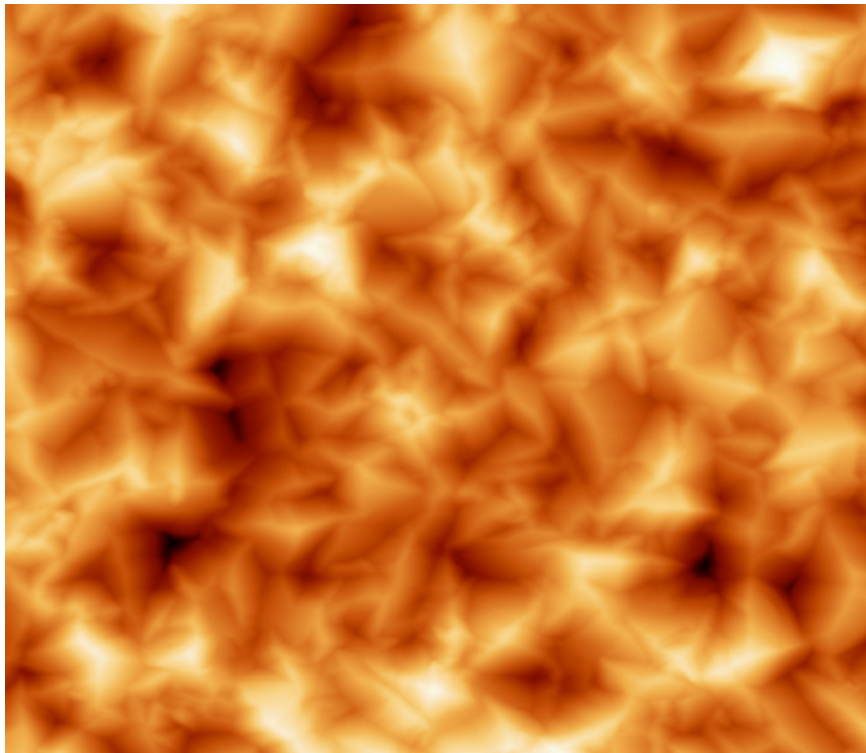




TESIS DOCTORAL DEL PROGRAMA DE CIÈNCIA DELS
MATERIALS

**“CAPES PRIMES FOTODEGRADATIVES DE TiO₂ ANATASA
SENSIBLES A LA LLUM VISIBLE: APLICACIONS
MEDIAMBIENTALS”**



Isaac Justicia Antó

Dirigida per

Albert Figueras

Walter Gaete

El Doctor Albert Figueras Dagà, científic titular de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), i el doctor Walter Gaete, professor titular del departament de Química Inorgànica,

CERTIFIQUEN:

Que el present treball titulat: "CAPES PRIMES FOTODEGRADATIVES DE TiO₂ ANATASA SENSIBLES A LA LLUM VISIBLE: APLICACIONS MEDIOAMBIENTALS" ha estat realitzat a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) per Isaac Justicia i Antó i queda recollit en aquesta memòria.



Albert Figueras Dagà



Walter Gaete

Barcelona, Abril del 2004

A la meva família

Aquesta és una pàgina que agrada poder escriure ja que significa que la tesis toca a la seva fi. Quan et poses davant de la pantalla i fas una mirada endarrera, veus que hi ha molta gent a la que per un motiu o altre se li han d'agrair moltes coses perquè han ajudat molt en aquest treball. És molt complicat, però, recordar en dos fulls a tots aquells que en 4 anys m'han ajudat a sortir endavant. Per tant demano disculpes si m'he oblidat a algú.

Primer de tot vull agrair al Dr. Albert Figueras, director d'aquest treball, l'ajut que m'ha dispensat i l'oportunitat de fer aquesta tesis.

D'una manera molt especial vull donar el meu agraïment als companys de despatx, que més que companys han estat una petita família. Falten paraules per agrair a la Dra. Gemma Garcia tot l'ajut que m'ha dispensat. En Santi, que m'ha fet posar seny en moltes ocasions. En José Angel, la Cecilia i la Mònica que en aquesta ultima època m'han hagut de suportar. Als que ja no hi són, la mama Sílvia i en Jaume, que encara que no hi siguin ara, saben perfectament que els hi dec molt i no els oblidó. A l'Eva, l'Alejandra, en Jesus, en Julio, la Concha i en Marcos per els bons moments que hem passat. A la Montse que ja és una més del grup. Als nous francesos també.

Als companys de la tercera planta, que hi són o que ja han marxat: Belén, Gerard, Lluïsa, David, Montse, Jordi, Xavi, Nuria, Roberto, Corina (que sinó es queixa) també a la resta de personal de la tercera planta, en especial a la Dra. Casañ, A la resta de becaris i companys del ICMAB.

També vull agrair a tot el personal que compona l'ICMAB, doctor, professors, administració, serveis,....

Mai hauria pensat que estaria en un lloc fora de Catalunya tant bé com a casa. Això és el que m'ha passat en les estades a Padova. El professor G.A. Battiston (en Vanni) que és molt més que un amic o un simple jefe, la Dra. Rosalba Gerbasi, l'"amigo" Dr. Agustín Rodríguez, en "pilone pinolo" Tommy (ti espeto a Baaaaaaaaacelloonaaaaaaaa), el mexicà Davide, en Matteo. En general a tot el personal del ICIS/CNR que s'han portat amb mi d'una manera genial.

Al personal del CNA a Sevilla, als quals, i molt especialment al Dr. Francisco Ager, els hi he donat la pallissa en aquests últims moments per acabar la tesis. A Asun que encara estan a França també m'ha hagut de suportar.

Què puc dir del personal del Laboratori d'Ecotecnologies del CID? Senzillament han estat genials. El Dr. Esteban Abad, que ja abans de treballar amb les dioxines ja em donava empenta, per cert ja trucarem al Lobatón, en Dr. Caixach, la Maria Guerra per tot l'ajut. El Professor Ribera per obrir-me les portes al seu centre. En Jordi, en Miquel Àngel, la Manoli,... per l'ajut en tot moment i per les estones passades.

Vull agrair l'ajut que es va dispensar en les mesures de AFM del Dr. Luis Vázquez, del ICMM, així com la seva paciència.

Des d'aquí també vull agrair l'ajut que m'han dispensat a Eslovàquia en les mesures de fotoconductivitat per part del Professor Novak. També vull agrair l'ajut dispensat pel Professor Dorignac en les mesures de HREM.

Encara que les mesures de producció d'hidrogen no van sortir endavant, voldria agrair molt especialment l'empenta i la col·laboració que hem tingut des del ICP-CSIC per part del DR. Rufino Navarro i del Professor José Luis Garcia Fierro.

Com no, a tots els amics que han estat sempre darrera meu, ajudant-me i recolzant-me en tot moment, en Ricard, la Montse, l'Anna, en Martí, la Zazu (encara que siguis del ICMAB, ets amiga, no?), l'Estefania, en Michael, la "seva" Montse, en QK i la Silvia, la Yoli, l'Albert (el suec), en Xavi.

Deixo pel final a la família, perquè realment sense ells si que res d'aquest treball no hagués tingut sentit. Als meus pares que sense entendre exactament que feia sempre han estat al meu costat ajudant-me i en general a tota la família que m'han recolzat molt. I al meu avi, que m'hagués agradat molt que veiés això.

Si m'he descuidat algú ho sento molt, no ha sigut de cap manera expressament. Gràcies a tots.

INDEX

Prefaci	1
Capítol 1. Introducció	3
1.1. Fotocatàlisi heterogènia	5
1.1.1 Augment de l'eficiència dels catalitzadors	9
1.1.1.1. Aplicació de potencials elèctrics	9
1.1.1.2. Dopatge de materials	11
Dopatge catiónics	13
Dopatge aniònics	15
1.1.1.3. Ús de sistemes acoplats	15
1.2. Materials fotocatalítics: diòxid de titani	16
Producció de l'òxid de titani	20
1.3. Aplicacions	22
1.3.1. Descomposició de matèria orgànica	22
1.3.2. Tractaments esterilitzants i antitumorals	24
1.3.3. Obtenció d'hidrògen a partir de l'aigua	25
Referències	27
Capítol 2. Estudis teòrics	32
2.1. Estudis teòrics	32
2.1.1. Teoria del programa SIESTA	32
2.1.2. Estudi de la modificació dels estats electrònics	34
2.1.3. Validació experimental dels càlculs	36
Absorció òptica	37
Fotoconductivitat	38
Referències	40
Capítol 3. Tècniques experimentals usades	41
3.1. Descripció de la tècnica MOCVD	41
3.1.1. Precursors	46
3.1.2. Tipus de CVD	48
3.2. Microscòpia de forces atòmiques	49
3.2.1. Descripció de la tècnica afm per a l'obtenció de la topografia superficial	49
3.2.2. Estudi dels mecanismes de creixement	51
3.2.2.1 Teoria de l'escalat dinàmic	52
3.2.2.2. Estabilitat morfològica	54
3.2.2.3. Densitat espectral de potència (PSD)	55
3.3. Tècnica Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)	58

3.3.1. Descripció de la tècnica	58
3.3.2. Software de simulació	62
3.4. Mesures de fotodegradació	63
3.4.1. Sistema d'il·luminació	64
2.4.2. Reactius	66
3.5. Mesures de concentració	67
Referències	71
Capítol 4 Preparació capes primes de TiO₂	73
4.1. Optimització dels paràmetres experimentals	73
4.1.1. Descripció del reactor	73
4.1.2. Influència dels paràmetres experimentals	75
Flux	76
4.2. Mesures de l'estequiometria mitjançant RBS	78
4.3. Influència del gruix de la mostra	80
Determinació del model de creixement	82
4.4. Preparació de mostres en un reactor d'escalat industrial	87
Referències	91
Capítol 5. Propietats fotocatalítiques	93
5.1 Optimització de la velocitat de fotodegradació	93
5.1.1. Efecte del gruix en la velocitat de fotodegradació	93
5.1.2. Efecte de l'estat de superfície	97
5.2. Efectes del substrat sobre la velocitat de fotodegradació	99
5.2.1. Efectes sobre la velocitat de fotodegradació sota radiació ultraviolada-visible	100
5.2.2 Efectes en la velocitat de fotodegradació sota radiació visible	101
5.3. Efecte del nitrogen en la velocitat de fotodegradació	103
Referències	105
Capítol 6. Diferents aplicacions industrials	106
6.1. Fotodegradació de nonilfenols	106

6.1.1. Introducció als nonilfenols	106
6.1.2. Fotodegradació dels nonilfenols	109
6.2. Fotodegradació de dioxines	114
6.2.1. Introducció a les dioxines	114
6.2.2. Anàlisi mitjançant HRGC/HRMS aplicat a la determinació de dioxinas	117
6.2.3. Procés de fotodegradació de dioxinas	118
Referències	124
Conclusions	127
Apèndix 1 Mesures per UV-VIS del gruix dipositat i de les constants Òptiques	131
Referències	141

PREFACI

Actualment, les indústries han iniciat l'aplicació de la fotocàlisi heterogènia, dins dels seus processos, utilitzant catalitzadors en forma de pols. Aquests només són actius a la llum ultraviolada. Un dels inconvenients de la utilització d'aquests material en forma de pols és l'alt cost que representa la seva recuperació després del procés catalític. L'altre, evidentment, és que l'energia ultraviolada representa només un 8% de l'energia total que arriba a la Terra procedent del Sol. Les aplicacions industrials d'aquesta tècnica semblen, doncs, estar bastant limitades en el cas que es vulgui utilitzar aquesta font d'energia renovable i econòmica.

L'objectiu principal d'aquesta tesi ha estat l'obtenció d'un material fotodegradador sensible a la llum visible preparat en forma de capa prima per evitar el procés de recuperació. Per complir aquest objectiu general, s'han hagut d'assolir objectius parcials com son:

- **la selecció del catalitzador òptim.** Els estudis de la literatura presentats al capítol 1 han definit l'òxid de titani d'estructura anatasa com el material més adient.

- **Inducció de l'activitat sota llum visible.** Els càlculs teòrics que es descriuen en el capítol 2 confirmaran la nostra hipòtesis: una concentració controlada de vacants d'oxigen a l'estructura cristal·lina de l'òxid de titani genera una minibanda electrònica que permetrà promocionar electrons cap a la banda de conducció tot i fent servir energies molt més petites que la del gap electrònic (rang visible).

- **Selecció de les tècniques mes adients per la preparació i caracterització del catalitzador.** La tècnica MOCVD (deposició química en fase vapor a partir de precursor organometàl·lics) descrita en el capítol 3 va ser l'escollida per dipositar les pel·lícules d'òxid de titani. Les tècniques emprades en la caracterització estructural i morfològica també es descriuen en aquest apartat.

- **Preparació de capes primes de TiO₂.** En el capítol 4 es descriu l'estudi de la influència dels paràmetres experimentals de dipòsit sobre les característiques de les capes: estructura, microestructura, gruix, rugositat, mecanisme de creixement, estequiometria, etc.

- **Obtenció d'un catalitzador actiu a la llum visible.** En el capítol 5 es mostren les propietats fotocatalitzadores de les capes preparades, donant especial rellevància a la sensibilitat a la llum visible.

- **Degradació de substàncies tòxiques:** en el capítol 6 s'estudiaran casos pràctics de fotodegradació catalitzada per les capes primes descrites en l'apartat anterior.

Com es descriu en el capítol 7 de conclusions, aquesta tesi representa una aproximació novedosa al problema de la preparació de materials fotocatalítics activats per llum visible. La validació final dels nostres resultats s'ha produït mitjançant l'estudi de la fotodegradació utilitzant només radiació compresa dins el rang visible de dos compostos químics extremadament nocius pel mediambient i l'home com són el nonilfenol i les dioxines.

CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ

Conceptes com l'ecologia, la sostenibilitat són cada dia més importants per a la societat actual. Així ho demostren convenis com el de Kyoto¹, on es demana als països més industrialitzats una reducció de la producció de CO₂. Aquest gas prové principalment de la combustió de materials orgànics que contenen carboni, com són el petroli i el propi carbó, i és un dels màxims responsables de l'efecte hivernacle. Espanya actualment excedeix en un 33% la quota que li pertoca d'alliberament de CO₂ a l'atmosfera fins al 2008, per aquest motiu l'UE imposarà sancions per l'incompliment de l'acord.²

Existeixen altres casos, com per exemple ha estat el moviment social originat per l'enfonsament del petrolier Prestige. Una altre exemple i més proper a Catalunya, ha estat la implementació de les Agendes 21 locals que estableixen un pla de treball pel creixement de regions urbanes sota directives ecològiques i sostenibles amb el medi ambient³.

Davant d'aquesta situació les administracions públiques comencen a legislar en aquest sentit. Així la Directiva Europea sobre abocaments i depuradores d'aigües residuals⁴, transposada a llei pel govern de la Generalitat⁵, és un clar exemple per a aconseguir aquest fi.

Moltes vegades els processos industrials no permeten la utilització de productes no contaminants o els possibles canvis en el funcionament que es puguin realitzar són molt petits. El cost d'implementació de noves tecnologies que permetin una indústria més neta, en altres casos, és tant elevat que fa que no sigui rentable aquest canvi. Algunes empreses han d'escollir entre el pagament de sancions o bé el tancament de plantes.

Per això la recerca de processos que permetin reduir l'impacte ambiental de les actuals tecnologies industrials i que a més tinguin un baix cost és un sector d'investigació que està tenint cada dia més importància.

En depuració d'aigües s'està treballant principalment en dues línies:

- La primera és el simple procés de depuració física. Separació de materials en suspensió, (filtracions, decantacions,...) però sense que hi hagi una reacció química que permeti una degradació dels contaminants. Mitjançant aquesta tècnica el que s'aconsegueix és la separació física del contaminant de l'aigua.
- La segona és un procés biològic. És un procediment més car i que aprofita la degradació dels contaminants per mitjà de fauna microbiana. Aquest procés és molt sensible a les alteracions exteriors ambientals, doncs un augment petit del pH, temperatura,... pot afectar a aquests microorganismes fent que aquests morin i per tant, que això comporti la regeneració, un altre cop, de la depuradora. Aquesta tecnologia pot portar incorporat un procés addicional de tractament químic.

Una tercera via que existeix, però encara en fase experimental, és un procés de degradació química que aprofita la radiació lumínica; s'anomena fotocatalisi. Aquesta tecnologia està basada en l'activació per llum de reaccions de destrucció de contaminants, normalment per via oxidativa, presents en aigües residuals tant industrials com urbanes^{6,7,8} i es pot combinar amb qualsevol de les altres vies.

Un dels contaminants més importants en el camp de les aigües residuals són el nonilfenol i els seus derivats etoxilats. Aquests compostos són usats com a surfactants no iònics. Comporten més del 25% de la producció als EEUU dels surfactants no iònics⁹. També són utilitzats durant la producció de resines fenòliques, com additius plàstics, emulsionadors, humidificadors, agents dispersius en indústries agrícoles i altres aplicacions industrials. S'estima que la producció total d'aquests compostos arriba a les 390.000 tones a tot el món.

En plantes de tractament d'aigües residuals i en general en el medi ambient, els compostos etoxilats poden ser degradats microbiològicament passant a diferents metabòlits tòxics com pot ser el nonilfenol. Aquest compost presenta activitat estrogènica. La seva degradació presenta a més una dificultat afegida degut a la seva alta hidrofobicitat, donant així una acumulació en els organismes, com poden ser algues, peixos, ànecs, musclos^{10,11} que poden entrar a la cadena tròfica.

L'eliminació per via fotocatalítica d'aquest tipus de contaminants, a més de les dioxines seran dos exemples analitzats en aquest treball.

La fotocatalisi heterogènia apareix com una resposta viable a tots aquests problemes mediambientals. Es tracta d'una tecnologia de baix cost, ja que aprofita la llum i que no comporta l'alliberament de productes contaminants al medi. Aquesta tecnologia es pot exportar a quasi qualsevol indret del planeta i les seves instal·lacions no comporten una gran despesa ni en temps ni en diners¹². El desafiament tecnològic consisteix en incrementar la seva eficiència en utilitzar la radiació solar.

1.1. FOTOCATÀLISI HETEROGÈNIA

El terme de fotocatalisi heterogènia s'utilitza per designar un fenomen que implica la utilització conjunta de la radiació lumínica i un material sòlid inorgànic semiconductor per promoure una transformació química. La radiació incident que inicia aquesta seqüència de transformacions està situada en la regió de longitud d'ona (visible de l'espectre o de l'ultraviolat de baixes energies) que es absorbeix pel semiconductor. Contràriament al que es podria pensar, la radiació no actua com a catalitzador, sinó com a activador o inductor de la catàlisi, consumint-se la seva energia en el procés¹³.

Els orígens de la fotocatalisi es remunten a finals de la dècada dels 60 amb els primers estudis de fotoelectròlisis de l'aigua, amb l'òxid de titani com a material més utilitzat¹⁴. Durant els primers anys, els experiments científics en aquest camp versaven sobre la conversió de l'energia solar per fotoelectroquímica i no va ser fins el 1977, amb els estudis de Frank i Bard, sobre la descomposició de cianide en aigua, que la fotocatalisi no es va utilitzar en aplicacions mediambientals^{15,16}. En l'actualitat s'hi inclouen camps tant diversos com la preparació de superfícies autorentables i més recentment aspectes de hidrofobicitat fotoinduïda.

A la següent taula s'indiquen algunes de les aplicacions més importants en les que la fotocatalisi està implicada actualment.

Propietat	Categoria	Aplicació
Auto rentat	Materials per habitatge residencial i negocis	Rajoles exteriors, components en banys i cuines ¹⁷
	Llampares interiors i exteriors	Recobriments translúcids en llampares, Protecció de llums en túnels ¹⁸
	Materials per carreteres	Senyals, refractors, parets en túnels
Purificació aire	Purificadors interiors	Purificador d'aire d'habitacions, Equips de purificació industrials ¹⁹
	Purificadors exteriors	Equips purificació en carreteres, túnels ¹⁷ , parets de protecció i recobriment en camins.
Purificació d'aigües	Aigua potable	Tancs d'emmagatzemat d'aigua ⁶
	Altres	Tractaments d'aigua, sistemes de depuració per piscifactories i indústries ^{20,21} ...
Activitat antitumoral	Tractament contra el càncer	Tractament endoscòpics ^{22,23}
Auto esterilització	Hospitals	Rajoles en quiròfans, uniformes, catèters ^{24,25}
	Altres	Banys, Vestuaris ²⁶

Taula 1.1 Taula a on es representen algunes de les aplicacions tecnològiques de la fotocatalisi en l'actualitat.

El suport per a realitzar una fotocàlisi heterogènia està format per partícules d'un semiconductor (fotocatalitzador) que es troben en contacte íntim amb un medi reaccionant, bé líquid o bé gas. L'exposició del fotocatalitzador a la llum genera estats excitats, els quals són capaços d'iniciar processos tal com reaccions redox i transformacions moleculars.

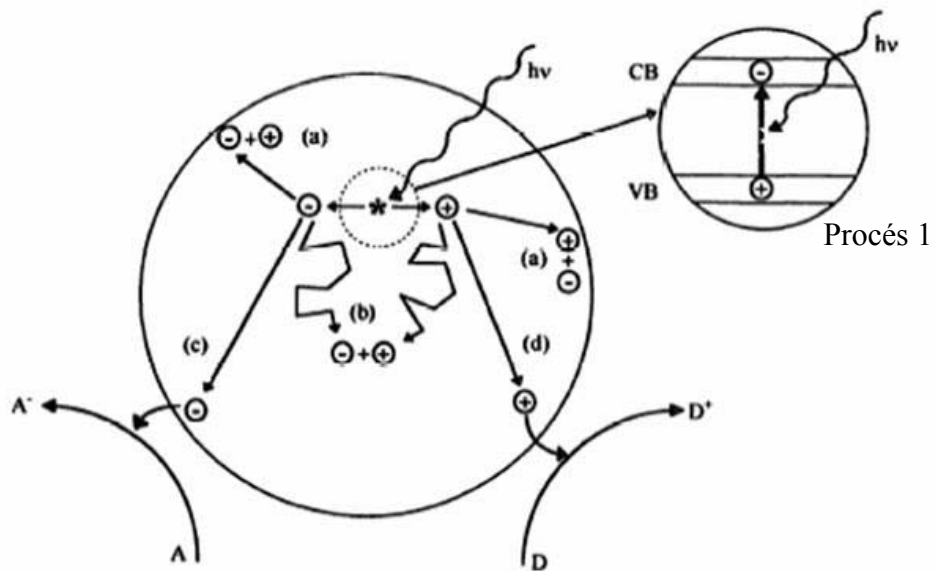
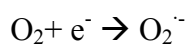
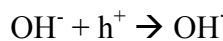
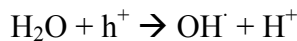
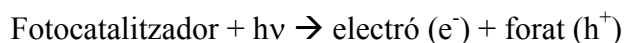


Figura 1.1. Esquema dels processos que succeeixen en la interfase semiconductor – electrolític sota il·luminació.

A la figura 1.1 es poden observar tots els processos químics i físics que succeeixen en una partícula d'un semiconductor quan aquesta es excita amb llum suficientment energètica. En aquestes condicions, un electró de la banda de valència es excita a la banda de conducció i es crea un parell electró-forat (procés 1). La vida mitja d'aquest parell (excitació) es troba al voltant dels 100 nanosegons²⁷. En aquest període de temps el parell electró-forat ha de migrar cap a la superfície i reaccionar amb espècies adsorbides (processos c) i d))²⁸. Els parells electró-forat que no arriben a separar-se i a reaccionar amb espècies en la superfície es recombinen i la seva energia es dissipa. Aquesta recombinació pot tenir lloc tant a la superfície com a l'interior de la partícula (processos a) i b) respectivament). En materials conductors, com són per exemple els metalls, aquesta recombinació dels portadors de càrrega es dona quasi instantàniament²⁹.

El procés resultant és la catàlisi de la reacció reductora A i la oxidant D. Els forats poden oxidar a les molècules donadores, mentre que els electrons poden reduir les molècules acceptores. L'electró, a més, pot reaccionar amb l'oxigen per formar O_2^- i els forats reaccionen amb grups hidròxil superficials per formar radicals OH^\cdot . Aquestes espècies ataquen a les molècules de les espècies químiques, normalment orgàniques, les quals són oxidades a CO_2 i H_2O .

Un dels processos més comuns de creació de radicals que permeten la degradació de matèria orgànica en la fotocatalisi heterogènia en fase aquosa es pot descriure de manera general mitjançant els següents mecanismes:



L'excitació del semiconductor pot tenir lloc per dues vies:

- Per excitació directa del semiconductor, de manera que aquest és el que absorbeix els fotons usats en el procés^{30,31}

- Per excitació inicial de molècules absorbides en la superfície del catalitzador, les quals a la vegada són capaces d'injectar càrregues (electrons) al semiconductor.

Aquesta última via és en la que actualment s'hi està treballant més amb la utilització de colorants sobre la superfície del semiconductor³². Aquest colorant es capaç d'absorbir una radiació de longitud d'ona determinada, cosa que fa augmentar l'eficiència del material en front d'una font concreta de radiació, que es pot trobar fora de la regió ultraviolada.

1.1.1. AUGMENT DE L'EFICIÈNCIA DELS FOTOCATALITZADORS

L'eficiència de la reacció de fotocàlisi depèn de diversos factors. Un dels més crítics és l'alta probabilitat de recombinació electró-forat, que competeix amb la separació entre les càrregues fotogenerades. En absència de camp elèctric la majoria d'aquests excitons acaben recombinant-se, gastant així un 95% de l'energia absorbida i desprenent escalfor³³. D'altra banda, com no hi ha separació física entre el lloc de les reaccions químiques catòdiques (oxidació per part dels forats) i anòdiques (reducció per part dels electrons), poden tenir importància les reaccions inverses. La baixa eficiència, especialment en llum solar, és una de les limitacions més severes de la fotocàlisi heterogènia. S'estima que en el millor dels casos s'absorbeix un 2-3% de la llum solar (ZnO)³⁴, d'aquesta quantitat li correspon un 8% de llum ultraviolada que és la responsable d'aquesta absorció. Si a això li sumem que el 95% de l'energia absorbida no és aprofitada, el rendiment global és molt baix.

Per augmentar l'eficiència del procés fotocatalític s'han intentat diverses vies.

1.1.1.1 Aplicació de potencials elèctrics.

La tècnica en sí, consisteix en l'ús de fotocatalitzadors immobilitzats als quals s'aplica potencials elèctrics. D'aquesta forma es separen les reaccions anòdiques i catòdiques, i es redueix dràsticament la recombinació electró-forat. S'aplica un potencial extra que permet que les reaccions químiques d'oxidació i reducció siguin més afavorides.

Com a conseqüència de l'excitació de l'electró amb la llum, en un semiconductor, l'electró fotogenerat es mou cap a l'interior del semiconductor i a través d'una connexió (veure figura 1.2) pot ser transferit a un segon elèctrode no reactiu (de Pt) on una substància es reduïda. Al mateix temps, el forat fotogenerat, sota la influència del camp elèctric, pot migrar cap a la superfície del semiconductor on genera una reacció d'oxidació, normalment l'oxidació de matèria orgànica.

Mitjançant aquesta tècnica no s'aconsegueix un augment en l'absorció de la radiació lumínica, però el que si s'aconsegueix és un augment del rendiment ja que disminuïm la recombinació entre forats i electrons. Actualment s'està treballant molt en aquesta via d'aprofitament de la llum solar, ja que una de les substàncies que es podria reduir serien els protons de l'aigua per donar hidrogen, però com ja hem indicat anteriorment el rendiment encara és baix per a una aplicació industrial.

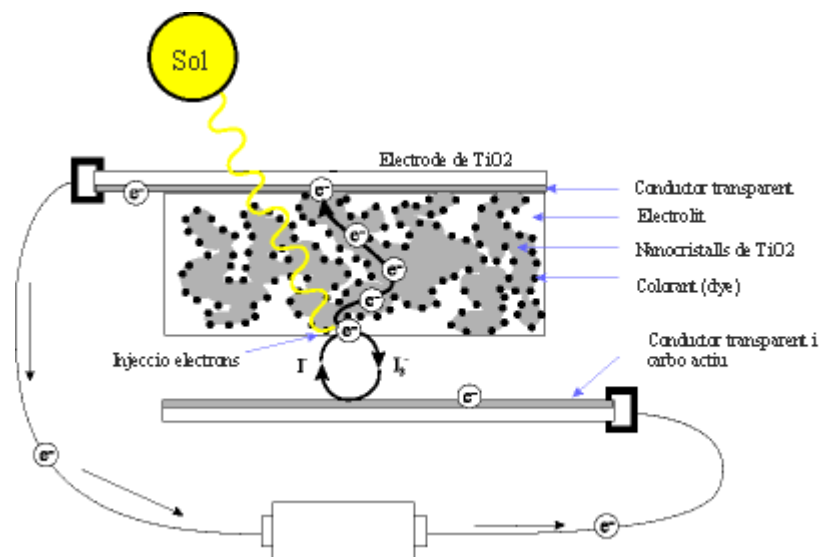


Figura 1.2. Sistema de fotocàlisi amb potencial elèctric acoblat.

L'aplicació de potencials elèctrics va ser la primera via amb la que es va començar a experimentar^{14,35} per tal d'augmentar l'eficiència de la fotocàlisi heterogènia. Els primers articles destacaven en l'obtenció d'hidrogen a partir de l'aigua i CO₂ per reducció dels protons a hidrogen i l'oxidació de material orgànic, respectivament. El problema d'aquest sistema és que s'aconseguia un rendiment màxim del 30%, respecte al total d'energia subministrada. Un altre problema era la passivació per corrosió dels elèctrodes utilitzats. Avui en dia, encara que el rendiment del sistema s'ha augmentat fins quasi arribar a un 50% encara està lluny de poder ser rentable per a les indústries. És per això que aquest tipus de sistema s'utilitza únicament per a proves experimentals.

1.1.1.2 Dopatge de materials

Es creu que el dopatge de semiconductors pot ser l'alternativa més vàlida per obtenir una resposta suficient en la regió del visible, encara que els rendiments obtinguts encara no són els més apropiats.

La separació efectiva de les carregues fotogenerades pot aconseguir-se, per exemple, mitjançant deposició de metalls en la superfície del semiconductor (alguns autors ho consideren un dopatge). La presència de dipòsits metàl·lics sobre la superfície del semiconductor altera les propietats elèctriques d'aquest, donat que es creen noves interfases de tipus metall-semiconductor.

Un altre aspecte molt estudiat ha estat el dopatge del semiconductor amb impureses d'altres elements no metàl·lics que entrin dins la seva estructura cristal·lina. En general els dopatges creen uns estats dintre del gap electrònic propers a la banda de conducció o a la banda de valència produint un desplaçament de l'absorció cap a longituds d'ona més altes. Alguns problemes que presenten els dopatges són que la banda a on arriben els electrons excitats queda en un valor energètic més petit que la banda de conducció inicial (sense dopar). L'energia dels electrons que arriben a aquesta banda no és suficient per reduir a algunes de les substàncies desitjades³⁶ donant lloc a una pèrdua de les propietats inicials i més atractives d'aquesta tècnica. L'altre problema que presenten els materials dopats són que les possibilitats de recombinació electró-forat poden augmentar, ja que, en molts casos, els estats d del fotocatalitzador es converteixen en més localitzats i profunds, actuant d'atrapadors electrònics³⁷.

A continuació es descriuran els principals tipus de dopatge de l'òxid de titani, ja que aquest és el semiconductor més emprat en la fotocatalisi heterogènia i en el que hem basat el nostre estudi.

Els dopatges poden ser de dos tipus: 1) bé dopatge catiònic de metalls Al^{38} , Nd^{39} , Sb^{40} , $\text{Fe}^{\text{III}41}$, Ag^{42} , Ru^{43} , entre d'altres, o en formes d'òxids amb els metalls V^{44} , Cr^{45} , Mn^{46} i Fe^{47} , com més destacats, 2) o bé dopatge aniònic.

Dopatges catiònics

★ El Vanadi metàl·lic inicialment produeix una reducció del TiO_2 existent a la mostra i la formació de l'òxid de Vanadi, V_2O_3 . Aquest òxid forma aglomerats sobre la superfície que amb el temps es desprenen i passen a la solució fent-la tòxica^{48,49}. La poca estabilitat que presenten els òxids de vanadi, variant la seva estequiometria entre 2-5 i la possibilitat de recombinar-se amb el titani per donar VTiO_3 , no actiu fotocatalíticament, fa que no sigui la millor opció^{50,51}. Tot i així, la utilització d'òxid de vanadi presenta una estabilitat química major que la utilització de V metàl·lic.

★ El primer estudi en l'ús de ferro com dopant es remonta a 1984⁵². El ferro com en altres elements del grup VIII A (Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) es troba en forma metàl·lica encapsulat per l'òxid de titani⁵³. S'observa un desplaçament de l'absorció cap al visible però la velocitat de fotodegradació no es veu alterada en aquesta regió⁵⁴. El material dopat amb òxids de ferro, presenten encara més problemes que els dopats amb ferro metàl·lic degut a la poca estabilitat dins de la matriu d'òxid de titani.

★ El problema que presenta el manganès com a dopant és que per obtenir una difusió d'aquest element dins de la capa d'òxid de titani s'ha d'arribar a més de 500°C. A aquesta temperatura es dona la transició de fase d'anatasa a rutil que es troba més afavorida per la presència d'aquest element⁵⁵.

★ L'element químic que sembla presentar unes millors propietats és el ruteni, ja que la seva estructura, en forma d'òxid, és molt semblant a la del rutil. S'han realitzat alguns experiments per a dipositar ruteni, tant metàl·lic com en forma d'òxid, sobre mostres de TiO_2 mitjançant reaccions tèrmiques^{56,57}. La barreja $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ no és termodinàmicament estable i es forma un gradient $\text{RuO}_2/\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ on x varia amb la profunditat. Les propietats inicialment previstes es veuen per tant reduïdes.

★ Les interaccions entre l'alumini i l'òxid de titani han estat estudiades per diferents tècniques d'espectroscòpia electrònica per Dake et al⁵⁸. Es produeix una oxidació de l'alumini i una reducció del Ti^{4+} a Ti^{3+} . No existeixen evidències de que hi hagi enllaços Al-Ti. L'estructura resultant permet una difusió de l'oxigen cap a l'interior de la mostra. Amb el que es va produint una oxidació del Ti^{3+} al Ti^{4+} , perdent les propietats de degradació en el visible que s'havien pogut observar inicialment.

★ Cas especial és el de la plata. Nombrosos són els estudis de dopatge amb aquest element^{59,60}, però la formació d'aglomerats per segregació sobre la superfície del semiconductor fan que les propietats no siguin constants en tota la superfície. A més a més, l'estabilitat de la plata dins de la matriu de l'òxid de titani és limitada. Es considera que després d'hores de reacció la plata es pot haver després en més del seu 50%.

En conclusió, per a aquest tipus de dopatges es pot dir que els estudis publicats al respecte són molt nombrosos però poc convinents. S'ha investigat principalment amb metalls de transició que continguin orbitals 3d i 4d semioocupats, i no tant en lantanids o actínids. La formació d'agregats en la superfície fa que a la llarga l'estabilitat d'aquests dopatges es perdi, desprenent-se d'ella i alliberant-se al medi.

Dopatges aniònics

L'altre possibilitat de dopatge és amb espècies aniòniques com poden ser C^{61} , N^{37} , F^{62} , P^{63} i S^{64} . D'aquestes espècies quines presenten una estructura electrònica més idònia per a la interacció amb l'òxid de titani són el S i el N^{37} . Tant el carboni com el fòsfor donen lloc a estats molt profunds en el gap que actuen de traps electrònics. Pel cas del S, la seva incorporació a l'estructura del TiO_2 és molt complicada degut al seu gran radi atòmic⁶⁵. En aquest cas succeeix, com en molts dopatges catiònics, que l'element químic segrega cap a la superfície i no alteren massa les propietats del semiconductor. En general tots aquests dopatges es situen al voltant d'un ú per cent atòmic degut a la poca estabilitat en el temps que presenten; a més, manifesten fotocorrosió i difusió del dopatge cap a la solució⁶⁶.

Cas especial és el dopatge amb nitrogen, que tal i com s'indica en Ashashi et al.³⁷ l'estabilitat al llarg del temps no es veu alterada. El radi del nitrogen que és bastant petit (0.56 \AA)⁶⁷, favoreix que entri dins de l'estructura del semiconductor. Aquesta interacció permet que es formin estats dins del gap, obtenint una absorptància en el visible.

1.1.1.3 Ús de sistemes acoblats

La il·luminació d'un primer semiconductor (sensibilitzador), sota una radiació en la regió del visible, provoca una excitació electrònica en ell. L'electró generat passa, mitjançant una escala de passos electrònics a l'estructura del segon semiconductor (normalment TiO_2) (veure figura 1.3) mentre que el forat pot ser conduït cap al medi donant lloc a reaccions d'oxidació. Fins ara la substància amb més futur utilitzada com a sensibilitzador és $RuL_2(\mu-(CN)Ru(CN)L_2')_2$. On L és 2,2'-bipiridina-4,4'-àcid dicarboxílic i L' és 2,2'-bipiridina. Dona un color marronós i permet una absorció fins a 550 nm. Encara no s'han publicat estudis d'estabilitat en front el temps.

Mitjançant aquest sistema s'intenta allargar més les longituds d'ona on l'òxid de titani és capaç de fotodegradar substàncies orgàniques⁶⁸. Un problema que sorgeix al utilitzar aquesta tècnica és que els radicals oxidants que es produeixen durant la fotocatalisi són capaços d'oxidar part dels sensibilitzadors, les molècules que absorbeixen radiacions en el visible i després transfereixen l'electró al segon semiconductor. Aquesta mateixa tecnologia s'ha estat aplicant per a alguns fotosensors.

Mitjançant aquesta via es milloren els dos rendiments, el d'absorció i el de recombinació, però en conjunt s'ha aconseguit un menor rendiment que en les altres dues possibilitats (el dopatge i l'ús de potencials elèctrics externs).

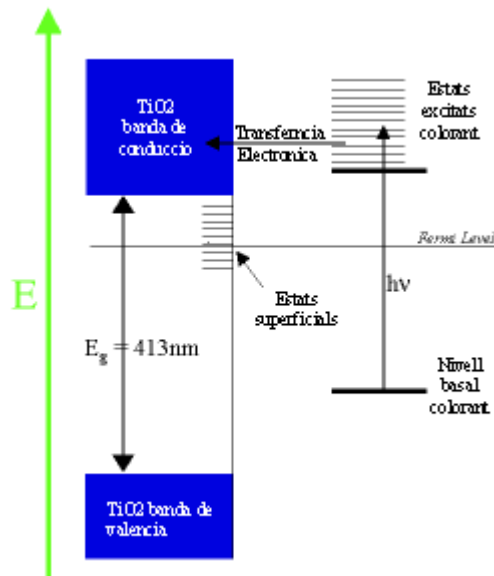


Figura 1.3. Sistema de semiconductors acoblats.

1.2. MATERIALS FOTOCATALITICS : DIOXID DE TITANI

Existeixen diversos materials amb propietats idònies per actuar com a catalitzadors i portar a terme reaccions fotosensibilitzades com, per exemple, TiO_2 ^{69,70}, ZnO ⁷¹, CdS ^{72,73}, òxids de ferro⁷⁴, WO_3 ⁷⁵, ZnS ⁷⁶,... Aquests materials són econòmicament assequibles, i molts d'ells participen en processos químics a la natura. A la figura 1.4. trobem indicats alguns dels materials semiconductors més utilitzats amb el valor del seu gap electrònic i la seva posició respecte al nivell d'energies absolutes.

Els fotocatalitzadors més estudiats fins al moment són els òxids metàl·lics semiconductors de gap ample. Tenint en compte les estructures de bandes, els dos materials més idonis serien el ZnO i el TiO₂. El potencial d'oxidació de molts compostos orgànics es troben per sobre de la banda de valència d'aquests òxids, la qual cosa permet, teòricament, oxidar aquests compostos orgànics. La diferència entre el ZnO i el TiO₂ és que el primer pateix fotocorrosió induïda per autooxidació, que dona lloc a la formació de Zn(OH)₂ sobre la superfície del catalitzador i a l'aparició de Zn²⁺ en dissolució, amb el que acaba produint-se la inactivació del catalitzador^{8,77}.

Per altra banda, el CdS i els òxids de ferro, encara que tenen una resposta a l'espectre adequada per a l'absorció de llum solar, tampoc són els més apropiats ja que el CdS es descomposa donant espècies solubles en aigua, Cd²⁺, ambientalment nocives al igual que els òxids de ferro que també pateixen fotocorrosió⁸.

Un dels aspectes més importants de la fotocatalisi medioambiental són les grans possibilitats que presenten aquests materials i molt especialment: WO₃, SnO₂ i TiO₂. Són econòmics, en front d'altres catalitzadors industrials, són altament estables a atacs químics, i els forats fotogenerats són altament oxidants. A més a més, els electrons fotogenerats posseeixen una alta capacitat reductora.

El TiO₂ és el semiconductor més estudiat en aquests moments. Aquest presenta una elevada estabilitat química que el fa apte per treballar en un ampli rang de pH, al mateix temps que és capaç de produir transicions electròniques per absorció de llum en l'ultraviolat proper.

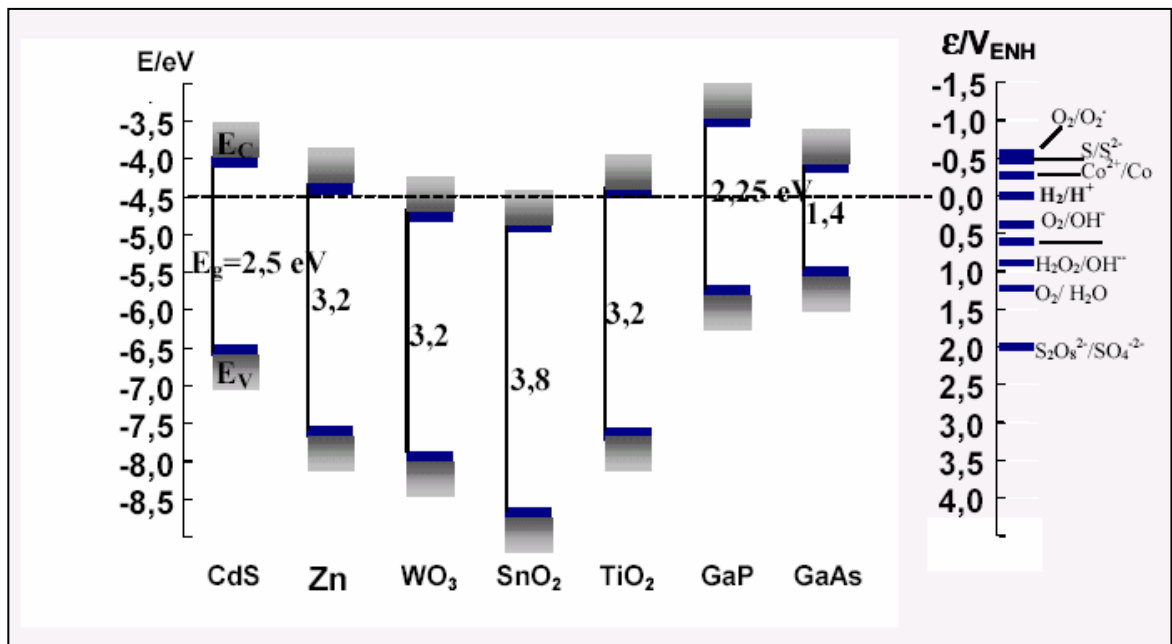


Figura 1.4. Representació dels diferents nivells d'energia per als semiconductors més utilitzats en fotocatalisi. El potencial 0 correspon a la reducció de H^+ a H_2 .

Un altre problema per a la indústria és el procés de recuperació del catalitzador. El 90% de l'ús de TiO_2 com a material fotocatalític es fa en pols. Quan s'utilitzen suspensions d'aquests semiconductors normalment es treballa amb mida de partícula molt petita per tal d'augmentar en el major del possible l'àrea superficial útil. És per aquest motiu que els processos de filtració i recuperació de catalitzador són costosos en molts sentits, essent la majoria de cops un procés inviable econòmicament per a les indústries.

És per aquest motiu que s'està treballant en el dipòsit de catalitzadors sobre suports. S'han de tenir en compte una sèrie de paràmetres quan es vol immobilitzar el catalitzador:

- L'àrea superficial exposada a la solució és molt més baixa que en el cas de suspensions.
- El suport ha de ser inert al medi de reacció.
- S'ha d'aconseguir una bona adherència del catalitzador al suport.
- El suport juga un paper molt important en el creixement cristal·lí de la mostra. L'estabilitat de la seva microestructura vindrà definit pel propi suport.

- El substrat on es diposita el catalitzador no pot influenciar negativament a la velocitat de fotodegradació o aquesta influència ha de ser el més petita possible. Això és important pel cas del vidre, que pot produir difusió de metalls alcalins i alcalino terris que poden reduir la velocitat de fotodegradació.
- La pel·lícula ha de ser el més estable possible. És a dir, no pot presentar símptomes d'enverinament o envelliment prematurs.

Com ja hem comentat anteriorment el TiO_2 és el material més utilitzat com a catalitzador en la fotocàlisi heterogènia. Es tracta d'un semiconductor que tres fases cristal·lines ben diferenciades: el rutil, l'anatasa i la brookita. En la següent taula es comenten les principals característiques d'aquestes fases:

	Rutil	Anatasa	Brookita
Pes molecular	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Estructura Crist	Tetragonal	Tetragonal	Ortogonal
Grup Puntual	4/mmm	4/mmm	Mmm
Grup Espacial	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Cel·la Unitària			
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)	4.5845	3.7842	5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Volum	62.07	136.25	257.38
Volum molar	18.693	20.156	19.377
Densitat	4.2743	3.895	4.123

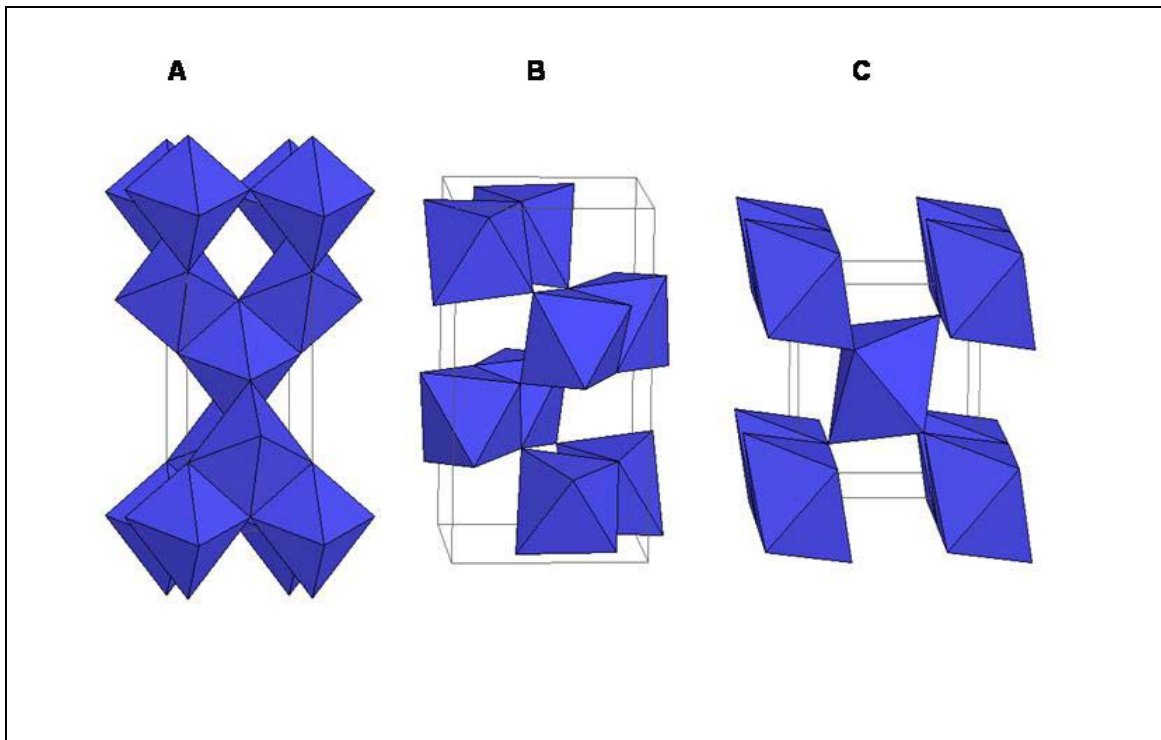


Figura 1.5. Descripció de les principals característiques físiques de les tres fases cristal·logràfiques de l'òxid de titani juntament amb la representació gràfica de llur estructura cristal·lina (A= anatasa, B= brookita, C= rutil).

D'aquestes fases cristal·lines, únicament el rutil és estable a temperatura ambient⁷⁸. Les altres dues són metaestables. En el cas de l'anatasa, la transició a rutil és molt desfavorable cinèticament i és per aquest motiu que la podem trobar a la natura.

La fase cristal·lina que funciona millor per a la fotocatàlisi és l'anatasa, ja que presenta una estructura de bandes més idònia per a la producció de radicals (hidroxil) capaços de produir reaccions de oxidació; aquests són una de les substàncies més oxidants ($E^0 = 2,80\text{V}$ a 25°C), únicament el F^- ($E^0 = 3,20\text{ V}$) té un poder més oxidant. També, la fase anatasa és la que presenta un major rendiment quàntic d'aprofitament de la llum solar⁷⁹.

Producció de l'òxid de titani

Com comentàvem anteriorment, el preu de l'òxid de titani és baix en front altres competidors i la seva producció és elevada; així ho demostren els valors que dona el departament geològic dels EEUU que es mostra a la taula següent:

	1998	1999	2000	2001	2002
<i>Escòria de titani</i>					
Imp consum	1.010.00 0	1.070.00 0	918.000	1.060.00 0	840.000
Consum	1.300.00 0	1.280.00 0	1.250.00 0	1.180.00 0	1.300.00 0
<i>Concentrat de rutil, natural i sintètic</i>					
Imp consum	387.000	344.000	438.000	325.000	390.000
Consum	421.000	494.000	537.000	483.000	487.000
<i>Metall esponjós</i>					
Imp consum	10.900	6.000	7.240	13.300	10.700
Consum	28.200	18.100	18.200	26.200	17.300
Preu					
dòlars per	\$4.54	\$3.58	\$3.95	\$3.58	\$3,64
lliura					
<i>Pigment</i>					
Producció	1.330.00 0	1.350.00 0	1.400.00 0	1.330.00 0	1.410.00 0
Imp consum	200.000	225.000	218.000	209.000	231.000
Consum apar	1.140.00 0	1.160.00 0	1.150.00 0	1.100.00 0	1.120.00 0
<i>Preu a 31 de desembre</i>					
	<i>dòlars per lliura</i>				
Anatasa	\$0.96- 0.98	\$0.92- 0.94	\$0.92- 0.94	\$0.92- 0.94	\$0.85- 0.95
Rutil	\$0.97- 0.99	\$0.99- 1.02	\$0.99- 1.02	\$1.00- 1.09	\$0.85- 0.95
<i>Producció mundial</i>					
Concentrats	4.560.00 0	4.150.00 0	5.010.00 0	5.110.00 0	4.950.00 0
Conc natural rutil	438.000	348.000	387.000	377.000	408.000
Escòria de Ti-Fe	2.050.00 0	2.120.00 0	2.010.00 0	2.040.00 0	2.050.00 0

Taula 1.2. Dades de producció, consum i cost de l'òxid de titani subministrat per les autoritats nord-americanes per al comerç en el 2003.

De les dades subministrades per les autoritats nord-americanes per al comerç⁸⁰ podem veure com la seva producció és més que considerable davant d'altres tipus de materials utilitzats per a fotocatalisi que no arriben al 10% de la producció de l'òxid de titani. També és remarcable que la majoria de la producció prové de l'extracció natural i que poca part prové de la síntesi per altres vies. Tot això fa que el preu d'aquest material sigui certament baix en comparació a d'altres materials que s'estan utilitzant.



Figura 1.6. Mineral on es troba l'òxid de titani en forma anatasa.

L'obtenció natural de l'òxid de titani prové principalment de formacions hidrotermals en esquerdes eruptives alterades i sorrenques. Els principals jaciments actuals es situen al Brasil, Estats Units i Rússia, i pel que fa a Espanya es troba en sorres circonfèries a la ria de Vigo⁸¹.

1.3. APLICACIONS

1.3.1 DESCOMPOSICIÓ DE MATÈRIA ORGÀNICA

La destrucció de matèria orgànica present en habitatges és una de les primeres aplicacions i pot ser una de les més interessants comercialment parlant. Així la pròpia llum present en un habitatge o oficina permetria degradar el fum de cigarretes, olors,... simplement amb la llum de fluorescents.⁸²

Per exemple, si es té una habitació prou il·luminada d'una intensitat de llum propera als $10\mu\text{W cm}^{-2}$, la intensitat de llum ultravioleta que excedeix del gap es situa a $\sim 1\mu\text{W cm}^{-2}$. Si assumim una eficiència quàntica d'un 25% (per a una radiació de 385 nm) això significaria que es podria descomposar una capa de hidrocarbur d' 1μ per cada hora⁸³. El màxim rendiment quàntic que s'ha arribat a l'actualitat es situa al 28%⁶⁹.

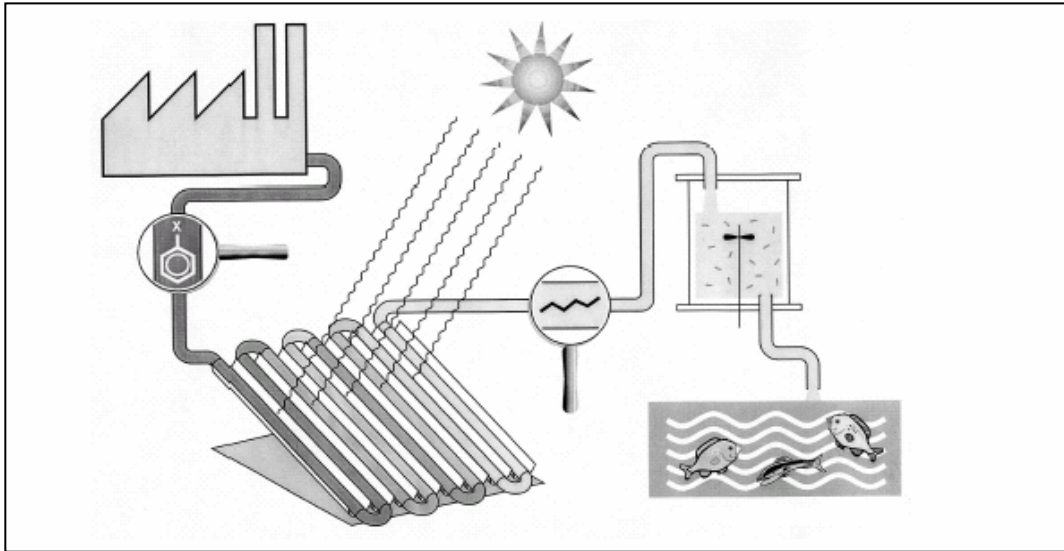


Figura 1.7. Esquema de depuració d'aigües contaminades amb material orgànic.

Naturalment a intensitats de llum superiors tindrem una major quantitat de contaminants degradats, així podem pensar en aplicacions a més gran escala com poden ser en túnels¹⁸ o en aplicacions com les que es mostra a la figura 1.7. Aquesta representació esquematitza la possibilitat de degradar material orgànic tòxic present en les indústries i poder alliberar-lo al medi posteriorment sense provocar cap tipus de contaminació.

1.3.2 TRACTAMENTS ESTERILITZANTS I ANTI TUMORALS

La fotocàlisi també pot ser utilitzada com a eliminadora de bacteries, ja que es tracta de matèria orgànica. Així es poden preparar superfícies auto esterilitzadores tal i com s'indica en la literatura pel supòsit de les *Escherichia coli*^{84,85}. Sota una radiació ultravioleta de 1mW cm^{-2} durant 1 hora es va comprovar l'eliminació completa d'aquesta bactèria. Aquesta mateixa prova sense l'òxid de titani mostrava que després de 4 hores encara quedaven més del 50% de les bacteries inicials. Aquesta bactèria, cal recordar, va ser la culpable a l'estiu de 1996 de més de 1800 intoxicats i 12 morts a l'oest del Japó⁸⁶.

A partir d'aquests resultats es va plantejar com un repte la destrucció de cèl·lules tumorals en els organismes vius. Actualment el tractament contra el càncer és una de les aplicacions més innovadores de la fotocàlisi. Tal i com podem observar a la figura 1.8 s'han realitzat proves de destrucció de cèl·lules tumorals. Mitjançant el sistema que presenta la figura s'ha arribat a eliminar cèl·lules HeLe, que es consideren les precursors dels tumors⁸⁷. El sistema que es presenta consisteix en la injecció d'òxid de titani que està unit a un lligant que permetrà, posteriorment, l'adhesió a les parets cel·lulars de les cèl·lules HeLe. Una vegada l'òxid de titani ha estat fixat, aquests tumors són il·luminats mitjançant una fibra òptica amb llum polaritzada.

El tractament de cèl·lules cancerigenes pròpiament dit s'està investigant en animals, i encara que en tumors grans, com es mostra a la figura següent, el resultat no és molt satisfactori, el tractament sobre tumors petits si sembla oferir una via de possible solució⁸⁸.

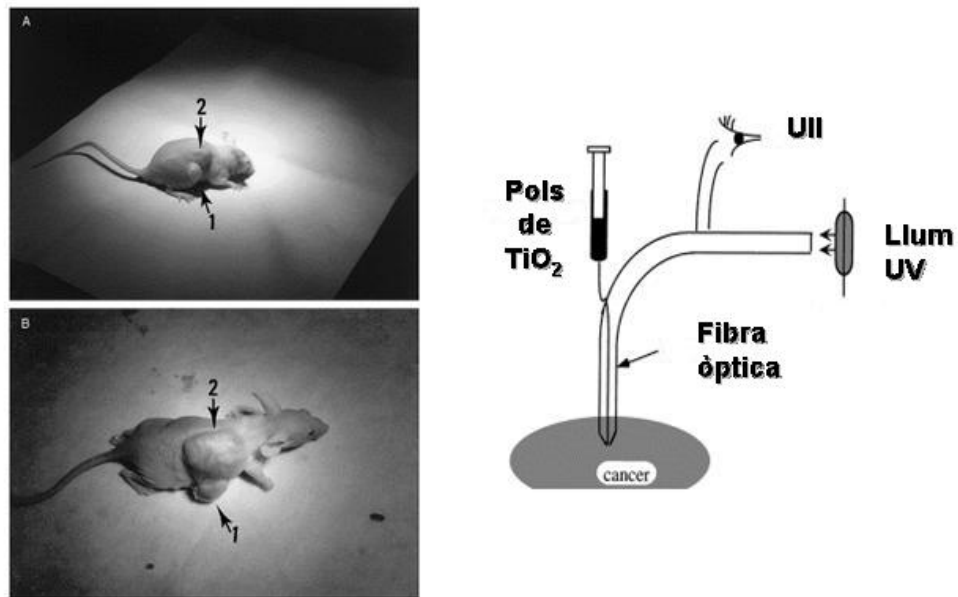


Figura 1.8. A l'esquerra es representen dos tipus de tumors sobre els que s'ha treballat. El tumor 1 és el que ha estat tractat amb TiO_2 , el tumor número 2 no ha estat tractat amb TiO_2 , però sí irradiat com l'ú. A la part dreta es representa un esquema del procediment per tractar aquesta malaltia amb aquest catalitzador.

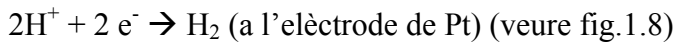
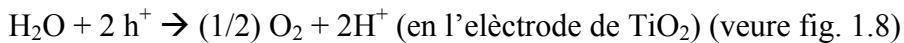
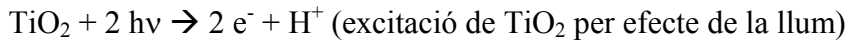
1.3.3. OBTENCIÓ D'HIDROGEN A PARTIR DE L'AIGUA

L'obtenció d'hidrogen a un preu assequible i de manera sostenible és una peça clau per al desenvolupament d'una nova generació de tecnologies energètiques com són les piles de combustible.

Aprofitant que el TiO_2 presenta la seva banda de conducció molt propera a l'energia necessària per activar la reacció de conversió de protons a hidrogen, s'estan desenvolupant nous mètodes i tecnologies per a la producció d'aquest gas. L'inconvenient que presenta és l'existència d'un sobrepotencial cinètic que entorpeix la seva producció.

La tècnica més estudiada per a l'obtenció d'aquest gas fins al moment és la utilització del semiconductor acoblat a un sistema de potencial addicional. Aquest potencial extra fa que hi hagi una major separació de càrrega i dona una energia extra als electrons excitats per la radiació que han passat de la banda de valència a la banda de conducció permetent superar els sobrepotencials de formació de l'hidrogen⁸⁹.

Les reaccions que es produeixen per a la producció d'hidrogen són:



La reacció global queda:

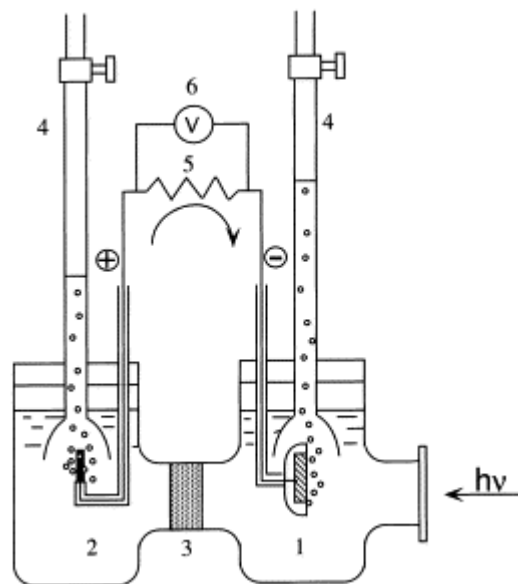
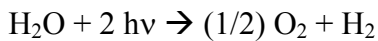


Figura 1.8. Esquema dels aparells utilitzats per a l'obtenció d'hidrogen mitjançant fotòlisi de l'aigua. Part 1) Elèctrode de TiO₂, 2) Elèctrode de Pt, 3) Membrana separadora, 4) bureta indicadora del gas, 5) resistència, 6) voltímetre.

Com a conclusió dels apartats anteriors, la tecnologia basada en la fotocatalisi treballa bàsicament sota radiacions ultraviolades. A més a més, s'ha d'aplicar un potencial extra per a la separació de càrregues. Tot això comporta un cost massa elevat respecte al rendiment que s'obté, fent que aquesta tecnologia encara no s'apliqui a escales industrials^{90,91}.

REFERÈNCIES

- ¹ Aprovació de la Unió Europea del protocol de Kyoto per la directiva 2002/358/EC del 25 d'abril del 2002
- ² Notícia apareguda en diferents diaris amb data 25/03/04
- ³ Aprovada pel Parlament de Catalunya amb data 27 d'octubre de 1997 i basada en la carta de valència i la Resolució de Goteborg.
- ⁴ Directiva Europea CE 91/271
- ⁵ Decret Legislatiu 3/2003, de 4 de novembre, pel qual s'aprova el Text refós de la legislació en matèria d'aigües de Catalunya.
- ⁶ Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogénea. Editado por Miguel A. Blesa 2001 Red CYTED
- ⁷ Metcalf-eddy (1995) Wastewater Engineering. Treatment of substances and their effects. Royal Society of Chemistry
- ⁸ M.R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, Chem. Rev. 95, 1995, 69-96
- ⁹ A.C. Nimrod, W.H. Benson, Crit. Rev. Toxicol. 26, (1996), 335-364
- ¹⁰ M. Ahel, J. McEvoy, W. Giger. Environ. Pollut. 79 (1993), 243-248
- ¹¹ R. Ekelund, A. Berman, A. Granmo, M. Berggen,. Environ. Pollut. 64 (1990), 107-120
- ¹² K. Kobayakawa, C. Sato, Y. Sato, A. Fujishima, J. Photochem and Photobiol. A. Chem 118 (1998) 65-69
- ¹³ Matthews, R.W. J Catal. 111 (1998) 264-267.
- ¹⁴ A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, Kogyo Kagaku Zasshi 72 (1969), 108-113
- ¹⁵ S. N. Frank, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1484-1488
- ¹⁶ S.N. Frank, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 81 (1977) 303-304
- ¹⁷ A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Adv. Mater. 11 (1999) 1365-1368
- ¹⁸ H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Illum. Eng. Soc. Winter (1998) 42-49
- ¹⁹ D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic purification and Treatment of water and air, Elsevier, Amsterdam, 1993

- ²⁰ A. L. Lingsbigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-756
- ²¹ J. Peral, X. Domenech, D.F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70 (1997), 117-121
- ²² A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications*, BKC, Tokio, 1999
- ²³ R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 168-1273
- ²⁴ Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 106 (1997) 51-56
- ²⁵ K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 726-728
- ²⁶ Y. Murata, *Journal of the Society of Inorganic Materials* 7 (284), (2000), 50-56
- ²⁷ M. Graetzel. *Energy Resources through fotochemistry and Catalysis* , Ed. Academic Press, New York 1983
- ²⁸ A. Mills, S.L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol A* 108 1-35
- ²⁹ A.M. Lisebigler, G. Lu, J.T Yates, *Chem. Rev.* 95 (3), 735-758
- ³⁰ Metcalf-eddy (1995) *Wastewater Engineering. Treatment of substances and their effects*. Royal Society of Chemistry.
- ³¹ J. M. Hermann, C. Guillard, Pichat P. *Catal. Today* 7 (1993) 17-21
- ³² K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 30 (5) 1660-1666 (1996)
- ³³ Gerischer, H; *Electrochim. Acta*, 3 (1993) 38
- ³⁴ H. Kisch, W. Macyk, *Chemphyschem* 3 (2002) 399-400
- ³⁵ A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, (1972), 37-38
- ³⁶ T. Sakata, T. Kawai, in *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, M. Grätzel, Ed. (Academic Press, New York, 1983) pp. 332-358
- ³⁷ R. Asahi, T. Morikawa; T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (5528), (2001), 269-271
- ³⁸ V.S. Teodorescu, M. G. Blanchin, C. Garapon, C. Champeaux, *J. Mat. Sci.* 34 (1999), 5469-5474
- ³⁹ Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, (1999), 127
- ⁴⁰ J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro, M. Awano, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 949
- ⁴¹ Y. Wang, H. Humin, M. Yanzhong, L. Jiminy, W. Li, C. Shangmin, *J. Mater. Sci.*, 34, (1999) 3721

- ⁴² J.M. Hermann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. B.* 13 (1997), 219
- ⁴³ W. Choi, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 13669-13672
- ⁴⁴ Z. Zhang, V.E. Henrich, *Surf. Sci* 277 (1992), 263-265
- ⁴⁵ D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. A. Malati, *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 91-105
- ⁴⁶ V. Brezova, A. Blazkova, L. Karspinski, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M. Ceppan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 110 (1997), 429-435.
- ⁴⁷ H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki, M. Anpo, *J. Synchrotron Radiation*, 8 (2001) 569-572
- ⁴⁸ N.J. Price, J. B. Reitz, R.J. Madix, E.I. Solomon, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* 99 (1999), 257-263
- ⁴⁹ J. Biener, M. Bäumer, R. Madix, *Surf. Sci* 450 (2000), 12-15
- ⁵⁰ J. Biener, M. Bäuer, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 432 (1999), 178-181
- ⁵¹ G.S. Wong, D.D. Kragten, J.M. Vohs, *J. Phys. Chem B.* 105, (2001), 1366-1370
- ⁵² D. Brugnau, S.D. Parker, G.E. Rhead. *Thin Solid Films* 121 (1984), 247-252.
- ⁵³ U. Diebold, *Surf. Sci. Reports* 48 (2003), 53-229
- ⁵⁴ J.M. Pan, T.E. Mandey, *Cat. Lett.* 20 (1993), 269-275.
- ⁵⁵ S.A. Chambers, Y. Liang, *Surf. Sci* 420 (1999), 123-127.
- ⁵⁶ G.A. Rizzi, A. Magrin, G. Granozzi, *Surf. Sci.* 443, (1999), 277-279
- ⁵⁷ G.A. Rizzi, M. Sambì, A. Magrin, G. Granozzi, *Surf. Sci.* 454-456, (2000), 30-32.
- ⁵⁸ L.S. Dake, R.J. Lad, *Surf. Sci* 289, (1993), 297-299.
- ⁵⁹ K. Luo, T.P. St. Clair, X. Lai, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 104 (2000), 3050-3055
- ⁶⁰ D. Martin, J. Jupille, Y. Borensztein, *Surf. Sci.* 404 (1998), 433-436
- ⁶¹ G. Colón, M. C. Hidalgo, M. Macías, J. A. Navío, *Applied Catalysis A: General*, 259(2), (2004), (235-243)
- ⁶² M.S. Vohra, S. Kim, W. Choi, *J. of Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 160 (1-2), (2003), 55-60
- ⁶³ M. Kositzki, I. Poullos, S. Malato, J. Caceres, A. Campos, *Water Research*, 38(5), 2004, 1147-1154
- ⁶⁴ G. Belardi, L. Piga, S. Quaresima, N. Shehu, *International Journal of Mineral Processing*, 53(3), 1998, 145-156
- ⁶⁵ R.H. Schumm, D.D. Wagman, S. Bailey, W.H. Evans, V.B. Parker in *National Bureau of Standards (USA) Technical Notes* 270-1 to 270-8, 1973

- ⁶⁶ D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta*
- ⁶⁷ Radi atòmic obtingut de *Descriptive Inorganic Chemistry*, Rayner-Canham, Ed. W.H. Freeman and Company, New York, 1995
- ⁶⁸ M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Comm.* 1997 (1997) 1705-1706
- ⁶⁹ A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem Photobiol C* 1(1), 1-21 (2000)
- ⁷⁰ I. Justicia, J.A. Ayllon, A. Figueras, G.A. Battiston, R. Gerbasi, *J. Physique IV* 11, 363-369 (2001)
- ⁷¹ A. Khodja, T. Sehili, J.F. Pilichowski, P. Boule, *J. Photochem Photobiol A* 141 (2-3), 231-239 (2001)
- ⁷² R. J. Candal, S. A. Bilmes, M. Blesa, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, capítol 4.
- ⁷³ P. Cruendet, K.K. Rao, M. Gratzel, D.O. Hall, *Biochemie* 68 (1986), 3659-3662
- ⁷⁴ Y. T. Won, K. Y. Song, W. I. Lee, G. J. Choi, Y. R. Do, *J. Cat.* 191 (2000) 192
- ⁷⁵ A. Fuerte, M.D. Hernandez, A. J. Maira, A. Martinez, M. Fernandez, , J.C. Conesa, J. Soria, *Chem. Comm* (2001) 2718
- ⁷⁶ D. Beydoum , H. Tse, R. Amal, G. Low, S. Mc Evoy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 177 (2002) 265
- ⁷⁷ J. Peral, J. Casado, J. Domenech, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 44 (1988), 209-217
- ⁷⁸ G. V. Samsonov, *The oxide handbook*, IFI/Plenum, New York, 1982,
- ⁷⁹ A. Mills, S. Le Hante, *J. Photochem. Photbiol. A: Chemistry* 108 (1997), 1-35
- ⁸⁰ Report 2003, U.S. Geolical Survey
- ⁸¹ A. R. West *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley and Sons, New York (1987)
- ⁸² Y. Ohko, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem A.* 101 (1997), (8057-8062)
- ⁸³ D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta*
- ⁸⁴ Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, *Langmuir* 15 (1999) 3551-3556
- ⁸⁵ K. Sunada, Y. kikuchi, K. Hashimoto. A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 726-728
- ⁸⁶ Estadístiques proporcionades pel ministeri de Salut del Japó
- ⁸⁷ H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *Denki Kagaku* 60 (1992), 314-321
- ⁸⁸ A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, BKC, Tokio 1999

⁸⁹ A. Mills, S. LeHunte, J. Photochem photobiol. A 108 (1997), 1-35

⁹⁰ M. Radecka, Thin Solid Films, 451-452,(2004), 98-104

⁹¹ K. Lee , W. Seok , Nam , G. Y. Han, International Journal of Hydrogen Energy,
(available on internet)

CAPÍTOL 2. ESTUDIS TEÒRICS

En un estudi bibliogràfic previ es va concloure que una de les millor formes que el TiO_2 , en la seva estructura anatasa, tingués resposta sota radiació visible era introduint-hi dopants^{1,2}. En aquest mateix estudi es va observar que la formació de centres de Ti^{3+} sembla ser la millor manera d'augmentar la velocitat de fotocàlisi. Molts d'aquests dopatges el que aconseguien era crear vacants d'oxigen dins de l'estructura cristal·lina. És per aquest motiu que es va pensar en fer un estudi teòric de com podria evolucionar l'estructura de bandes de l'anatasa en funció de la concentració de vacants d'oxigen.

2.1. ESTUDIS TEÒRICS

Es van realitzar simulacions mitjançant el programa Siesta (Spanish Initiative for Electronic Structure Simulation with Thousand Atoms)³. Aquest programa es basa en la teoria "Density Functional Theory (DFT)"⁴.

2.1.1. TEORIA DEL PROGRAMA SIESTA

En contrast amb les teories que utilitzen les aproximacions de Hartree-Fock, SIESTA es fonamenta en el càlcul de la densitat de probabilitat electrònica.

La idea bàsica és que l'energia total d'un sistema electrònic pot ser escrita en termes de la densitat electrònica, ρ . Per a un sistema de n electrons, $\rho(r)$ denota la densitat total electrònica en un punt particular de l'espai, r . L'energia electrònica E es considera que és un funcional de la densitat electrònica, denominada $E_{[\rho]}$, en el sentit que per a una funció $\rho(r)$ donada, hi ha una energia mínima corresponent.

$$E_{\text{total}} = E_{[\rho(r)]}$$

L'energia exacta d'un sistema de n electrons pot ser escrita com:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Eq. 2.1

on la part espacial de la funció d'ona per a cada electró ψ_i ($i=1,2,3\dots n$) són els orbitals Kohn-Sham. La densitat de carrega exacta en una posició r ve donada per:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2$$

on la suma és sobre tots els orbitals ocupats de Kohn-Sham.

El primer terme en l'equació 2.1. representa l'energia cinètica dels electrons, el segon terme representa l'atracció electró- nucli amb la suma sobre tots els nuclis N amb índex I i nombre atòmic Z_I . El tercer terme representa la interacció coulombiana entre tota la distribució de càrrega (sumada sobre tots els orbitals) en r_1 i r_2 . L'últim terme correspon a l'energia de correlació i intercanvi del sistema, la qual, també, és una funció de la densitat. El seu valor no es coneix de forma exacta i per a calcular-ho s'han d'utilitzar una sèrie d'aproximacions.

En el nostre cas s'ha utilitzat l'aproximació Local Density Approximation (LDA) on el terme E_{xc} ve definit com:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad \text{Eq. 2.2}$$

on $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ és l'energia de correlació i intercanvi per un electró en un gas homogeni electrònic de densitat constant.

En primer lloc es fan els càlculs per a unes posicions atòmiques fixades prèviament. Una vegada minimitzat el valor $E[\rho(r)]$, mitjançant la simulació, es calculen una sèrie de paràmetres com són les forces interatòmiques.

A partir d'aquest punt existeixen dues possibilitats:

A. Dinàmica Molecular. Coneixent la posició inicial i les forces interatòmiques podem calcular la velocitat de variació del sistema. Una vegada tenim aquestes dades es pot saber cap a on evolucionarà el sistema mitjançant:

$$r_{i\alpha}(t_0+\delta t) = r_{i\alpha}(t_0) + \delta t v(t_0)$$

Com la velocitat no és constant en aquest interval de temps s'utilitzen increments de t el més petits possibles (de l'ordre de un femtosegon).

B. Relaxació estructural. Són un altre tipus de càlculs i són els emprats en el nostre cas. Una vegada hem optimitzat $E[\rho(r)]$ el que es fa és un càlcul per a les noves posicions a l'espai. Anem fent iteracions fins que minimitzem els dos valors, posicions a l'espai i $E[\rho(r)]$.

Per als càlculs s'ha utilitzat com a funció de base, una doble z polaritzada. És a dir, es parteix com a funció de base, de les funcions de valència doblades a més d'incorporar-hi les funcions immediatament superiors en moment angular a les de valència. Es a dir $L=L_0+1$ on L_0 és el moment angular per a les funcions de valència.

La part radial de l'òrbital està acotada per aconseguir una disminució de cost en el càlcul. Així se suposa que els àtoms de distancia superior a $2r$ no interactuen.⁵

2.1.2. ESTUDI DE LA MODIFICACIÓ DELS ESTATS ELECTRÒNICS

S'ha estimat que les vacants podien ser neutres, o carregades $+1$ o $+2$. Lògicament s'ha deixat relaxar l'estructura optimitzant-la per a un mínim d'energia.⁶

En la figura 2.1a) es mostra la densitat d'estats pel cristall d'anatasa sense defectes. S'obté una energia de gap indirecta de 1.7 eV molt per sota de l'energia real. Aquest és un problema molt freqüent en la utilització d'aquests mètodes, on el valor obtingut està molt subestimat.

L'estructura de la densitat d'estats de l'anatasa amb vacants +2 és pràcticament igual que el cristall sense defectes (veure figura 2.1.b)). La vacant neutre presenta un estat localitzat, al voltant del defecte, situat en la part alta del band gap (observar figura 2.1.c). Es tracta d'un estat d'spin polaritzat que presenta un sol electró. L'altre component d'estat d'spin és una ressonància a més alta energia i el segon electró ocupa la part baixa de la banda de conducció.

Aquests resultats es contraposen amb els obtinguts per al rutil on els dos electrons omplien un doble estat profund en el gap ⁷. Per a la vacant +1 també s'ha trobat un estat de spin polaritzat per sota de la banda de conducció, però aquest resultat és molt sensible a les relaxacions atòmiques.

D'aquests càlculs es dedueix que l'estat dins del gap per a vacants neutres i +1 està a prop de 0.1 eV per sota de la banda de conducció. Canviant la mida de la supercel·la es pot estimar l'efecte de la interacció dels defectes a diferent concentració de vacants. A les figures 2.1d i 2.1e es mostren els resultats per a dues concentracions diferents (una vacant d'O cada 64 àtoms (4 cel·les unitàries) i per 32 àtoms (2 cel·les unitàries)). Així l'estat dins del gap forma una mini banda per sota de la banda de conducció, la distància de la qual augmenta amb la concentració de vacants. Càlculs realitzats situen aquesta diferència en 0.2 eV quan tenim una vacant cada 50 àtoms de O. En les mostres preparades per MOCVD s'ha arribat a aconseguir una estequiometria de 1.8, la qual cosa correspon a 1 vacant per cada 5 àtoms d'oxigen. Per tant es fàcil pensar que en les mostres reals els estats associats a les vacants d'oxigen generin una minibanda electrònica ben definida i encara una mica més profunda en el gap. Els electrons que conté poden ésser promoguts fàcilment a la banda de conducció inclòs a temperatura ambient.

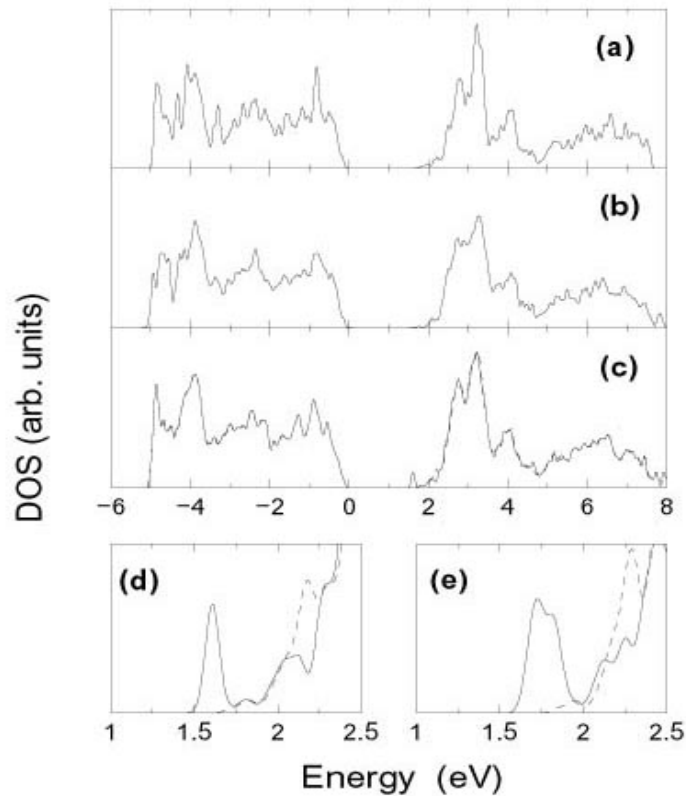


Figura 2.1 :Densitat d'estats electrònics calculat per un cristall de TiO₂ anatasa. El zero de l'energia es portat a l'extrem de la banda de valència del cristall d'anatasa lliure de defectes. Les línies contínues i les línies discontinues mostren la contribució de cada component de spin. (a) Cristall estequiometric lliure de defectes. (b) Model que conté vacants d'oxigen amb carrega +2, en una cel·la unitària que conté 32 àtoms. (c) El mateix que (b), però per la vacant neutra. (d) i (e) mostren un detall de la densitat d'estats al voltant del nivell de Fermi per a la vacant neutre d'oxigen, per a dues concentracions diferents de vacants d'oxigen: una per a cada 64 i l'altra per a cada 32 àtoms.

2.1.3 VALIDACIO EXPERIMENTAL DELS CALCULS

Encara que la preparació del material serà discutida més endavant (Capítol 4) ens proposem en aquest apartat validar els resultats teòrics mitjançant dos tipus d'experiments. L'absorció òptica que ens permetrà comprovar si hi ha un efecte de desplaçament cap el visible en funció de la concentració de vacants d'oxigen i la fotoconductivitat de les mostres subestequiomètriques en oxigen.

- Absorció Òptica

A la figura 2.2. es representa la variació dels coeficients d'absorció en funció de la longitud d'ona per a mostres d'òxid de titani de diferent estequiometria, dipositades sobre vidre i amb un gruix de 500 nm. Aquestes mesures han estat realitzades amb un espectrofotòmetre Helios Gamma d'un sol feix. S'observen certs aspectes força importants. El primer correspon al desplaçament de l'absorció cap a majors longituds d'ona per a la mostra subestequiomètrica. Això significa un desplaçament de l'absorció cap a la radiació visible. Encara que aquest desplaçament és d'uns pocs nanòmetres ja comença a ser important. D'igual manera també s'observa un augment en el coeficient d'absorció molt proper al gap. L'existència de la minibanda associada al defecte d'oxigen fa que el dintell d'absorció sigui desplaçat.

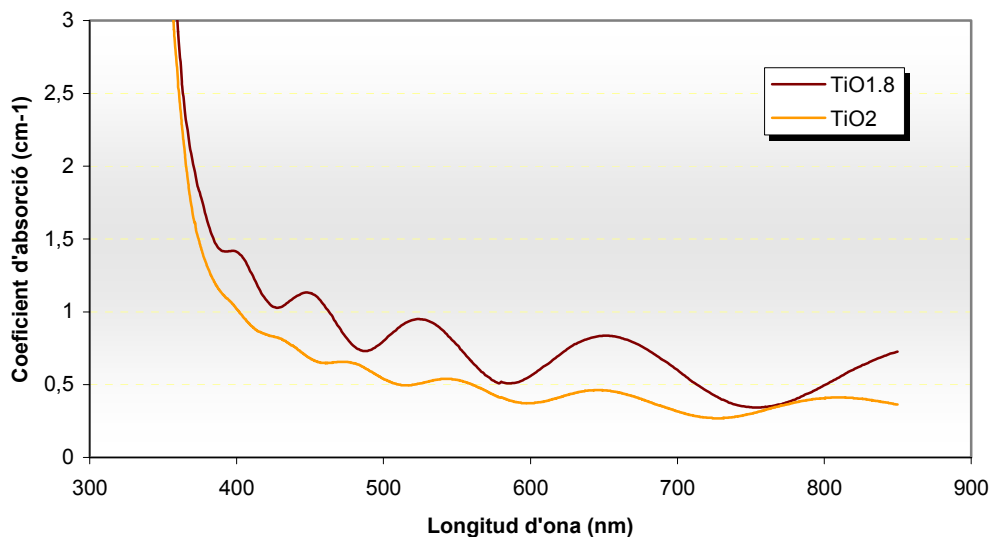


Figura 2.2 Evolució del coeficient d'absorció òptic per a mostres amb diferent estequiometria d'oxigen.

El segon aspecte important és que per a tot l'espectre visible, l'absorció òptica d'una pel·lícula subestequiomètrica és clarament diferent de zero, mostrant les ondulacions típiques associades a les interferències òptiques. Aquesta absorció només pot ser explicada per la promoció dels electrons de la minibanda cap a la banda de conducció de l'anatasa.

- **Fotoconductivitat**

Una altra tècnica que ens ha corroborat aquesta absorció en el visible ha estat la fotoconductivitat. Tal i com es pot observar a la figura 2.3, la fotoconductivitat que presenta una mostra subestequiomètrica dipositada sobre vidre és diferent de 0 en el rang de la radiació visible; mostra un màxim per a radiacions properes al gap electrònic (UV- visible) i a 500 nm, en la regió del visible. La separació entre ambdós màxims és de uns 0.7eV. Aquest resultat és consistent amb l'aproximació teòrica que s'ha emprat sempre i quan els electrons promoguts per la radiació visible provinguin de la minibanda situada dins del gap. La fotoconductivitat en la regió visible era nul·la per les pel·lícules estequiomètriques.

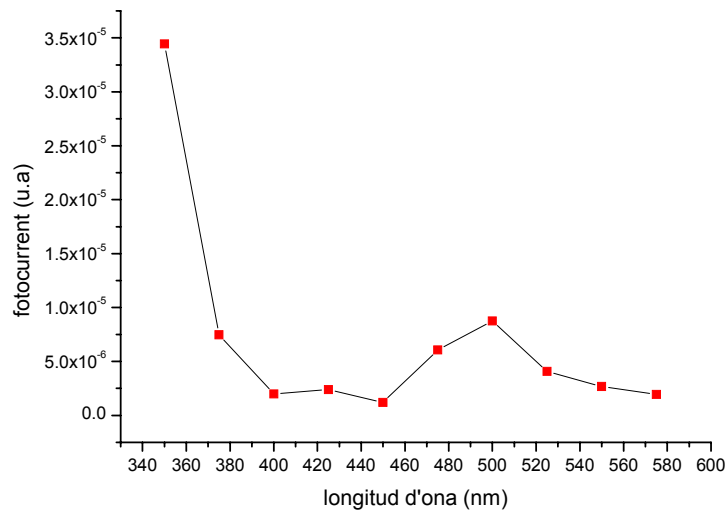


Figura 2.3. Fotoconductivitat d'una mostra subestequiomètrica en funció de la longitud d'ona de la radiació incident

¹REFERÈNCIES

- ¹ P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du, *Materials Letters*, 57, (2002), 794-801
- ² Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, *J. Mat. Sci. Lett.* 18, (1999), 127-129
- ³ D. Sanchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejon, J. M. Soler, *Int. J. Quant Chem.* 65(1999) , 453
- ⁴ P. W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Tercera Edició (1997), Ed. Oxford University Press
- ⁵ E. Artacho et al., *Phys. Stat. Sol (b)* 215 (1999), 809
- ⁶ I. Justicia, P. Ordejon, G. Canto, J.L. Mozos, J. Fraxedas, G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Figueras, *Adv. Mat* 14 (19), (2002), 1399-1402
- ⁷ P.J.D. Lindan, N.M. Harrison, M. J. Gillan, J.A. White, *Phys. Rev. B* 55 (1997), 15919