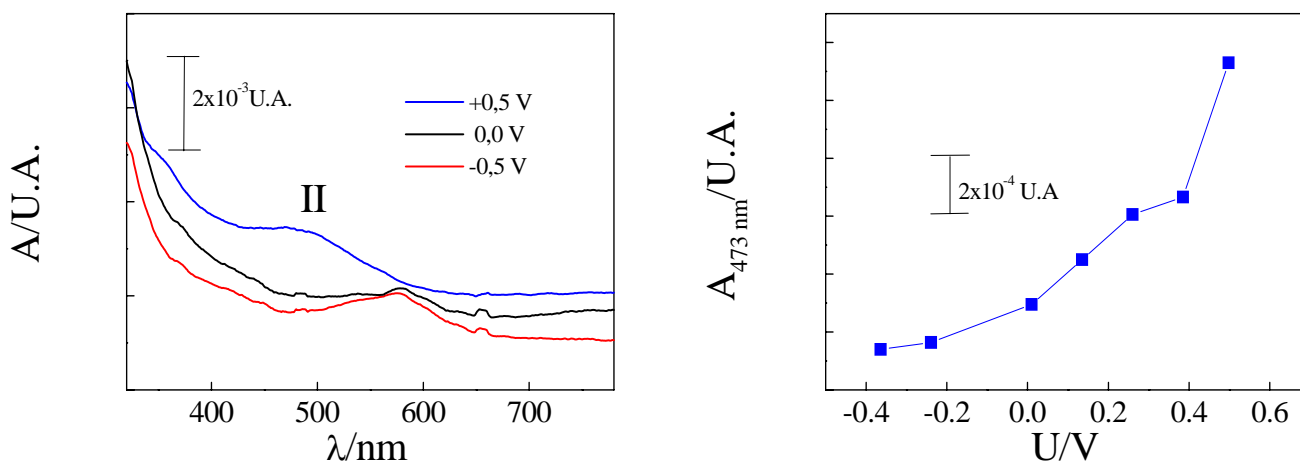


Figura 5.12: (a) espectros de absorción obtenidos en presencia de ácido succínico 10^{-4}M en NaClO_4 $0,1\text{M}$ $\text{pH}=3$ a los potenciales indicados (b) efecto del potencial en la absorbancia de la banda a 490 nm de la figura X.13a . Se muestra un barrido positivo y otro negativo

5.5.3.3 Ácido malónico

En la figura 5.13a se observan los espectros obtenidos en función del potencial en presencia de ácido malónico. Dado que en este caso las señales son muy bajas, se tomó como referencia el espectro a 0,0V en ácido malónico en lugar del electrolito soporte como en los

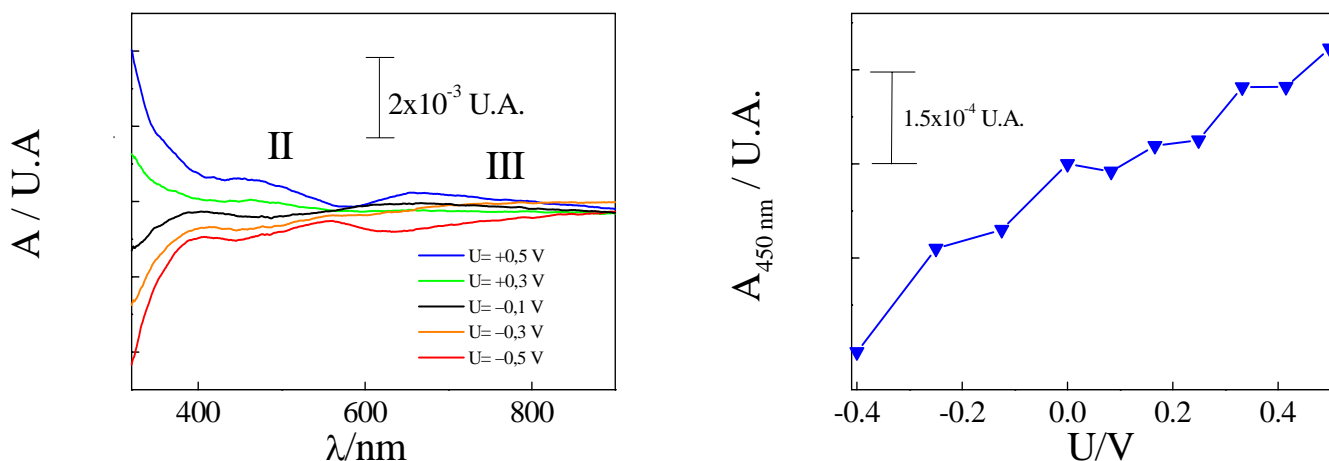


Figura 5:13: (a) espectros de absorción obtenidos en presencia de ácido malónico 10^{-4} M en NaClO₄ 0,1M pH=3 a los potenciales indicados (b) efecto del potencial en la absorbancia de la banda a 525 nm de la figura X.12a. Se muestra un barrido positivo y otro negativo

casos anteriores. Para este ácido la banda I en la zona de 350 – 400 nm prácticamente no se resuelve mientras que la banda II se encuentra a 450 nm aumentando la intensidad con el potencial tal como se muestra en la figura 5.13b.

5.5.3.4 Ácido Oxálico

Los espectros registrados en presencia de ácido oxálico son prácticamente idénticos a los del electrolito soporte. Sin embargo si se agrega ácido salicílico a la celda conteniendo oxálico a 0,0V, se registran las bandas I, II y III como en la figura 5.9

5.6 Interpretación de los Resultados

5.6.1 Transiciones electrónicas en la interfaz TiO₂/electrolito soporte

Tal como se vio en los espectros de las figuras (5.5, 5.7), las transiciones electrónicas se manifiestan en bandas a 350 nm cuya intensidad cambia con el potencial. La banda a 350 nm es característica de films de TiO₂ y ha sido asignado a un corrimiento de Burstein-Moss [26]

Este proceso, esquematizado en la figura está asociado al llenado de la banda de conducción (figura 5.14).

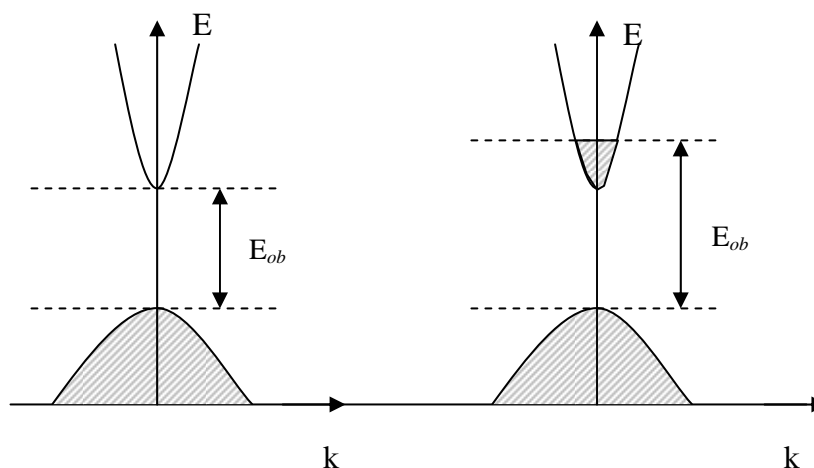


Figura 5.14: esquema de la estructura electrónica en la superficie de un semiconductor.
a) zona de agotamiento (potenciales positivos)
b) zona de acumulación (potenciales negativos)

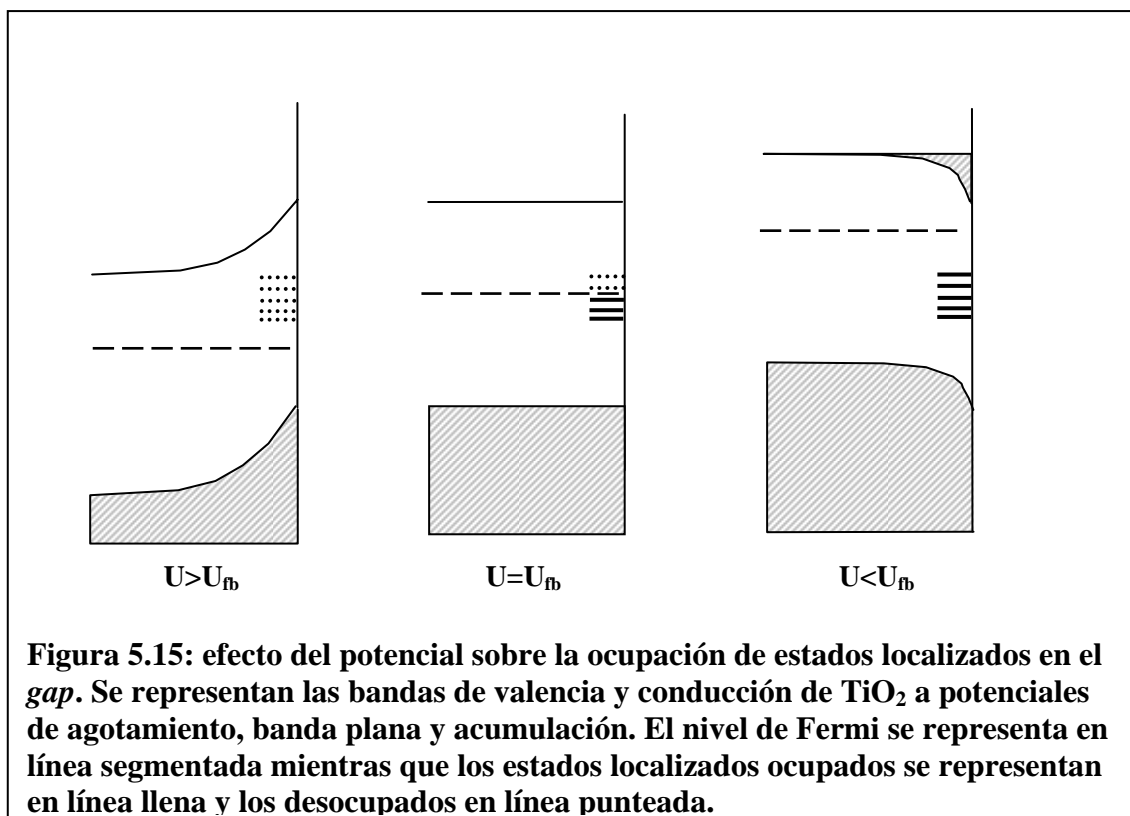
Si bien, este corrimiento también se observa para el sustrato sin recubrir debido a que el ITO es un semiconductor fuertemente dopado tipo n y se aplica el concepto anterior [25]. El corrimiento es más notorio en los electrodos recubiertos con TiO_2 (figura 5.6) debido al mayor espesor de la película de TiO_2 (300 nm) en comparación con la película de ITO (20 nm).

La banda III es propia de TiO_2 ya que no se detecta en ausencia de éste. El origen de la misma ha sido motivo de controversias: Cao y Boschloo [20,22] la asignaron a absorción de electrones atrapados en superficie, mientras que Rothenberger y Boschloo a transiciones intrabanda en TiO_2 [14]. Por otra parte Khomenko y col. [27], han hecho una cuidadosa asignación de las bandas en el UV-Vis-Nir de monocristales de rutilo con alta densidad de defectos que puede observarse en la tabla 5.1¹. Este material presenta una banda correspondiente a una transición de intervalencia $\text{Ti(III)} - \text{Ti(IV)}$ centrada en 834 nm con un ancho a mitad de altura de 200 nm.

Tabla 5.1: asignación de bandas de absorción en UV-Vis-NIR en cristal de rutilo altamente defectuoso según referencia 0

Posición de la Banda nm	ancho /nm	absortividad	asignación
834	662	baja	intervalencia $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{Ti}^{\text{IV}}$
425	103	baja	$\text{Ti}^{\text{III}} ({}^2\text{E}_g \leftarrow {}^2\text{T}_{2g})$
540	63	baja	$\text{Ti}^{\text{III}} ({}^2\text{E}_g \leftarrow {}^2\text{T}_{2g})$

¹ También existe información para varios complejos en los que la banda de intervalencia está presente a longitudes de onda cercanas a las reportadas por Khomenko et al. Para más datos ver la cita 28



Si bien las películas empleadas en esta parte del trabajo están compuestas por anatasa, ambos sistemas cristalinos pertenecen al sistema tetragonal por lo que es de esperar que las transiciones intervalencia se encuentren aproximadamente en la misma zona del espectro.

La variación en la intensidad de esta banda con el potencial se relaciona con la cantidad de Ti(III) y Ti(IV) presente en el sistema. A medida que se incursiona hacia potenciales negativos, los estados localizados comienzan a ocuparse, aumentando la cantidad de Ti(III) en el sistema y por ende la absorción de la banda de intervalencia. Por el contrario, cuando se aplican potenciales positivos sobre la película de TiO_2 , los estados Ti(III) se desocupan disminuyendo la absorción de la banda (figura 5.15)

5.6.3. Transiciones electrónicas en presencia de adsorbatos

5.6.3.1 TCLM

La banda I sólo se observa para los adsorbatos aromáticos. De acuerdo a las asignaciones de las bandas observadas para suspensiones de TiO_2 en presencia de adsorbatos, y a lo explicado en la introducción de este capítulo, esta banda corresponde a una transferencia de carga desde el ligando hacia la banda de conducción del semiconductor (TCLM), la misma se encuentra a longitudes de onda similares a las reportadas por Regazzoni y colaboradores [12] y Grätzel y colaboradores [14] en suspensiones de TiO_2 . La disminución de la intensidad de esta banda con

el potencial es consecuencia del aumento de la distancia ligando-metal que promueve la desorción del carboxilato a potenciales negativos² como se demostró en el capítulo 3.

Para adsorbatos alifáticos, esta banda estaría por debajo del canto de absorción de TiO₂ debido a que el HOMO de estos carboxilatos se encuentra a energías muy bajas.

5.6.3.2 Transiciones d-d

El efecto más notable observado en los espectros con películas de TiO₂ corresponde a la aparición de la banda II, la cual se observa solamente en presencia de ácidos dicarboxílicos y con películas tratadas a menores temperaturas donde se espera una mayor concentración de vacancias de oxígeno de baja cristalinidad. Por otra parte, la intensidad de esta banda disminuye cuando se incursiona a potenciales negativos.

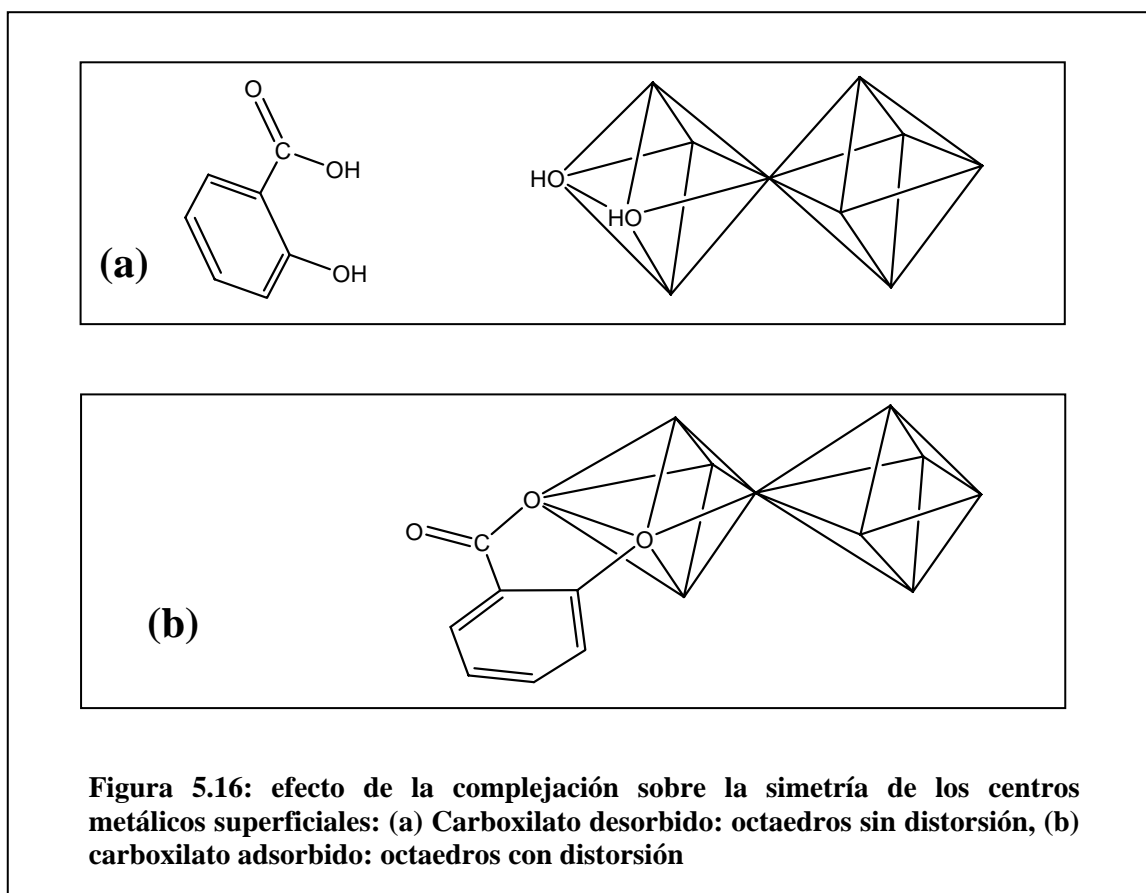
En base a estos resultados y considerando que la asignación realizada por Khomenko y colaboradores para transiciones d-d de Ti(III) en TiO₂ (ver tabla 5.1) coincide con la posición energética de los centros de la banda II, es posible concluir que esta banda corresponde a transiciones d-d de Ti(III).

La intensificación de esta banda en presencia de carboxilatos y a potenciales positivos se debe a la formación del complejo superficial sobre TiO₂. La adsorción del carboxilato produce dos efectos en el sistema: en primer lugar se genera un cambio en los niveles electrónicos debido al solapamiento entre los orbitales del ligando y los estados superficiales y en segundo lugar se modifica el entorno de los centros metálicos superficiales. Este último efectos provoca la distorsión de la coordinación octaédrica haciendo más intensas las transiciones d-d de Ti(III) en superficie y de los adyacentes a la misma (ver figura 5.16).

A potenciales negativos, el carboxilato se desorbe, recuperándose la estructura de coordinación quasi-octaédrica de los centros metálicos superficiales. El aumento de la intensidad por efecto de la distorsión prevalece por sobre la disminución en la cantidad de estados localizados ocupados al aumentar el potencial. Esto refuerza la idea que aun a +0,5 V existen estados Ti(III) ocupados en el TiO₂.

Esta distorsión no se produce en presencia del anión ClO₄⁻ debido a la débil quimisorción de éste sobre TiO₂, en consecuencia la banda d-d no se observa. Sin embargo, experimentos preliminares llevados a cabo con un anión inorgánico que compleja fuertemente sobre TiO₂ (ej: SO₄²⁻) se detecta la banda II.

² Téngase en cuenta que si bien en estos experimentos no se llega a los potenciales negativos que se aplican en el experimento con celda delgada, en este diseño experimental no existe una elevada caída óhmica entre el electrodo de TiO₂ y el electrodo de referencia como en el caso de los experimentos de FTIR



La distorsión de la simetría también modifica la distribución de la carga en el complejo y por consiguiente el momento dipolar del mismo. En consecuencia, para obtener una idea de la magnitud de la distorsión, se calculó por métodos teóricos (DFT-B3LYP) el momento dipolar de los complejos $Ti(OH)_4[R(COO)_2]^{2-}$ (correspondiendo $[R(COO)_2]^{2-}$ a los diferentes carboxilatos utilizados), Los resultados se muestran en la tabla 5.2. junto a la energía del complejo y la posición e intensidad de la banda d-d.

Se observa una correlación entre el valor del momento dipolar y la intensidad de la banda d-d, obteniéndose el mayor valor de momento dipolar y de intensidad de banda para el complejo formado con salicilato. Los complejos con ácido oxálico y con ácido malónico poseen un momento dipolar bajo, lo cual indica que la distorsión producida es leve y por lo tanto la intensidad observada es muy débil (ácido malónico) o directamente no se observa (ácido oxálico).

Tabla 5.2: cálculos de momento dipolar y energía para un complejo de forma $\text{Ti}(\text{OH})_4 [\text{R}(\text{COO})_2]^{2-}$ utilizando DFT, B3LYP. Se adjuntan los datos experimentales obtenidos para la energía e intensidad de la banda II. La intensidad se calculó tomando la diferencia de la absorbancia entre +0,5 y -0,5V

$[\text{R}(\text{COO})_2]^{2-}$	μ_d / Db	Energía del complejo/ Hartee	Intensidad de la banda /U.A $\times 10^{-4}$	energía de la banda / eV
salicilato	10,19	-856,45	11,3	2,43 (510 nm)
ftalato	7,63	-969,79	7	2,36 (525 nm)
succinato	3,4	-817,38	6,25	2,53 (490 nm)
malonato	1,62	-778,08	3	2,76 (449 nm)
oxalato	2,26	-738,76	n d	n d

Es importante notar que el corrimiento en energías de la banda de TCLM está relacionada en forma directa con el momento dipolar del complejo [5] lo cual justifica que sólo se observe en los complejos con mayor momento dipolar.

También se observa de la tabla 5.2 que la posición de la banda d-d varía con el ligando utilizado y ésta correlaciona en forma directa con el valor de la energía del complejo; sin embargo establecer el efecto del adsorbato sobre la transición de estados localizados se torna dificultosa debido al posible acoplamiento electrónico-vibracional provocado por la fuerte distorsión del sistema formado y escapa a los fines de esta tesis.

Los espectros obtenidos con películas tratadas a mayor temperatura en presencia de ácido salicílico no presentan la banda de absorción d-d a diferencia de los espectros obtenidos con películas amorfas. Sin embargo la banda de TCLM se observa claramente (figura 5.10a), confirmando la adsorción de ácido salicílico sobre este tipo de superficies [29]. Por lo tanto la ausencia de la banda II se debe a la disminución en la densidad de defectos que ocurre en el material cuando éste cristaliza (difractogramas figura 5.10b).

5.7 Defectos en Films

El método descrito en este capítulo se utilizó para determinar la cantidad de defectos de los films cuya síntesis se describe en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos con estos films se muestran en la figura 5.17.

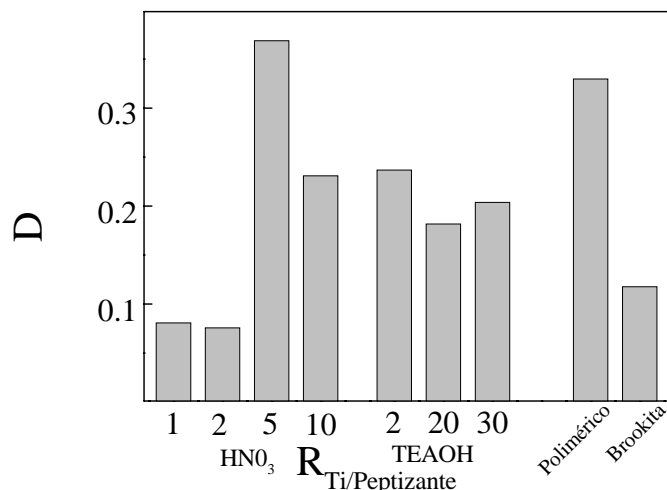


Figura 5.17 Integral de la banda obtenida a $U=0,6V$ en presencia de salicilato con distintas películas de TiO_2

Se observa en la figura 5.17 que se obtienen valores distintos de D con los films sintetizados. Mediante la caracterización estructural llevada a cabo en el capítulo 4 no es posible justificar las diferencias encontradas en la densidad de defectos ya que los mismos están relacionados con estados de $Ti(III)$ en el sólido. Sin embargo, el tipo de síntesis empleada para obtener los films puede dar un indicio de este comportamiento. En los soles acuosos sintetizados en el capítulo 4 se utilizaron dos tipos de peptizantes : HNO_3 y $TEAOH$. La baja cantidad de defectos detectada con los films sintetizados a partir de soles con elevadas cantidades de HNO_3 es producto del NO_3^- remanente en los xerogeles. El carácter oxidante de este anión puede oxidar durante calcinación una parte de los sitios $Ti(III)$ formados durante la síntesis de TiO_2 . La figura 4.5 y los análisis térmicos indican la presencia de NO_3^{2-} a temperaturas cercanas a $240^\circ C$ (figura 4.5). Si la cantidad de ácido en el sol disminuye la cantidad de defectos aumenta. Por otra parte, el tratamiento térmico de los xerogeles obtenidos a partir de soles con $TEAOH$, produce carbón (reductor) que luego se transforma en CO_2 , sin afectar la cantidad de defectos producida durante la síntesis. Por lo tanto los valores de D en todas las muestras provenientes de soles con $TEAOH$ son similares entre sí, aunque un poco más alto en el sintetizado con $R_{Ti/TEAOH}=2$ dada la mayor presencia de peptizante. El film preparado a partir de soles poliméricos posee el valor más alto de $D(0.446)$ debido seguramente a la síntesis en medio alcohólico. Por último, el film de brookita tiene un valor de D intermedio entre las muestras sintetizadas en HNO_3 . Esto es debido al contacto de las partículas de brookita con HNO_3 durante la etapa de peptización (ver capítulo de síntesis), el cual luego se descarta en un paso posterior de lavado.

5.8 Conclusiones

El uso de la técnica de transmitancia diferencial UV-Visible provee un método relativamente sencillo para sensar defectos Ti(III) en películas de TiO₂ *in situ*. La variación de la intensidad de la banda con el potencial y la evidencia experimental recogida del capítulo anterior permiten suponer que la adsorción del carboxilato produce una distorsión del entorno simétrico de los centros Ti cercanos a la superficie. Por otra parte la correlación entre la intensidad de esta banda y el momento dipolar de un hipotético complejo [Ti(R(COO)₂)₂²⁻] refuerzan este supuesto.

El método detallado permite tener una herramienta de caracterización importante para fotoelectrocatalisis ya que distintos films de TiO₂ producen diferentes intensidades de absorción de la banda medida.

5.9 Bibliografía

- 1 Semiconductor Electrodes, Editado por H. O. Finklea, Elsevier 1988
- 2 Sze, S.M.; Physics of Semiconductors Devices; John Wiley & Sons, 1981
- 3 Szczepankiewicz, S.; Moss, J.; Hoffmann, M.; J. Phys Chem B 2002, 106, 2922
- 4 Rajh, T.; Poluketov, O.; Thurnauer, M.; Chemical Physics of nanostructured semiconductors; VSP: Boston, 2003
- 5 Thurnauer, M; Dimitrijevic, N; Poluketov, O; Rajh, T; The Spectrum 2004, 17, 10
- 6 Wang, H.; He, J.; Boschloo, G.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.; J. Phys Chem. B 2001, 105, 2529
- 7 Gigena, J.; Angelomé, P.; Calvo, M.; Bozzano, P.; Soler Illia, G.J.A.A.; Aldabe Bilmes, S.; XIV Congreso de la AAIFQ, abril 2005, póster D25
- 8 Henrich, V. M.; Cox, P.A.; The surface Science of Metal Oxides: Cambridge University Press: Cambridge, 1994
- 9 Cohen, R.; Kronik, L.; Shanzer, A.; Cahen, D.; Liu, A.; Rosenwaks, Y.; Lorenz, J.K.; Ellis, A.B. J. Am. Chem. Soc 1999, 121, 10545
- 10 Hoffmann, R. Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures; VCH: New York, 1998
- 11 Sutton, D. Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición, Ed. Reverté, 1975
- 12 Regazzoni, A.; Mandelbaum, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S.; Blesa, M.; Langmuir 1998, 14, 868
- 13 Rajh, T.; Chen, L.; Lukas, K.; Liu, T.; Thurnauer, M.; Tiede, D. J. Phys Chem B. 2002, 106, 0543
- 14 Moser, J.; Punchedewa, S.; Infelta, P.; Grätzel, M. Langmuir 1991, 7, 3012
- 15 Zhang, J.; Wu, Z.; Ju, X.; Wang, B.; Li, Q.; Hu, T.; Ibrahim, K.; Xie, Y. Optical Materials 2002, 21, 573
- 16 Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P.; Journal of Electroanalytical Chemistry 1996, 402, 237
- 17 Cinnsealach, R.; Boschloo, G.; Nagaraja G.; Fitzmaurice, D.; Solar Energy Materials & Solar Cells 1999, 57, 107
- 18 Bauer, C.; Boschloo, B.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A.; J. Phys. Chem. B 2002, 106, 12693
- 19 Rothemberger, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M., 1992, 96, 5983
- 20 Cao, F.; Oskam, G.; Searson, P.; Stipkala, J.; Heimer, T.; Farzad, F.; Meyer, G.; J. Phys Chem 1995, 99, 11974
- 21 Boschloo, G.; Fitzmaurice, D.; J. Phys Chem B. 1999, 103, 7860
- 22 Boschloo, G.; Fitzmaurice, D.; J. Phys Chem B. 1999, 103, 2228
- 23 Mandelbaum, P.; Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 1999

- 24 Koelsch, M.; Cassaignon, S.; Guillemoles, J.F.; Jolivet, J.P. *Thin Solid Films* 2002, 403/404, 312
- 25 Hamberg, I.; Granqvist, C.; Berggren, B.; Sernellius, E.; Engström, L.; *Phys Rev. B* 1984,30,3240
- 26 Burstein, E. *Phys. Rev* 93,632, 1954; Moss, T.S. *Proc. Phys. Soc. London Ser. B* 67,775, 1954
- 27 Khomenko, V.M.; Langer, K.; Rager, H.; Fett, A. *Phys Chem. Minerals* 1998 25 338
- 28 Jeske, P.; Wiegardt, K.; Nubert, B.; *Inorg. Chem.* 1994, 33, 47
- 29 Diebold, U.; *Surface Science Reports* 2003, 48, 53

Capítulo 6

Efecto de la microestructura en la actividad fotoelectrocatalítica

"Hay una hora de la tarde en que la llanura está por decir algo; nunca lo dice o tal vez lo dice infinitamente y no lo entendemos, o lo entendemos pero es intraducible como una música"
Jorge Luis Borges ("El fin")

6.1 Introducción

El vínculo entre síntesis, estructura y actividad fotocatalítica de películas y membranas de TiO_2 es uno de los interrogantes planteados en la introducción de esta Tesis y uno de los puntos menos claros a lo largo de toda la literatura referida al tema

Existen distintos factores estructurales que pueden afectar al rendimiento fotocatalítico del material tales como el área superficial y el tamaño de partícula [1-3], la cristalinidad [4], la morfología [5] y la densidad de defectos [6,7], pero la evaluación del rol de cada uno de ellos no es trivial.

Por otra parte, la enorme variedad de métodos de preparación de films y membranas de TiO_2 genera materiales con diferencias en la microestructura debido a la importancia de los procesos superficiales tales como adsorción, sinterizado y coalescencia. Esto produce una gran dispersión de información al momento de establecer una relación entre la estructura y la actividad fotoquímica ya que no es posible extrapolar los resultados obtenidos con films sintetizados en condiciones experimentales netamente distintas. En el capítulo 4 se justificó la elección de la vía sintética de films y membranas por sol-gel y se logró la variación de la microestructura a partir de condiciones sintéticas similares.

En lo que respecta a síntesis de TiO_2 por sol-gel, un reciente e interesante trabajo de Colbeau-Justin y col. concluye que ciertos detalles de la síntesis afectan la actividad fotocatalítica de partículas de TiO_2 [8]. Previamente en esta línea, Anderson y col. desarrollaron tres tipos de síntesis para obtener diferentes membranas, en un estudio que hace hincapié en la absorción de luz y el rendimiento fotocatalítico de las membranas [9].

Por otra parte, la mayoría de los trabajos que intentan establecer relaciones entre estructura y reactividad se basan en modificar la microestructura del sólido variando las condiciones del tratamiento térmico [2,3,10]. Otra metodología empleada es la utilización de

mezclas con propiedades definidas de muestras comerciales de TiO_2 de diferente cristalinidad [6,11,12].

Mientras que el análisis de la actividad fotocatalítica de TiO_2 en suspensiones ha sido discutido ampliamente debido tal vez a su amplia difusión tecnológica, los estudios equivalentes en films han sido menos sistemáticos. La escasez en las referencias que vinculan la fotoactividad de diferentes películas delgadas de TiO_2 sintetizadas a través de procesos superficiales similares así lo demuestran [13-15].

La estrategia que se propone en este capítulo para discriminar el rol de los parámetros del sólido en la actividad fotocatalítica se basa en el conocimiento de:

- i) la cinética de fotodegradación de ácidos carboxílicos discutida en el capítulo 2.
- ii) las propiedades estructurales de films y membranas de TiO_2 sintetizadas en condiciones cualitativamente similares desarrolladas en el capítulo 4.
- iii) la concentración relativa de defectos atrapadores de huecos (Ti(III)) determinado in-situ en el capítulo 5.

A partir de la actividad fotocatalítica para la degradación de salicilato de films polarizados y de suspensiones de membranas obtenidas por vías sintéticas similares, en este capítulo se compara la actividad fotocatalítica entre ambos sistemas (soportados con potencial y autosoportados) y se evalúa el rol de los parámetros microestructurales: área superficial, cristalinidad y densidad de trampas de huecos de Ti(III) .

6.2 Diseño Experimental

6.2.1 Fotocatálisis

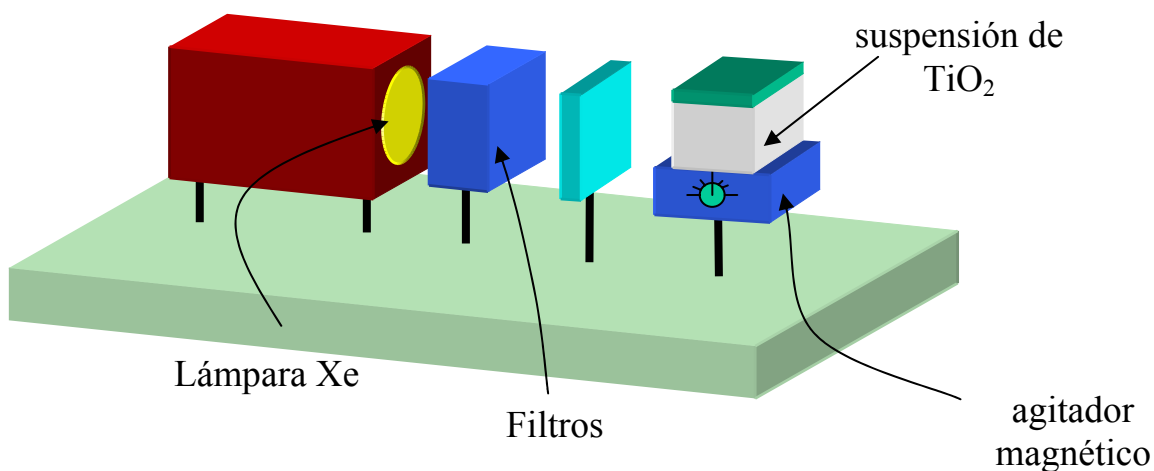


Figura 6.1 Esquema experimental para realizar fotocatalisis con membranas molidas en suspensión acuosa

La determinación de la actividad fotocatalítica se realizó utilizando suspensiones de membranas molidas provenientes del tratamiento térmico a 400°C de xerogeles descrito en el capítulo 4 de esta tesis. Asimismo se analizó la fotodegradación producida por una suspensión de una muestra comercial de Degussa P-25 cuyas características estructurales se determinaron en forma idéntica a la de las membranas utilizadas y se incluyen en el apéndice de este capítulo.

Las membranas se molieron en un mortero de ágata y posteriormente se pesaron 68 mg y se suspendieron en 80 ml de agua, con sonicación. A continuación, se agregaron 10 ml de agua a la suspensión y se ajustó el pH a 3 con HClO₄. Se dejó estabilizar al sistema durante 24 horas, al cabo de las cuales en caso de ser necesario se reajustó el pH. Luego se mezclaron 30 ml de esta suspensión con 3 ml de una solución 2×10^{-3} M de salicilato en HClO₄ 0,1M de pH=3 y se dejó equilibrar en oscuridad bajo agitación durante 30 minutos. A continuación se colocaron 15 ml de la mezcla dentro de la celda de reacción que consiste en un reactor fotoquímico tipo *batch*, de superficie rectangular y paredes de cuarzo.

La reacción comienza con la irradiación de la celda y se mantiene durante 30 minutos, controlando la agitación y el burbujeo de oxígeno con un flujo de 20 ml/min (Figura 6.1). Una vez transcurrido este tiempo, se corta la iluminación para detener la reacción, y se determina la concentración residual de salicilato filtrando una alícuota proveniente de la celda mediante una membrana de policarbonato 0.2 µm. La concentración inicial de salicilato se determinó a partir del filtrado de una alícuota de 10 ml de la solución equilibrada y no irradiada¹, de esta forma se evitan errores en la cuantificación a causa de diferencias en la adsorción del carboxilato en las diferentes superficies de las membranas suspendidas. En ambos casos la concentración de salicilato se determinó por espectrofotometría UV-Visible tal como se detalló en el capítulo 2, realizándose una curva de calibración para cada día en que se realizaron los experimentos.

6.2.2 Fotoelectrocatalisis

La actividad fotoelectrocatalítica de las películas se determinó a partir de la reacción de fotodegradación de una solución 10^{-4} M de salicilato en NaClO₄ 0,1M saturada con O₂ inyectado dentro del sistema con un flujo controlado de 20ml/min. El diseño experimental utilizado es el mismo que el empleado en los experimentos de degradación a tiempos largos (capítulo 2). Al igual que en el procedimiento experimental del capítulo 2, se registraron la carga circulada (Q_d) durante la degradación de salicilato y los voltagramas oscuros. También se consideró importante registrar en experimentos previos a la degradación de salicilato, el transitorio de fotocorriente que se obtiene al iluminar la película de TiO₂ en una solución 0,1M en NaClO₄ (electrolito

¹ Se verificó que el proceso de filtrado no produzca interferencias en la determinación de ácido salicílico realizando un blanco de filtrado y analizando por UV-Visible

soporte) saturada en nitrógeno, debido a que la fotocorriente de estado estacionario ($I_{Ph,EE}$) puede ser tomada como un parámetro de evaluación del sólido [16].

La actividad se midió con las películas obtenidas a partir de soles acuosos no dializados, tratadas térmicamente a 400°C y en algunos casos a 550°C. Asimismo se analizó la actividad de películas mesoestructuradas de TiO_2 tratadas a 400, 450 y 500°C. Este tipo de material es relativamente nuevo y genera varias expectativas debido a las elevadas áreas superficiales específicas de las películas. También se evaluó, la actividad de películas de brookita y películas sintetizadas a partir de soles poliméricos, tratadas en ambos casos a 400°C. Los detalles estructurales de estas películas se discutieron en el capítulo 4.

6.3 Resultados

6.3.1 Fotocatálisis

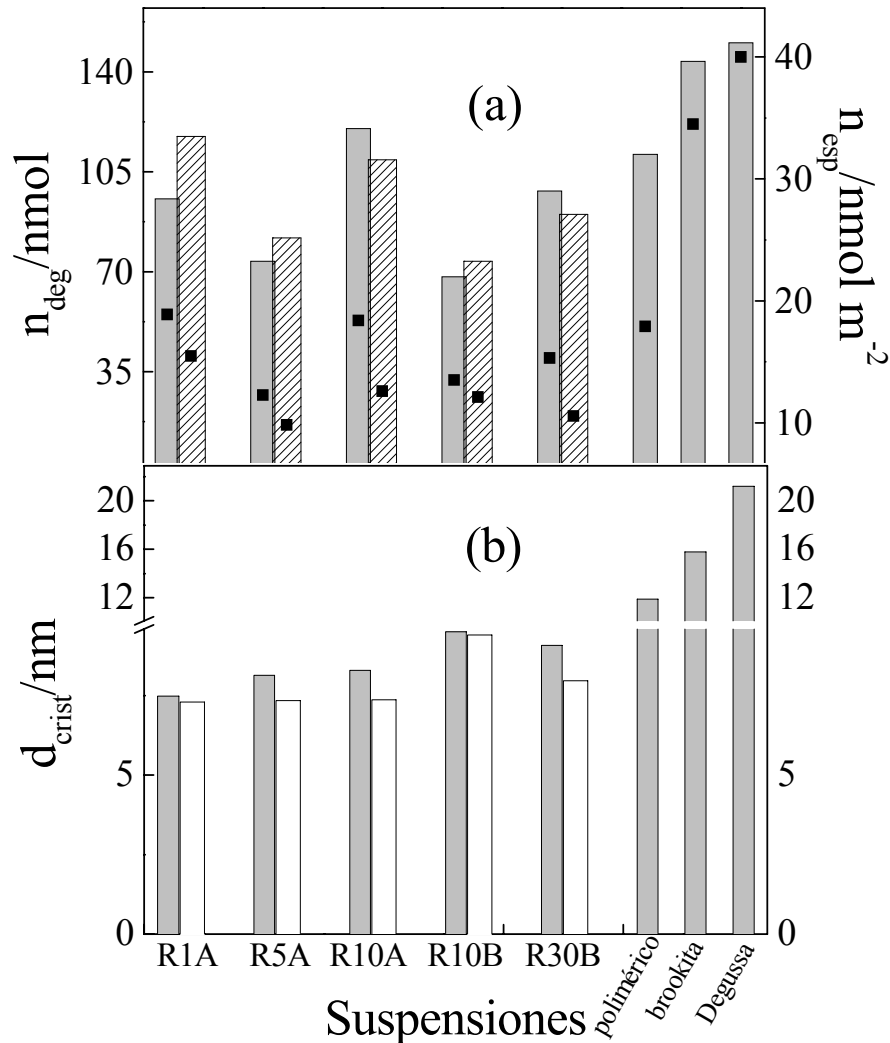


Figura 6.2 (a) n_{deg} y n_{esp} (cuadrados negros) obtenidos a partir de soles acuosos dializados (barras rayadas) y no dializados (barras rayadas) con distintas relaciones Ti:peptizante y con soles de brookita, poliméricos y una suspensión de degussa P-25.

(b) tamaños de dominio cristalino en nm obtenidos por DRX

En la figura 6.2a se muestran los resultados correspondientes a la degradación fotocatalítica de salicilato con suspensiones de TiO_2 . Las barras indican el número de moles de salicilato degradado (n_{deg}) al cabo de 40 minutos en suspensiones de membranas provenientes de soles no dializados (barras grises) y de soles dializados (barras rayadas). Los cuadrados negros dentro de cada barra corresponden al número de moles de salicilato degradado en 40 minutos normalizados por el área superficial total de membrana y que denominaremos degradación

específica (n_{esp}). Los valores de área específica de cada membrana se tomaron de las tablas 4.1 y 4.2.

A fines comparativos, en la figura 6.2b, se reproducen los tamaños de dominio cristalino de las membranas a 400°C que ya han sido discutidos en el capítulo 4.

Los valores más altos de n_{deg} corresponden a las suspensiones de Brookita y de Degussa P-25, las cuales también tienen los máximos valores de n_{esp} . El resto de las suspensiones posee valores de n_{esp} menores aunque en algunas membranas los valores de éstos son comparables a los obtenidos con Brookita y Degussa P-25.

En suspensiones de membranas provenientes de soles acuosos, se observa que a un valor fijo de $R_{\text{Ti/Peptizante}}$, n_{esp} es mayor en las membranas provenientes de soles no dializados.

6.3.2 Foelectrocatalisis

6.3.2.1 Películas tratadas a 400°C

En la figura 6.3 se muestran para cada electrodo de TiO_2 los resultados de:

- (a) $I_{\text{Ph,EE}}$ en electrolito soporte saturado con N_2 ,
- (b) n_{deg} obtenido en el experimento de degradación con ácido salicílico
- (c) Q_d obtenido en el experimento de degradación con ácido salicílico
- (d) el valor de D , tal como se obtuvo en el capítulo 5.

En estos experimentos no es posible calcular una magnitud similar a n_{esp} como en membranas debido al desconocimiento del área superficial de la película.

Se observa que en las películas provenientes de soles sintetizados con HNO_3 , n_{deg} aumenta a medida que la concentración de HNO_3 en el sol disminuye a excepción de $R_{\text{Ti/HNO}_3}=5$ donde se produce una disminución de n_{deg} . El resto de las medidas electroquímicas obtenidas (Q_d , $I_{\text{Ph,EE}}$) muestra una tendencia similar a la descrita para n_{deg} .

En películas obtenidas a partir de soles sintetizados en presencia de TEAOH se observa una disminución de Q_d a medida que la concentración de TEAOH en el sol precursor disminuye. Sin embargo los valores de n_{deg} obtenidos con estos electrodos son comparables entre sí, obteniéndose un valor levemente mayor para $R_{\text{Ti/TEAOH}}=30$.

Las películas de brookita y de soles poliméricos presentan altos valores de $I_{\text{Ph,EE}}$, Q_d y n_{deg} .

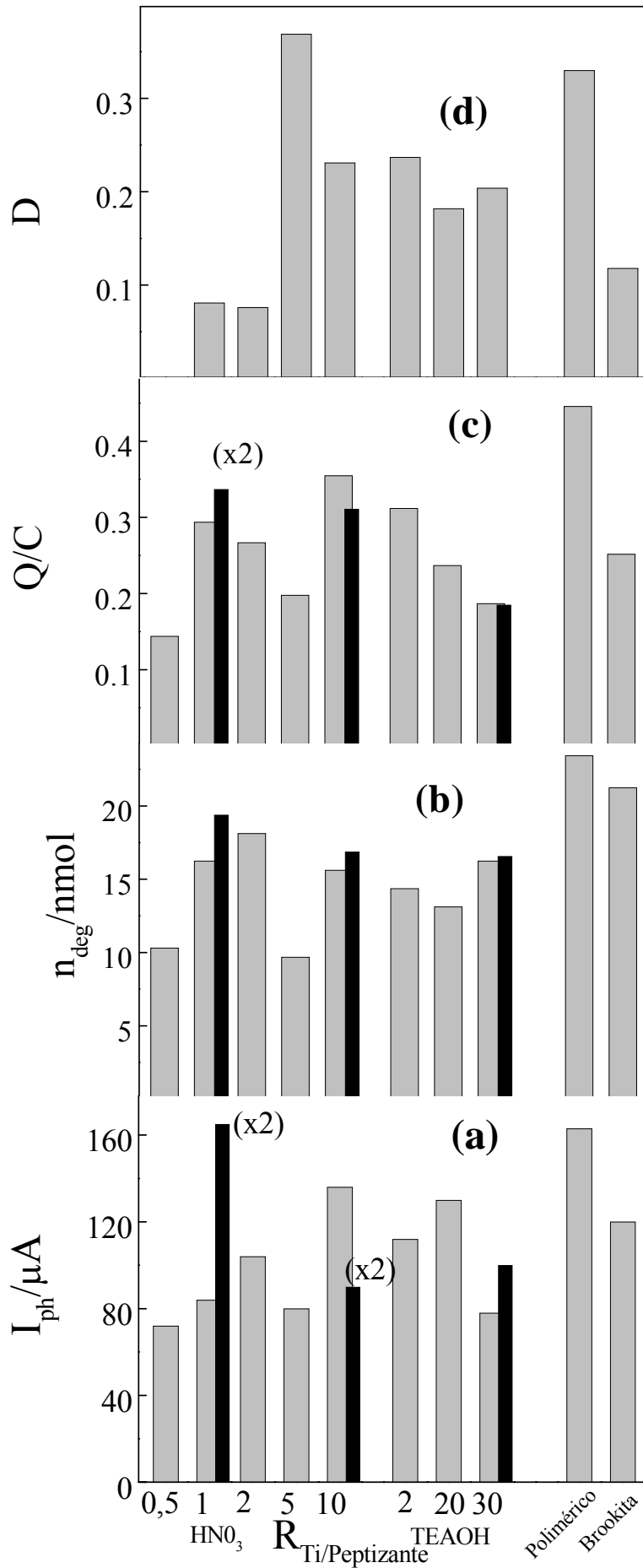


Figura 6.3

Resultados obtenidos con films (a) intensidad de fotocorriente de estado estacionario (b) número de moles de salicilato degradados(c) carga circulada durante la degradación de salicilato(d) densidad de defectos Ti(III)En barras grises se muestran los resultados obtenidos con films tratados a 400°C , en barras negras se muestran algunos resultados obtenidos con films a 550° C.

6.3.2.2 Películas tratadas a 550°C

Los resultados obtenidos en películas tratadas a 550°C se observan en la figura 6.3, representados por barras negras adyacentes a los datos medidos de T=400°C.

En estos films se observa que $I_{ph,EE}$ aumenta con respecto a 400°C. En el caso de $R_{Ti/HNO_3}=1$, Q_d y $\%deg_{SA}$ también aumentan, mientras que en el resto de los films medidos, la carga circulada disminuye y el porcentaje de degradación se mantiene en valores similares a los obtenidos a 400°C.

6.3.3.3 Películas mesoestructuradas

En la figura 6.4 se muestran los resultados obtenidos con películas mesoestructuradas tratadas a distintas temperaturas. En barras de color se representa el valor de n_{deg} y con cuadrados negros dentro de cada barra los valores de $I_{ph,EE}$, y encima de cada barra y entre paréntesis se incluye el valor de Q_d circulada en cada experimento. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, Q_d , $I_{ph,EE}$ y n_{deg} tienden a aumentar. Sin embargo, los valores de todos estos parámetros son muy bajos en comparación con los valores mostrados en la figura 6.3: n_{deg} a T=500° C resulta ser un 50 % más bajo que el valor de $R_{Ti/HNO_3}=5$.

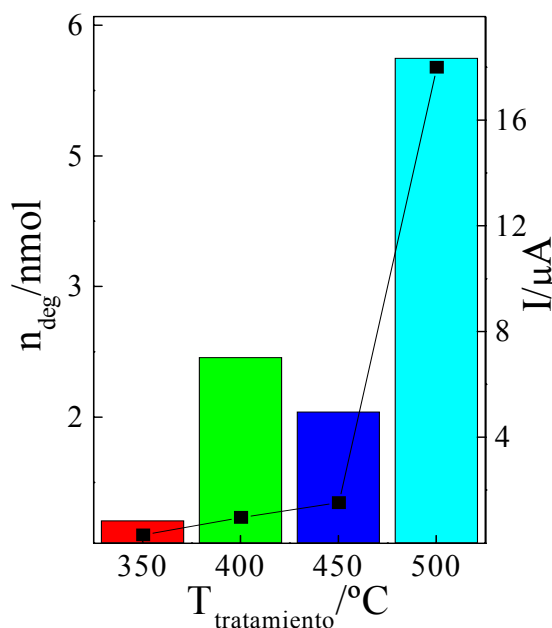


Figura 6.4: valores de n_{deg} obtenidos con películas mesoporosas tratadas a distintas temperaturas (barras). Se incluye en el gráfico la intensidad de fotocorriente obtenida con cada electrodo.

6.3.4 Comparación entre fotocatalisis y fotoelectrocatalisis

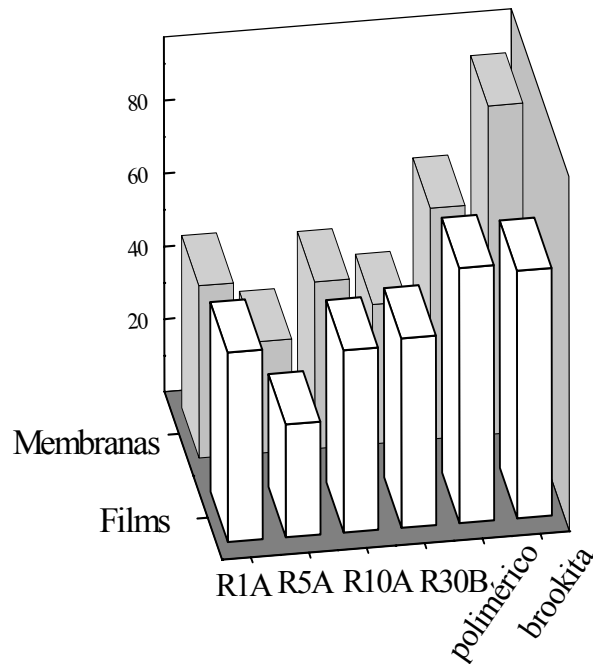


Figura 6.5. n_{esp} obtenido con membranas y n_{deg} con películas en función del sol precursor.

La comparación entre la degradación obtenida en los experimentos de suspensiones de membranas (fotocatalisis) y de films (fotoelectrocatalisis) se realizó normalizando los valores de n_{esp} para membranas y de n_{deg} para los films por la cantidad inicial de moles de salicilato en el sistema. La representación de estos valores para cada sol precursor muestra un comportamiento similar en ambos sistemas.

6.4 Discusión de Resultados

Entre los experimentos realizados con distintas películas y membranas en suspensión, los parámetros experimentales tales como la concentración inicial de fotolito, el flujo de fotones incidente y el flujo de O_2 se mantuvieron constantes, por lo tanto la respuesta obtenida del sistema depende exclusivamente de la microestructura del sólido: área superficial, cristalinidad y trampas de electrones y huecos.

6.4.1 Fotocatalisis

6.4.1.1 Efecto del Área Superficial

El efecto del área se pone de manifiesto en la comparación de los valores de n_{deg} . Las membranas preparadas a partir de los soles $R_{\text{Ti}/\text{TEAOH}}=30$ y $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=10$ ambos dializados son las

que tienen mayor área superficial (Tabla 4.1 y 4.2). Sin embargo, ninguno de estos dos casos posee el máximo valor de n_{deg} . Muy por el contrario, la degradación es mayor cuando se trabaja con membranas preparadas a partir de estos dos soles sin dializar y a partir de soles de brookita y de Degussa P-25, todas éstas con áreas superficiales menores.

Como se vio en el capítulo 4, a una determinada $R_{Ti/peptizante}$ todas las membranas dializadas tienen áreas superficiales mayores que las no dializadas y la diferencia porcentual entre ambas $(100\{[A_{SupD} - A_{SupND}]/2[A_{SupD} + A_{SupND}]\})$ se hace menor a medida que la concentración de peptizante en el sol es menor. En la figura 6.2 se observa que n_{deg} en suspensiones de membranas preparadas a partir de los soles $R_{Ti/HNO_3}=1$ y 5 y $R_{Ti/TEAOH}=10$ es mayor en las muestras dializadas y que este comportamiento se invierte en las muestras preparadas a partir soles con baja cantidad de peptizante ($R_{Ti/HNO_3}=10$ y $R_{Ti/TEAOH}=30$).

Por otra parte, las diferencias en los valores de n_{esp} evidencian claramente el efecto de otros factores en la actividad fotocatalítica. En todos los casos, para una dada $R_{Ti/peptizante}$ los valores de n_{esp} son mayores si las membranas provienen de soles que no se han dializado.

El comportamiento en fotoelectrocatalisis es similar: los valores de n_{deg} obtenidos con películas mesoestructuradas de elevada área superficial [17] son bastante menores que los obtenidos con películas de menor porosidad (figuras 6.3 y 6.4).

6.4.1.2 Efecto de la cristalinidad

Como se mencionó en la introducción hay pocos estudios sistemáticos vinculados con la cristalinidad, pero se sabe que la fase cristalina más activa es anatasa [18,19] aunque la presencia de una fracción de rutilo aumenta la actividad fotocatalítica [20]. Las referencias hacia la actividad fotocatalítica de brookita son escasas, reportándose buenos rendimientos de degradación de acetaldehído en fase gaseosa [21].

Como se planteó en la introducción de esta Tesis, los huecos fotogenerados son los primeros responsables de la actividad oxidativa (ec 1.2), por lo tanto la separación temporal y espacial del par electrón-hueco fotogenerado es una condición necesaria para fotocatalisis. Esta separación es más eficiente en un material cristalino que en uno amorfo debido a que en el primero la recombinación indirecta disminuye [22].

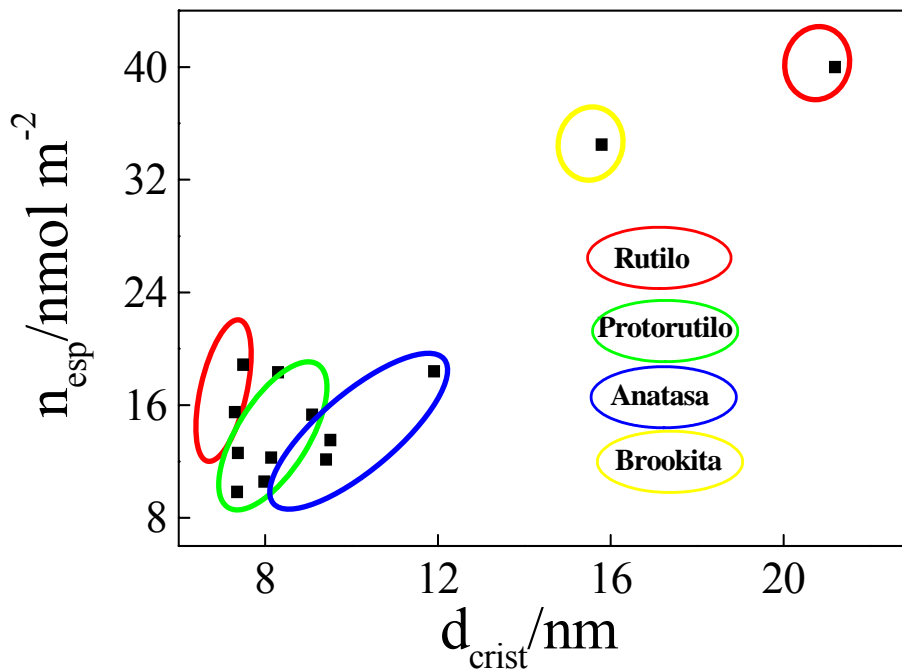


Figura 6.6. degradación específica obtenida con membranas en función del tamaño cristalino de la fase mayoritaria. Con distintos colores se agrupan las muestras según la fase cristalina determinada (ver texto)

Este planteo implica que la recombinación será menor cuanto mayor sea el tamaño de dominio cristalino.

En la figura 6.6 se verifica que hay una buena correlación entre n_{esp} y d_{crist} de la fase mayoritaria, encontrándose además que la misma mejora cuando se considera la diferencia de la fase presente. Las muestras agrupadas con el nombre “rutilo” presentan esta fase conjuntamente con la de anatasa (Figura 4.12) y son las que tienen un incremento mayor de n_{esp} con d_{crist} . Las muestras agrupadas bajo el nombre “anatasa” corresponden a las muestras que únicamente presentan esta fase aun al tratarlas a 650°C, siendo la pendiente menor que en el grupo anterior. Entre las dos tendencias (pendientes) anteriores, se encuentra un tercer grupo denominado “proto-rutilo”, el cual corresponde a membranas en las la fase rutilo no está presente a 400°C pero se detecta a éste a T=650°C (figura 4.13)

En principio, en una misma fase se puede proponer una función del tipo $n_{\text{deg}} = K \cdot d_{\text{crist}} + Y$, donde K incluye la eficiencia de la separación de carga propia de cada material e Y incluye desviaciones de la linealidad así como otras variables como densidad de trampas, fase cristalina, adsorción selectiva, etc.). Dado que Y depende básicamente de la química de superficie, esta ecuación se verifica para muestras sintetizadas con baja cantidad de peptizante [23].

En general, las conclusiones obtenidas coinciden con trabajos recientes de Palmisano et al. [3] y Othani et al. [6] en el cual se pone especial énfasis en la presencia de anatasa, rutilo y amorfo y se deja de lado diferencias en las áreas superficiales del material.

El hecho que el comportamiento observado en la figura 6.4 sea sensible a la cristalinidad del sólido, da un primer indicio que:

- a- Las condiciones de síntesis que repercuten en la microestructura del catalizador son importantes.
- b- Si bien la separación espacial del par electrón-hueco es importante, hay que evitar la recombinación para lograr que los portadores lleguen a destino (e^- Ox, h^+ Red)

Por otra parte no debe pensarse que el área superficial no tiene importancia en los procesos fotocatalíticos, ya que un planteo de esta índole converge a que la mayor actividad fotocatalítica la tendría un monocristal. Se ha postulado que a partir de cierto valor de área superficial, la dimensión fractal del catalizador es la misma [24] y por lo tanto un aumento de la primera no influye sobre la catálisis heterogénea. Es altamente probable que debido a los altos valores de área superficial obtenidos en los materiales sintetizados en esta Tesis se esté en la situación mencionada anteriormente.

A continuación, se analizan los experimentos realizados con films que permiten evaluar la influencia de estas variables que a su vez están determinadas por la síntesis.

6.4.2. Foelectrocatalisis

En la introducción, se mencionó que las variables del sólido que en fotocatalisis son:

- a) la cristalinidad, que afecta por un lado a la separación electrón – hueco y por el otro a los bordes de dominio cristalino
- b) las trampas de huecos generadas por estados de Ti(III) localizados.
- c) el área superficial

Los experimentos realizados con películas mesoporosas permiten hacer un primer análisis del efecto de la cristalinidad sobre la fotoelectrocatalisis. Los difractogramas de estas películas muestran la desaparición del pico asignado a la mesoestructura a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico y la aparición de un pico de anatasa en la muestra tratada a 500°C (figura 4.20). Las diferencias en los valores de n_{deg} , $I_{Ph,EE}$ y Q_d entre la película tratada a 500°C y las tratadas a 350, 400 y 450°C (figura 6.4) ponen en evidencia que la cristalización de anatasa tiene más efecto en la actividad fotoelectrocatalítica que la reducción del área superficial.

El análisis con el tamaño de dominio cristalino realizado en membranas es posible realizarlo con los films. Sin embargo hay que tener en cuenta que la técnica de difracción de

rayos X en películas delgadas no permite estimar con precisión el tamaño de las cristalitas [25] por lo tanto se considerará que este último es similar en films y membranas provenientes del mismo sol. Esta suposición es razonable, especialmente si tiene en cuenta la correlación entre los valores de fotodegradación en ambos sistemas (figura 6.5) y la discusión con respecto a la microestructura en el capítulo 4. Sin embargo, hay que tener presente que la transición de fase en películas soportadas se retarda en temperatura y en tiempo de tratamiento térmico con respecto a membranas autoportadas [9,26] permitiendo un mayor crecimiento de las partículas. La caracterización por DRX (Tabla 4.1) muestran que la única membrana que presenta transición una cantidad de rutilo superior al 10% es la preparada a $R_{Ti/HNO_3}=1$. En este caso puede cometerse un error por defecto en el tamaño de dominio ya que en films sólo se detecta anatasa (Figura 4.18a).

Para agregar algo más sobre este último punto, en la figura 6.7 se muestran la fotodegradación en membranas y films tratados a 550°C al igual que realizó a 400°C (Figura 6.4). Sin embargo a esta temperatura no se observa una correlación de la actividad fotocatalítica entre ambos sistemas para la mayoría de los films a diferencia de lo encontrado a 400°C . Esto se debe a que a 550°C , la fase rutilo cristaliza en las membranas de $R_{Ti/HNO_3}=1$ y 10, y en films sólo se detecta para $R_{Ti/HNO_3}=1$. En membranas y films preparados a partir de $R_{Ti/TEAOH}=10$ y 30 no hay cristalización de rutilo a 550°C y la degradación producida en membranas y films es similar.

En la figura 6.7 se observa la baja actividad catalítica de la membrana en la cual la fase mayoritaria es rutilo ($R_{Ti/HNO_3}=1$)

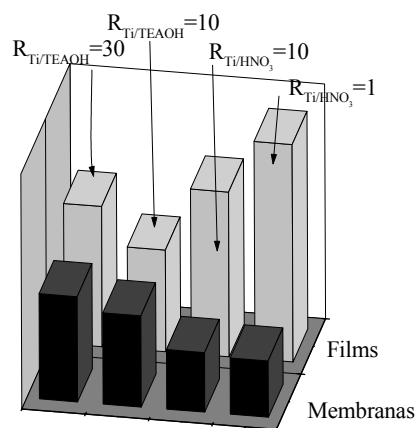


Figura 6.7. Comparación de la actividad fotocatalítica de films y membranas de TiO_2 preparados con diferentes $R_{Ti/Peptizante}$ y tratadas a 550°C

El otro parámetro que puede tener algún efecto sobre la actividad fotoelectroquímica corresponde a las trampas superficiales de huecos, representada por D para cada film en la figura 6.4d.

Esto reduce a dos variables del sólido que se toman en cuenta para analizar la respuesta fotoelectroquímica del sistema.

En la figura 6.8 se muestran los valores de $I_{ph,EE}$ en función del tamaño de dominio cristalino y de D . La tendencia indica que $I_{ph,EE}$ aumenta con D y con el tamaño de dominio cristalino. Este comportamiento se explica de la siguiente manera: un aumento del número de defectos atrapadores de huecos produce un valor de $I_{ph,EE}$ mayor ya que menos huecos están disponibles para recombinarse con los electrones fotogenerados. El aumento de $I_{ph,EE}$ con el tamaño de dominio cristalino se debe al aumento de la relación entre electrones fotogenerados y sitios de recombinación de electrones (bordes de la cristalita).

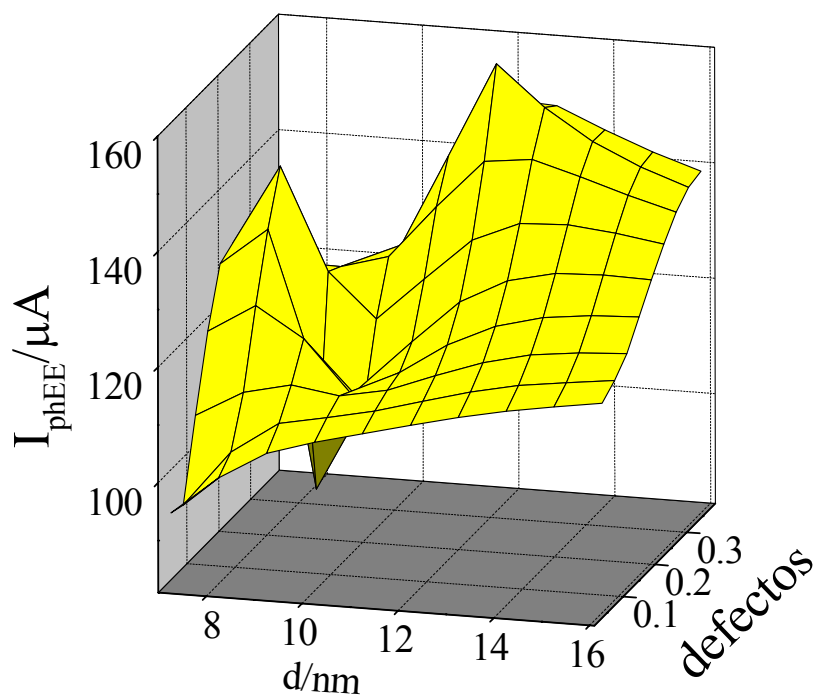


Figura 6.8 Representación (3D) de $I_{ph,EE}$ en función de la cantidad de defectos y del tamaño de dominio cristalino

Cuando el tamaño de dominio cristalino es pequeño se observa un máximo en el valor de $I_{ph,EE}$ en función de D . Una posible explicación surge de considerar que los huecos atrapados en sitios Ti (III) generan una vía alternativa de recombinación entre electrones y huecos debido a la poca separación espacial y energética entre ambos, provocando que menos electrones lleguen al contacto trasero. La combinación de este comportamiento con el descrito anteriormente es lo que produce el máximo de $I_{ph,EE}$ en la región de d_{crist} bajo.

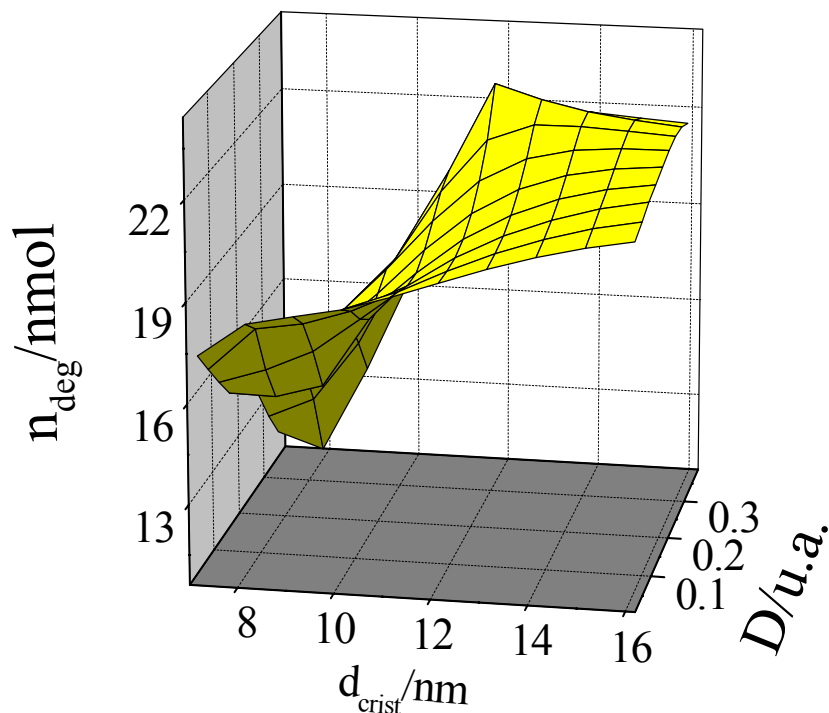


Figura 6.9 Representación en 3d de n_{deg} en función de la cantidad de defectos y del tamaño de dominio cristalino

En la figura 6.9 se representó n_{deg} para cada film en función del tamaño de dominio cristalino y de D obteniéndose que el aumento de este último produce valores mayores de n_{deg} . Por otra parte, contrariamente a lo que ocurre con $I_{\text{ph,EE}}$, el aumento en el valor de D produce una disminución del porcentaje de degradación, poniendo en evidencia la competencia del fotolito agregado a la solución y de los estados de Ti(III) superficiales por los huecos fotogenerados. Este último resultado es muy importante (por lo menos a los fines de esta Tesis) ya que por primera vez se vincula el efecto de los sitios Ti(III) superficiales con la fotoelectrodegradación en films de TiO_2 .

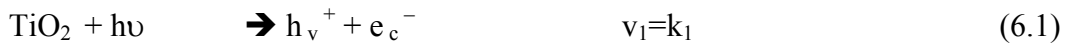
En general, estos resultados indican que hay un vínculo de la respuesta fotocatalítica del sistema con la cantidad de defectos y con la cristalinidad. Estas dos variables del sólido están fijadas de antemano por la síntesis que se lleva a cabo y no es posible aun variarlas independientemente una de otra. Esta condición de contorno impide realizar un análisis de correlación de variables.

La descripción del sistema puede realizarse a partir de una función dependiente de las variables determinadas en el sólido. El planteo se basa en analizar la respuesta del sistema mediante un modelo cinético que involucra las reacciones del lado del sólido ya que en las

condiciones experimentales planteadas se supone que las reacciones del lado de la solución son independientes del sólido utilizado.

La descripción del modelo es simple: se considera que los cristales de TiO_2 tienen simetría esférica y que por lo tanto la relación entre la cantidad de pares e-h fotogenerados y los sitios de recombinación es proporcional al tamaño de dominio cristalino. Se considera que el primer suceso puede ocurrir en todo volumen de la cristalita mientras que la recombinación sólo ocurre en los bordes del cristal, es decir en la superficie de la misma [27]. La densidad de centros de recombinación de electrones se denomina γ^+ y la densidad de sitios de recombinación de huecos se denomina γ^- . Considerando además que la cantidad de cristalitas que hay en cada material es similar, se puede plantear que $(\gamma^+) + (\gamma^-) = \frac{\alpha}{r}$ donde r corresponde al tamaño de dominio y en α se incluyen las constantes de proporcionalidad

Los pasos de reacción se detallan a continuación



La recombinación de huecos en el seno del material (ec 6.4) y la recombinación de electrones en trampas superficiales (ec 6.6) son ambas despreciables ya que el potencial dirige los electrones hacia el contacto trasero y a los huecos hacia la superficie [28]. Por otra parte, para cada película de TiO_2 la densidad de Ti(III)_s es función del potencial aplicado de forma que

$$\frac{\partial[\text{Ti(III)}_s]}{\partial t} = 0 \quad \text{y} \quad [\text{Ti(III)}_s] = F(U)$$

$$\text{a } U=0,6\text{V}, [\text{Ti(III)}_s]=k_4D$$

Considerando que

$$\frac{\partial(h^+)}{\partial t} = \frac{\partial(e^-)}{\partial t}$$

La fotocorriente puede escribirse como:

$$\frac{I_{\text{phEE}}}{FA} = v_2 + v_3 - v_5 \quad (6.7)$$

Explícitamente:

$$\frac{I_{\text{phEE}}}{FA} = k_2(h_\nu)(\text{OH}) + k_3(h_\nu)[\text{Ti(III)}_s] - k_5(e_c)(\gamma^+) \quad (6.8)$$

La expresión 6.8 relaciona la intensidad de fotocorriente de estado estacionario con la reacción de transferencia de huecos hacia la superficie, la cantidad de defectos y la inversa del tamaño de dominio. Suponiendo que la reacción de transferencia se mantiene constante entre los distintos electrodos, la ecuación reproduce acertadamente la tendencia observada en la figura 6.8.

Para que esta ecuación tenga validez, la cantidad de electrones transferidos durante el experimento no debe exceder a la cantidad de sitios de recombinación de electrones. Un cálculo estimativo puede realizarse considerando el área geométrica del electrodo de TiO_2 ($3,14 \text{ cm}^2$), la porosidad del film (30%) y el tamaño de dominio cristalino del sólido (10 nm), lo cual predice un número de 2.76×10^{20} bordes intergrano. La cantidad de electrones circulada (los que llegan al circuito externo) durante el tiempo del experimento (90 segundos) es del orden de 10^{16} y la cantidad de pares electrón generados por iluminación está en el orden de 10^{18} .

En los experimentos de degradación es posible vincular la ecuación 6.8 con la velocidad de reacción y con la carga circulada de la siguiente forma:

La ley de velocidad para la desaparición de reactivo es:

$$-\frac{\partial[\text{R}]}{\partial t} = Kk_2(h_\nu)(\text{R}) \quad (6.9)$$

reemplazando en la ecuación anterior:

$$\frac{I_{\text{phEE}}}{FA} = \frac{\partial[\text{R}]}{\partial t} + k_3(h_\nu)[\text{Ti(III)}_s] - k_5(e_c)(\gamma^+) \quad (6.10)$$

Reordenando, e integrando ambos miembros de la igualdad se obtiene:

$$\frac{Q_d}{FA} + \int k_3(h_\nu)[\text{Ti(III)}_s] - \int k_5(e_c)(\gamma^+) = n_{\text{deg}} \quad (6.11)$$

Si se considera que en el tiempo del experimento no hay variación de los sitios Ti(III) y la cantidad de sitios γ^+ no se agota, se puede describir la ecuación 6.11 como:

$$\frac{Q_d}{FA} - n_{\text{deg}} = A + B[Ti(III)_s] - C(\gamma^+) \quad (6.12)$$

El resultado obtenido relaciona a la diferencia entre la cantidad de carga circulada y número de moles degradado con los valores de γ^+ y D . Esta expresión indica que los moles de electrones circulados son siempre mayores que la cantidad de moles degradados, debido a la recombinación de los primeros.

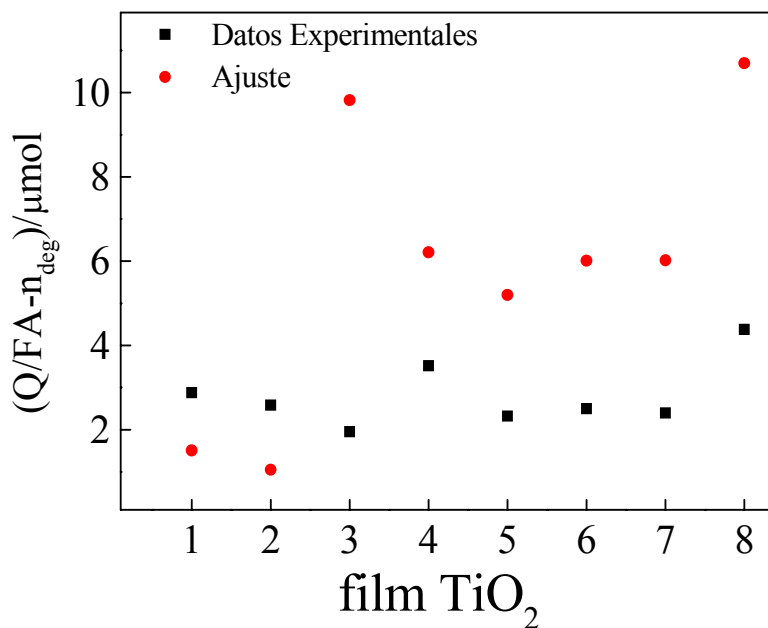


Figura 6.10. Ajuste de la ecuación 6.12 con los datos de D y de d_{crist} para cada film

A fines de verificar el modelo planteado se representó la ecuación 6.12 ajustándose las constantes A , B y C para cada electrodo de TiO₂ utilizado. En la figura 6.10 se muestran los valores experimentales de $(Q_d - n_{\text{deg}})$ y el resultado del ajuste para cada electrodo, según la ecuación 6.12. La tendencia general del ajuste reproduce los datos experimentales, sin embargo se observa que en los films 1 y 2 el ajuste es menor que el valor experimental mientras que en el resto el ajuste es por exceso.

En forma análoga a lo discutido en membranas, es posible justificar este comportamiento de acuerdo a las diferencias en la fase cristalina de los films: el film 8 corresponde al film de brookita y es uno de los que más se aleja del ajuste. El resto de los films presenta la fase anatasa, sin embargo los valores del ajuste en los films 1 y 2 están por debajo de los datos experimentales. Estos dos films se sintetizan a partir de soles en los que se detecta rutilo mediante DRX en membranas preparadas en idénticas condiciones.

El film 3 corresponde a la muestra preparada a partir del sol $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=5$. Curiosamente la actividad fotocatalítica de las membranas obtenidas a partir de este sol también exhiben un comportamiento fotocatalítico anómalo y con la misma tendencia que los films (figura 6.2). Incluso este comportamiento anómalo se nota en las membranas preparadas a partir del sol dializado. Esto puede deberse a dos efectos contrapuestos: a medida que la cantidad de ácido en el sol aumenta se favorece la presencia de rutilo, pero por otra parte el tamaño de dominio cristalino disminuye.

Por otra parte, es posible que en el tiempo que dura el experimento haya fotocorrosión de los electrodos, aumentando la carga circulada.

Los resultados obtenidos con películas tratadas a 550°C sirven para confirmar la importancia de la fase presente. En el film preparado a partir de $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$, el aumento en n_{deg} se debe a una mayor cristalinidad y a la presencia de rutilo en el film. Mientras que el incremento notable de $I_{\text{ph,EE}}$ y Q_d es debido a la aparición de reacciones de descomposición de H_2O , favorecidas en la fase rutilo.

6.5 Conclusiones

En este capítulo se estableció un vínculo entre estructura y reactividad de películas de TiO_2 . Para el tipo de películas utilizadas se encontró que la actividad fotoelectrocatalítica depende de la cantidad de defectos atrapadores de huecos Ti(III) y de la cristalinidad del material. El área superficial no tiene un efecto importante de acuerdo a lo concluido en los experimentos con membranas.

El modelo planteado para fotoelectrocatalisis ajustó los datos en forma aceptable para las medidas electroquímicas (intensidad de fotocorriente y moles degradados). El modelo no contempla diferencias entre las distintas fases de TiO_2 a lo cual deben atribuirse las desviaciones observadas en películas y la diferentes pendientes en membranas, aunque se verificó tanto en films como en membranas que la presencia de una baja cantidad de rutilo mejora la actividad fotocatalítica (film $R_{\text{Ti}/\text{HNO}_3}=1$ -550°C y Figura 6.6). Cualitativamente puede mencionarse que las diferencias en la figura 6.10 pueden englobarse en el término A de la ecuación 6.12, sin embargo la cuantificación escapa a los experimentos realizados en esta Tesis.

La comparación entre los experimentos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis sirvió para establecer una relación entre películas y membranas, encontrándose que la tendencia en ambos sistemas es idéntica siempre que no haya transiciones de fase en el material.

Por otra parte se determinó por primera vez la actividad fotoelectroquímica de películas de TiO_2 mesoestructuradas obteniéndose valores muy bajos pese a la elevada área superficial. Estos mismos experimentos confirman que el área superficial no influye sobremanera en la actividad fotoelectrocatalítica.

También se midió la actividad catalítica de brookita, obteniéndose en estas últimas un alto porcentaje de degradación tanto en membranas como en películas. Estos resultados abren un campo nuevo en fotocatalisis con TiO_2 ya que hasta el momento los resultados reportados indicaban a anatasa como la fase más fotoactiva.

6.6 Apéndice

En la figura 6.11 se muestra el diagrama de difracción obtenido para Degussa P-25. El valor de área superficial obtenido con este sólido es de $55\text{m}^2\text{g}^{-1}$

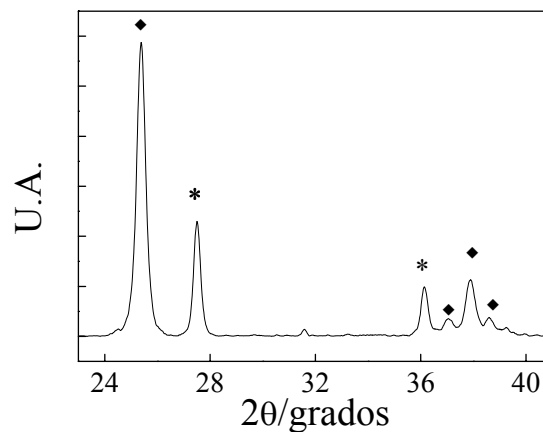


Figura 6.11 Difractograma de una muestra de Degussa P-25 ♦=Anatasa, * =Rutilo

6.7 Bibliografía

- 1 Xu, N.; Shi, Z.; Fan, Y.; Dong, J.; Shi, J.; Hu, M. ;Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 373
- 2 Addamo, M. et al J. Phys Chem. B 2004, 108 , 333
- 3 Sclafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M., J. Phys. Chem. 1990, 94, 829
- 4 Tanaka, K.; Hisanaga, T.; Rivera, A.; en Photocatalytic purification and treatment of water and air, Ollis, D.; Al-Ekabi, H. (editores), 1993 Elsevier Science Publishers B.V.
- 5 Zaban, A.; Aruna, S.; Tirosh, S.; Gregg, B.; Mastai, Y.; J. Phys. Chem. B 2000, 104, 4130
- 6 Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, s.; J. Phys. Chem. B 1997, 101, 3746
- 7 Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J.T.; J. Phys. Chem. 1994, 98, 11733
- 8 Boujday, S.; Wunsch, S.; Portes, P.; Bocquet, J.P., Colbeau-Justin, C.; Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83, 421–433
- 9 Aguado, M.; Anderson, M.; Hill, C. Journal of Molecular Catalysis, 1994, 89, 165
- 10 Sun, B.; Smirniotis, P. Cat. Today 2003, 88, 49
- 11 Du, Y.; Rabani, J.; J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 11970
- 12 Riegel, G.; Bolton, J.; J. Phys. Chem. 1995, 99, 4215
- 13 Gracia, F.; Holgado, J.; González-Elipe, A.; Langmuir 2004, 20, 1688
- 14 Liqiang, J.; Xiaojun, S.; Weimin, C.; Zili, X.; Yaoguo, D.; Honggang, F. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2003, 64, 615
- 15 Kim, D.; Anderson, M.; Zeltner, W.; J. Environ. Eng., 1995 , 121 , 590
- 16 Oliva, F.; Avalle, L; Santos, E.; Cámara, O.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem 2002, 146, 175
- 17 Soler Illia, G.J.A.A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J.; Chem. Rev. 2002, 102, 4093
- 18 Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D.; Chem. Rev. 1995, 95, 69
- 19 Karakitsou, K.; Verykios, X.; J. Phys. Chem. 1993, 97, 1184
- 20 Hurum, D.; Agrios, A.; Gray, K.; Rajh, T.; Thurnauer, M.; J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4545
- 21 Li, J.; Tang, Ch.; Haneda, H.; Ishigaki, T. J. Am. Ceram. Soc. (Comm.) 2004, 1359
- 22 Semiconductor Electrodes, Editado por H. O. Flinkea, Elsevier 1988
- 23 Para $R_{Ti/HNO_3}=10$ y $R_{Ti/TEAOH}=30$ la relación entre tamaño de dominio cristalino de membranas provenientes de soles no dializados y dializados es idéntica (1,14 en medio ácido y 1,13 en medio básico). Asimismo, la relación de n_{esp} de membranas sintetizadas a partir de los soles no dializados y dializados también coincide (1,45 en ambos medios).
- 24 Creus, A., Carro, P., Gonzalez, S., Salvarezza, R.C., Arvia, A.J. J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 1064
- 25 Jenkins; R.; Snyder, R.L.; Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons, 1996
- 26 Nam, H.; Amemiya, T.; Murabayashi, M.; Itoh, K.; J. Phys. Chem. 2004 , 108 , 8254

27 Alcober, C. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2000

28 Colbeau-Justin, C.; Kunst, M.; Huguenin, D.; J. Mat. Sci., 2003, 38, 2429

Conclusiones

En este trabajo de Tesis se estableció una correlación entre la cristalinidad y la cantidad de defectos Ti(III) con la actividad fotoelectrocatalítica.

A esta conclusión pudo arribarse a partir de la base de:

a- un diseño racional de síntesis que permitió obtener sólidos comparables de microestructura con variable.

b- el diseño de una técnica sensible a la cantidad de defectos Ti(III) cercanos a la superficie

c- la determinación de cinéticas en mezclas complejas de fotolitos.

La síntesis por vía sol-gel desarrollada, basada en la modificación de la superficie de las partículas en el sol precursor, permitió sintonizar la microestructura cristalina del sólido. Es importante remarcar que se obtuvieron soles estables de TiO₂ en diferentes medios lo cual posibilita realizar recubrimientos sobre diversas superficies y obtener la estructura cristalina deseada a través de un tratamiento térmico posterior.

Si bien se detallaron exhaustivamente y se explicaron satisfactoriamente los procesos que conducen a diferencias en el empaquetamiento, en el tamaño de dominio y en la fase cristalina de membranas y películas, no se ahondó en la posibilidad de dirigir desde la síntesis la cantidad de defectos de Ti(III) en el material final. Esto último puede ser objeto de investigación de estudios posteriores debido a la importancia en la actividad fotoelectrocatalítica.

Por otra parte el uso de películas delgadas soportadas sobre sustratos transparentes generó desafíos experimentales, sin embargo los resultados alcanzados son un aporte fundamental no sólo en el campo de la fotoelectrocatalisis sino también en el campo de los dispositivos tales como celdas solares, sensores, superficies autolimpiantes, etc. debido a alta transmitancia en una vasta región del espectro visible de las películas utilizadas.

Los experimentos de degradación realizados con soluciones de mezclas de fotolitos sirvieron para ratificar la importancia de la fotoelectroquímica como una poderosa herramienta para la investigación de cinéticas de fotodegradación en solución, pudiéndose modelar un sistema mixto con uno de los fotolitos adsorbido sobre el electrodo. El caso más complejo (los dos fotolitos adsorbidos) no se pudo racionalizar poniendo en evidencia la importancia del rol del sólido en el proceso de degradación.

Un análisis de la superficie de los electrodos antes y después de ser irradiados permitiría profundizar en los mecanismos de degradación y en la identificación de especies oxidadas adsorbidas sobre la superficie.

Por otra parte, la técnica de SNIFFTIR permitió vincular la adsorción de carboxilatos sobre la superficie del electrodo de TiO_2 con el potencial aplicado proporcionando una base para la técnica de determinación de defectos en películas por absorbancia UV-Visible. Esta última permitió sensar los defectos a través de la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ de Ti(III) la cual aumenta su intensidad por la distorsión octaédrica producida por la adsorción de carboxilatos.

Por último, la correlación entre fotocatalisis y fotoelectrocatalisis confirma que la estructura del sólido tiene un papel fundamental en ambos procesos y que la microestructura de membranas y films de TiO_2 sintetizados a partir del mismo sol y con idéntico tratamiento térmico son similares. Es necesario recordar que esto último es válido cuando no hay un cambio de fase en el calentamiento de alguno de los dos sistemas.

El modelo propuesto para vincular la estructura con la actividad catalítica explica la dependencia con la cristalinidad y la cantidad de defectos en películas de TiO_2 . Sin embargo no fue posible ahondar en las diferencias de actividad de las fases cristalinas más allá de una interpretación cualitativa.