



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Efectes de la il·luminació sobre els òxids metàl·lics. Aplicacions a senyors de gasos i fotoreducció de CO₂

Marta Manzaneres Altés

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Programa de Doctorat en Nanociències

***Efectes de la il·luminació sobre els òxids metàl·lics.
Aplicacions a sensors de gasos i fotoreducció de CO₂.***

Tesi presentada per **Marta Manzanares Altés**

per optar al títol de **Doctora per la Universitat de Barcelona**



Tesi codirigida per:

Dr. Prof. Joan Ramón Morante
(Director i tutor)



Dèpartament d'Electrònica
Universitat de Barcelona



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Dra. Teresa Andreu
(Directora)



Institut de Recerca en
Energia de Catalunya (IREC)



Institut de Recerca en Energia de Catalunya
Catalonia Institute for Energy Research

A l'Ada

Agraïments

Doncs ja està. S'ha acabat. Costa de creure, però després d'anys d'esforços hem arribat al final del camí... hem fet el cim! No tinc millor manera de descriure el que han suposat aquests darrers anys per mi que comparar-ho amb una llarga excursió pels Pirineus, amb moments difícils en què toca grimpar per tarteres, però també amb estones plàcides en què mandreges al costat d'un rierol. I, al final del dia, malgrat la fatiga, la sensació d'haver-te esforçat el màxim t'omple més que la fita aconseguida. Però, evidentment, aquest cim no l'he fet en solitari: molta gent, tant a nivell professional com personal, m'hi han ajudat. Probablement oblidaré d'esmentar a alguna de les persones que s'ho mereixen, i a d'altres no els podré agrair mai prou el seu ajut. Totes elles són el millor que m'enduc d'aquest doctorat, i per això, a totes elles, gràcies pel vostre suport!

En primer lloc, voldria agrair als meus directors de tesi, el Dr. Joan Ramon Morante i la Dra. Teresa Andreu, l'oportunitat que em van donar de realitzar aquesta tesi sota la seva supervisió. La seva orientació durant aquests anys ha estat molt important.

En segon lloc, no voldria oblidar-me de tot el personal tècnic (dels Serveis Científics i Tecnològics de la UB, d'IREC o externs) sense la feina dels

quals aquesta tesi hagués estat impossible. A en Xavier Alcobé, en Josep Bassas i la Susanna Muriel, de la unitat de XRD, per la prestesa amb què analitzaven els munts i munts de mostres que els portava contínuament. A en Lorenzo Calvo, de la unitat de XPS, no només per les anàlisis sinó també per contestar una vegada darrera l'altra la infinitat de preguntes que li plantejava. A l'Albert Klass, pel seu suport tècnic i moral amb les mesures dels sensors per calderes de combustió tot i que no formin part d'aquesta tesi.

En tercer lloc, voldria mencionar a tots els professors i al personal d'administració i de serveis del Departament d'Electrònica i d'IREC, per facilitar-me la vida sempre que han pogut. En especial, voldria agrair al director del departament, l'Albert Cornet, per acollir-me durant el període d'escriptura.

Arriba el torn del companys de laboratori i de despatx, tant al Departament d'Electrònica com a IREC. Aquí la llista és llarga. A l'Olga Casals, en Cristian Fàbrega, en Daniel Prades, l'Aïda Varea, en Francisco Hernández, en Román Jiménez, en Luis Fernández, en Jordi Samà, la Cristina Flox, en Damián Monllor, en Marcel Skoumal, en Javier Rubio, l'Albert Duran, la Doris Cadavid, la Diouldé Sylla, l'Alex Carreté, l'Erdem Irtem, en Javier Vázquez, la Dolors Pla, en Víctor Izquierdo, en Moisés Espíndola, en Marcel Placidi, la Raquel Nafria, la Maria Ibáñez, l'Oriol Monereo i tants altres. Tots i cadascú de vosaltres m'heu aportat alguna cosa especial i si les enumerés totes no acabaria mai. Vull fer una menció especial pels "nens", l'Andrés Parra, la Laura Almar i l'Eleonora Falletti, per fer-me sentir com si tingués deu anys menys. Andrés, sabes que eres como un hermano pequeño para mí y que la puerta de nuestra casa siempre estará abierta para ti.

Als components del "tupper-free group", en Jordi Soriano, en Pau Bitlloch, en Javier Moya, en Ramon Planet, en Rodrigo Ledesma, la Laura

Casanelles, la Clàudia Trejo, en Guillermo Lázaro, en Xavier Clotet i en Xavier Fontané per amenitzar-me els dinars amb les converses “frikis” sobre pel·lícules, sèries, llibres i mil coses més. Fu, ja saps com n’ets d’especial! És molt difícil trobar amics com tu.

També voldria agrair a tots els amics i les amigues, de dins i de fora del món científic, el seu suport durant tots aquests anys: la Pilar Barrero, l’Ariadna Lozano, la Sol Cima, l’Aleix Bartomeu, en Miquel Sordera, en Jesús López, la Ingrid Cots, en Francisco Pino, la Judith Linacero, la Mar Tàpia, la Sara Figueres, en José María Fernández i un llarg etcètera. Alguns de vosaltres ni tant sols teniu massa clar a què he dedicat tants anys i esforços, però m’heu donat suport quan he necessitat esbargir-me i m’heu suportat també quan no estava d’humor per a bromes. I no, no m’oblido de vosaltres: l’Olga Campos, la Montse Espin i la Mireia Torralba. Heu estat, sou i sereu sempre especials, i sense la vostra amistat jo no seria qui sóc.

Per acabar, voldria agrair a tota la meva família el seu suport i els seus ànims durant tots aquests anys. En particular, vull agrair-li a la meva àvia Rosa haver mostrat sempre tant d’interès pel que faig, encara que li costi seguir les meves explicacions. Als meus pares, en Salvador i la Núria, per educar-me en la cultura de l’esforç, per animar-me sempre a seguir endavant i per despertar i incentivar en mi la curiositat per conèixer el perquè de les coses. Sou els meus pilars, i mai podré expressar en paraules tota la gratitud que mereixeu. Al meu marit, en Nacho, el meu millor amic i company de viatge, per aguantar amb resignació les meves jornades maratonianes al laboratori. Gràcies per haver compartit amb mi aquesta aventura. Ara ens toca decidir quin nou camí volem emprendre plegats.

Aquest treball no hauria estat possible sense el finançament de la beca de la Fundació Privada Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) i dels projectes NANOS-4 (MMP4-CT-2003-001528) i SOST-CO2 (CEN2008-1027)

Índex

Acrònims i Abreviatures	V
Símbols	VII
Capítol 1 – Introducció	1
1.1 Catàlisi heterogènia	3
1.1.1 Fonaments de la catàlisi heterogènia	3
1.1.2 Els catalitzadors	9
1.1.3 Estratègies de millora de la velocitat de reacció	12
Increment de la superfície específica	12
Increment de l'energia del sistema	13
1.2 Els semiconductors	15
1.2.1 El model de bandes	15
1.2.2 Absorció òptica: la fotoactivació	20
1.3 Efectes de la il·luminació: fotocàlisi heterogènia	25
1.4 Objectius i estructura d'aquesta tesi	28
<i>Referències</i>	<i>31</i>
Capítol 2 – Mètodes experimentals	33
2.1 Tècniques de caracterització i anàlisi	35
2.1.1 Cromatografia de gasos(GC)	35
2.1.2 Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)	38
2.1.3 Espectroscòpia Raman	42
2.1.4 Espectroscòpia de reflectància difusa UV-Visible (DRS)	44
2.1.5 Difracció de raigs X (XRD)	46

2.1.6	Mesura de la superfície específica mitjançant la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)	50
2.1.7	Microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i de rastreig (SEM)	52
2.1.8	Test de degradació del blau de metilè	53
2.2	Detalls experimentals	56
2.2.1	Tècniques de dipòsit	56
	Aerografia	56
	Micro-dropping	58
2.2.2	Estació de test de gasos	60
	Definicions dels paràmetres bàsics d'un sensor	62
2.2.3	Estació de fotoreducció del CO ₂	64
	Càlcul de les productivitats	67
	Càlcul dels potencials termodinàmics de reducció	68
	<i>Referències</i>	70
	Capítol 3 – Sensors de gasos	73
3.1	Introducció	75
3.2	Els materials sensors: WO ₃ , In ₂ O ₃ i SnO ₂	84
3.3	Fotoconductivitat i fotoconductivitat persistent	87
	3.3.1 Resultats	88
	3.3.2 Discussió	94
3.4	Sensors de gasos	100
	3.4.1 In ₂ O ₃ mesoporós	101
	3.4.2 WO ₃ mesoporós	103
	3.4.3 Nanofils de SnO ₂	109
	Resposta a gasos oxidants (NO ₂)	109
	Resposta a gasos reductors (CO)	116

3.4.4	Discussió	118
	Detecció de gasos oxidants: NO ₂	118
	Efecte de la humitat	122
	Efecte de la temperatura	124
	Detecció de gasos reductors: CO	125
3.5	Conclusions	127
	<i>Referències</i>	131
Capítol 4	Fotoreducció de CO₂	137
4.1	Introducció	139
4.2	Nanopartícules de TiO ₂ pur	148
4.2.1	Mètode de síntesi del TiO ₂	148
4.2.2	Caracterització òptica i estructural	153
	Propietats òptiques	153
	Propietats estructurals	154
4.2.3	Fotoreducció del CO ₂	161
	Proves de blanc	161
	Resultats de les mesures	163
4.3	Nanopartícules de TiO ₂ modificat amb Mg, Ca, In i Pt	166
4.3.1	Síntesi del TiO ₂ modificat	166
4.3.2	Caracterització òptica i estructural	167
	Propietats òptiques	167
	Propietats estructurals	169
4.3.3	Fotoreducció del CO ₂	182
	Resultats de les mesures	182
4.4	Taula de resultats	187
4.5	Discussió	189

ÍNDIX

4.6	Conclusions	200
	<i>Referències</i>	204
	Capítol 5 – Conclusions i perspectives futures	213
5.1	Conclusions generals	215
5.1.1	Sobre els sensors de gasos	216
5.1.2	Sobre la fotoreducció de CO ₂	217
5.2	Perspectives futures	220
5.2.1	Sobre els sensors de gasos	220
5.2.2	Sobre la fotoreducció de CO ₂	222
	Apèndix A – Articles publicats	225
	Apèndix B – Currículum científic	239

Acrònims i Abreviatures

AS	Aire sintètic
BE	Energia d'enllaç
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CAS	Identificació numèrica única per a compostos químics, polímers, etc.
CB	Banda de conducció
DRS	Espectroscòpia de reflectància difusa
FWHM	Amplada a mitja alçada
GC	Cromatografia de gasos
HR	Humitat relativa (%)
HR-TEM	Microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució
IDHL	Nivell de concentració de gasos amb risc imminent per la salut o la vida
IR	Radiació infraroja
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry.</i> (Organització que fixa els estàndards per a la nomenclatura de compostos químics.)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards.</i> (Nom que rep la base de dades de patrons XRD.)
K-M (o F(R))	Funció de Kubelka-Munk
LOC	Nivell preocupant de concentració de gasos
MB	Blau de metilè
MFC	Controlador de flux màssic
NHE	Elèctrode normal d'hidrogen
PPC	Fotoconductivitat persistent
SAED	Difracció d'electrons de l'àrea seleccionada

ACRÒNIMS, ABREVIATURES I SÍMBOLS

SEM	Microscòpia electrònica de rastreig
TCD	Detector de conductivitat tèrmica
TEM	Microscòpia electrònica de transmissió
UV	Radiació ultraviolada
UVA, UVB i UVC	Radiació UV tipus A (400 – 315 nm), tipus B (315 – 280 nm) i tipus C (280 – 100 nm)
VB	Banda de valència
XPS o ESCA	Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X
XRD	Difracció de raigs X

Símbols

a_{H^+}	Nombre de cations d'hidrogen
A	Espècie acceptadora d'electrons
A	Absorbància
A_0	Absorbància inicial
A_i	Àrea integrada del pic corresponent a la fase cristal·logràfica i
at%	Percentatge atòmic
c/s	Nombre de comptes per segon
D	Espècie donadora d'electrons
D	Mida del domini cristal·logràfic
d_{hkl}	Distància entre plans atòmics en un cristall
d_s	Densitat de llocs actius a la superfície
e	Unitat fonamental de càrrega ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C)
e^-	Electró
E_a	Energia d'activació
E_A	Energia del nivell acceptador d'electrons
E_{ads}	Energia d'adsorció
E_C	Energia cinètica
E_D	Energia del nivell donador d'electrons
E_{des}	Energia de desorció
E_F	Energia de Fermi
E_g	Amplada de la banda prohibida
E_g, A_{1g}, B_{1g}	Modes de vibració d'una xarxa cristal·logràfica
E_{RS}	Energia de reacció en superfície
E_{red}^0	Potencial estàndard de reducció

ACRÒNIMS, ABREVIATURES I SÍMBOLS

F	Constant de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$f(E)$	Distribució de Fermi
ΔG	Energia lliure de Gibbs
h^+	Forat
\hbar	Constant de Planck reduïda ($1.054\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
$h\nu$	Energia d'un fotó
ΔH	Entalpia de reacció
I_0, I_R, I_A, I_T	Intensitat d'un feix de llum incident, reflectit, absorbit i transmès, respectivament.
k	Constant de la velocitat de reacció
k	Constant de Boltzmann ($1.381\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)
k	Factor de forma
K_i	Constant d'adsorció d'un gas i
L_D	Longitud de Debye
m	Massa
m_{e^-}	Massa efectiva de l'electró
m_{h^+}	Massa efectiva del forat
m_{opt}	Massa òptima
n_a	Nombre de llocs actius a la superfície
N_D	Concentració de donadors d'electrons
O_2^-	Oxigen molecular adsorbit en superfície
O_L	Oxigen pertanyent a la xarxa d'un òxid metàl·lic
O_{-OH}	Oxigen pertanyent a un grup hidroxil adsorbit en superfície
O_0^x	Oxigen neutre en posició d'oxigen
P	Pressió
P_{CO_2}	Productivitat ponderada dels productes obtinguts de la fotoreducció del CO_2
p_i	Productivitat del subproducte i

P_i	Pressió parcial del gas i
r	Velocitat de reacció
R	Constant dels gasos ideals ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R	Resistència d'un semiconductor
R	Radi de les partícules
R	Reflectància
R_0	Resistència d'un sensor en aire sintètic
R_{Ox}	Resistència d'un sensor en presència d'un gas oxidant
R_{Red}	Resistència d'un sensor en presència d'un gas reductor
ΔR	Resposta d'un sensor
$\Delta R'$	Variació en % de la resistència induïda per la fotoconductivitat
$\Delta R''$	Grau de recuperació de la resistència en %
S	Sensibilitat d'un sensor
S_{BET}	Superfície específica
S_C	Selectivitat de productes amb carboni
T	Temperatura
u.a.	Unitats arbitràries
$V_o, V_o^{\cdot}, V_o^{\cdot\cdot}$	Vacants d'oxigen neutra, ionitzada un cop i doblement ionitzada, respectivament
W	Amplada de la zona de càrrega espacial
W_i	Abundància relativa de la fase cristal·logràfica i
wt%	Percentatge en pes
Z	Nombre d'electrons
β	Amplada a mitja alçada
ϵ_0	Permitivitat en el buit ($8.854\cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$)
ϵ_r	Constant dielèctrica relativa

ACRÒNIMS, ABREVIATURES I SÍMBOLS

θ	Angle de Bragg
θ_i	Recobriments superficials del gas i
λ	Longitud d'ona
τ_{10}	Temps de recuperació d'un sensor
τ_{90}	Temps de resposta d'un sensor
ϕ	Funció de treball
Φ	Flux radiant
$\Delta\phi_0$	Barrera potencial
ω_1	Freqüència d'una ona electromagnètica
Ω	Freqüència característica de vibració dels àtoms d'una xarxa

Capítol 1

Introducció

En aquest capítol inicial es contextualitzarà el present treball de recerca. En primer lloc, s'introduiran breument els conceptes bàsics de catàlisi heterogènia i les propietats dels òxids metàl·lics semiconductors. Tot seguit s'exposaran els efectes produïts per la llum sobre els semiconductors i com afecten al processos catalítics, donant lloc a la fotocatàlisi, essent els sensors de gasos fotoactivats i la fotoreducció del CO₂ dues de les seves possibles aplicacions. Finalment es presentaran els objectius i l'estructura d'aquesta tesi.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)

1.1 Catàlisi heterogènia

1.1.1 Fonaments de la catàlisi heterogènia

Segons el *Gran diccionari de la llengua catalana* [1], la catàlisi és un “*procés de canvi de velocitat de les reaccions químiques per l'acció d'una substància que es manté químicament inalterada*”. Quan aquesta substància facilita la reacció, rep el nom de catalitzador de la reacció. El catalitzador, doncs, augmenta la velocitat de la reacció però no n'altera la l'energètica ni la termodinàmica de reactius i productes.

En el cas concret de la catàlisi heterogènia, el catalitzador es troba en una fase diferent de la dels reactius i els productes. Habitualment, el catalitzador és un sòlid, mentre que els reactius i els productes estan en fase líquida o gasosa. Tal com es veurà més endavant, en el present treball s'han estudiat sistemes en que reactius i productes es troben en fase gasosa, mentre que el catalitzador està fixat sobre un substrat. L'objectiu principal d'aquesta secció és introduir els conceptes bàsics de la catàlisi heterogènia [2] que permetin entendre què succeeix en aquest tipus de sistemes.

Suposem que tenim dos reactius A i B que poden reaccionar per donar C i D segons la reacció bimolecular:



amb una entalpia de reacció ΔH .

La Figura 1.1 il·lustra gràficament els camins de la reacció en funció de si aquesta està o no mitjançada per un catalitzador.

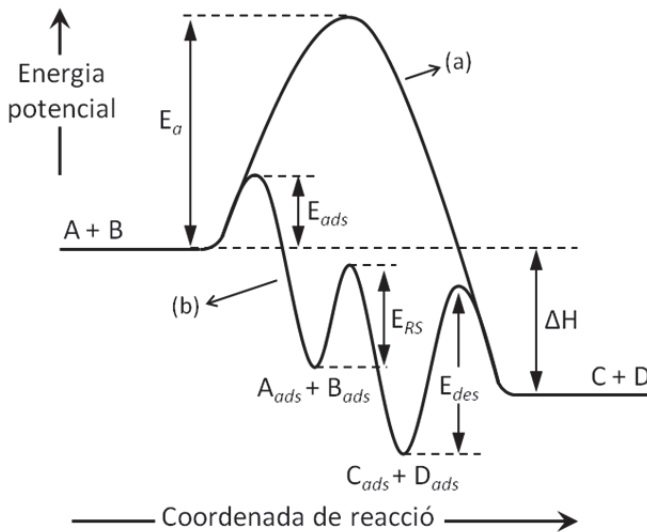


Figura 1.1 Energètica d'una reacció exotèrmica $A + B \rightarrow C + D$ (a) sense catalitzador i (b) amb catalitzador. El catalitzador possibilita un camí de reacció diferent amb una energia d'activació menor, mantenint la termodinàmica global del procés. (E_a , E_{ads} , E_{RS} i E_{des} corresponen a les energies d'activació, d'adsorció, de reacció en superfície i de desorció, respectivament; ΔH és l'entalpia de la reacció).

Si el procés no està mediat per un catalitzador, aquesta reacció tindrà lloc només quan l'energia del sistema sigui suficient per superar una certa energia potencial anomenada *energia d'activació* (E_a), i la velocitat de la reacció (r) vindrà donada per:

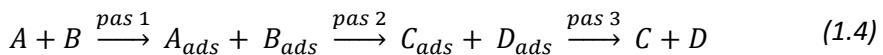
$$r = k [A][B] \quad (1.2)$$

on [A] i [B] són les concentracions dels reactius, i k la constant de la velocitat de reacció definida segons l'equació d'Arrhenius com:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.3)$$

essent A el factor preexponencial (característic de cada reacció), R la constant dels gasos ideals i T la temperatura absoluta del sistema.

En canvi, en catàlisi heterogènia, la reacció esdevé un procés en múltiples passos (Equació 1.4). En presència d'un catalitzador, A i B són primerament adsorbits (energia d'adsorció, E_{ads}). Llavors, les espècies adsorbides A_{ads} i B_{ads} poden reaccionar en la superfície (energia de reacció en superfície, E_{RS}) per donar lloc a C_{ads} i D_{ads} que, al seu torn, poden ser desorbits (energia de desorció, E_{des}) com a productes gasosos C i D.



E_{RS} és, de fet, la nova energia d'activació (E_a') de la reacció pròpiament dita. Ara bé, l'energia d'activació aparent (E_{ap}) de tot el procés ve donada per la contribució de les energies involucrades en els diferents passos, és a dir, per E_{ads} , E_{RS} i E_{des} . El resultat és que, malgrat la multiplicitat de passos, el valor de E_{ap} és inferior a l'energia d'activació inicial E_a i, per tant, la reacció es veu afavorida. Evidentment, la catàlisi heterogènia engloba molts altres casos que poden ser més o menys complexes que el cas aquí presentat. Per exemple, es pot donar el cas que un dels reactius interaccioni directament des de la fase gas amb les molècules adsorbides de l'altre reactiu. Un altre factor important és la mobilitat sobre la superfície de les espècies adsorbides, ja que si aquestes estan lligades molt fortament no podran migrar i, per tant, les possibilitats de que dos

reactius es trobin i reaccionin disminuiran de forma important [3]. No obstant, tal com s'ha comentat prèviament l'objectiu aquí és introduir els conceptes bàsics de catàlisi heterogènia necessaris per la comprensió d'aquesta tesi. Hom pot aprofundir en l'estudi dels processos catalítics, i en especial de la catàlisi heterogènia, en la literatura especialitzada [2-5].

El model més estès per explicar la reacció entre dues molècules adsorbides a la superfície d'un catalitzador és la cinètica de Langmuir-Hinshelwood. Segons aquest model, la velocitat de reacció r depèn de la constant de reacció k (definida prèviament a l'Equació 1.3, però que ara dependrà de la nova energia d'activació E_a') i dels valors dels recobriments superficials dels reactius, θ_A i θ_B , de la forma següent:

$$r = k \theta_A \theta_B \quad (1.5)$$

Aquesta expressió és molt similar a la plantejada en l'Equació 1.2, però substituint la concentració de cadascun dels reactius pel valor del recobriment θ_i , que és una mesura del nombre de molècules i adsorbides sobre el catalitzador i que varia com:

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + K_i P_i} \quad (1.6)$$

on K_i és la constant d'adsorció i P_i representa la pressió parcial de la molècula i en la fase gas.

Finalment, segons la llei de Van't Hoff,

$$K_i \propto e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}} \quad (1.7)$$

essent ΔH_i l'entalpia d'adsorció del reactiu i .

De les equacions aquí plantejades es pot veure fàcilment que la temperatura del sistema és el paràmetre principal que regeix la velocitat de

reacció en la catàlisi heterogènia ja que tant la constant de reacció k (Equació 1.3) com la constant d'adsorció K_i (Equació 1.7) depenen exclusivament d'aquesta temperatura. Ara bé, els valors de les entalpies d'adsorció/desorció dels reactius/productes poden afectar profundament a la cinètica d'una reacció química catalitzada en superfície [4] ja que, tal com s'ha comentat anteriorment, influeixen en el valor de E_{ap} . Si la temperatura és massa baixa, els reactius podrien no tenir l'energia necessària per adsorbir-se a la superfície. També podria succeir que la reacció es produeixi però que els productes no es desorbeixin. En aquest cas la superfície del catalitzador quedaria bloquejada, impedit l'adsorció de nous reactius i paralitzant la reacció. En l'altre extrem, si la temperatura és massa elevada, es podria produir una desorció dels reactius abans de que aquests tinguin temps a reaccionar, induint una disminució de la velocitat de reacció. Per tant, existeix un rang òptim de temperatures de treball per sobre i per sota del qual la reactivitat disminuirà. Aquest rang de temperatures és propi de cada sistema; és a dir, dependrà dels reactius i dels catalitzador que s'emprin.

Temperatura a part, hi ha altres consideracions que s'han de tenir en compte. Tal com s'ha anat comentant, en la catàlisi heterogènia les reaccions tenen lloc a la superfície del catalitzador i requereixen de l'adsorció prèvia dels reactius sobre aquesta superfície. Tenint en compte que les molècules dels reactius només poden adsorbir-se en unes posicions concretes de la superfície del catalitzador, anomenades *llocs actius*, tant la massa del catalitzador (m) com les pressions parcials dels reactius (P_i) són també dos paràmetres importants a tenir en compte, com exposarem breument a continuació.

Per una banda, el nombre de llocs actius (n_a) dependrà de la massa del catalitzador segons la relació següent:

$$n_a = m \cdot S_{BET} \cdot d_s \quad (1.8)$$

on S_{BET} és la superfície específica¹ del material i d_s la densitat de llocs actius en aquesta superfície. Així doncs, a priori una quantitat més elevada de catalitzador implicaria un nombre més elevat de llocs actius i, en conseqüència, una velocitat de reacció més gran. No obstant, això és així només fins a un cert valor de massa, anomenada *massa òptima* (m_{opt}), per sobre del qual la velocitat de reacció s'estabilitza i roman constant. Amb un excés de catalitzador, la major part no serà accessible als reactius i no contribuirà a la catàlisi (Figura 1.2). El valor de m_{opt} dependrà del disseny del reactor o dispositiu en què es dugui a terme la reacció catalítica.

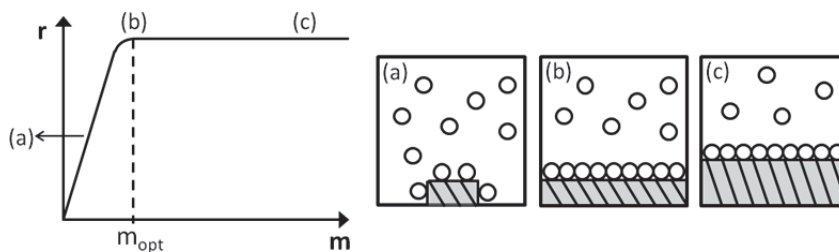


Figura 1.2 Evolució de la velocitat de reacció r en funció de la massa de catalitzador m quan (a) $m < m_{opt}$, (b) $m = m_{opt}$, i (c) $m > m_{opt}$. (m_{opt} equival a la massa òptima de catalitzador)

De l'altra banda, tal com s'ha vist en l'Equació 1.6, el recobriment del catalitzador per part de les espècies en fase gas depèn de la pressió parcial (i.e., de la concentració) d'aquestes espècies, i la velocitat de reacció augmentarà amb P_i . Ara bé, aquest recobriment tendeix a un màxim, que s'assoleix quan tots els llocs actius estan ocupats. A partir d'aquest punt, com en el cas anterior, r s'estabilitza (Figura 1.3).

1 La tècnica basada en l'isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que permet estimar el valor de la superfície específica, està explicada més endavant a la secció 2.1.6 del Capítol 2.

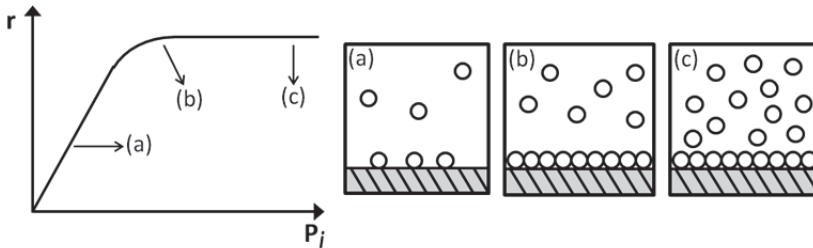


Figura 1.3 Evolució de la velocitat de reacció r en funció de les pressions parcials P_i dels reactius. (a) r augmenta amb la pressió parcial, fins arribar a (b) el recobriment total de la superfície del catalitzador. Passat aquest punt, (c) r roman constant encara que P_i augmenti.

1.1.2 Els catalitzadors

Fins ara hem exposat el funcionament bàsic de la catàlisi heterogènia, sense concretar però quins materials poden actuar com a catalitzadors. En aquest apartat explicarem quins són els tipus de catalitzadors més comuns i perquè s'han escollit els òxids metàl·lics per dur a terme aquest treball de recerca.

El primer pas necessari per a una reacció de catàlisi heterogènia implica l'activació de les molècules reactives a través de la seva adsorció sobre la superfície del catalitzador. Aquest pas d'activació suposa la formació d'un fort lligam químic amb la superfície del catalitzador anomenat *quimisorció*. Aquest mode d'adsorció, en el cas dels processos redox, implica un intercanvi d'electrons. La quimisorció és específica de la naturalesa de les espècies implicades; és a dir, només són possibles certes combinacions adsorbat-adsorbent [4]. En conseqüència, la tria del catalitzador dependrà dels reactius implicats en la reacció que es vol dur a terme.

Existeixen molts tipus de materials utilitzats en els processos de catàlisi. Tanmateix, els materials més comunament emprats són els metalls, els òxids i

els sulfurs. El present treball de recerca està focalitzat en aplicacions en què estan involucrades reaccions d'oxidació i reducció (reaccions *redox*) i, tal com s'ha avançat anteriorment, els catalitzadors emprats pertanyen al grup dels òxids metàl·lics semiconductors. Aquesta tria es basa, en primer lloc, en les propietats electròniques d'aquests materials pel fet de ser semiconductors [6, 7] (que descriurem més endavant en la secció 1.2.) i, en segon lloc, en el paper fonamental que juga l'oxigen en les reaccions redox [8-10].

Les estructures cristal·logràfiques dels òxids metàl·lics estan formades per cations metàl·lics, M^{n+} , coordinats de diverses maneres amb els anions oxigen, O^{2-} , habitualment amb coordinació octaèdrica, de forma que la càrrega total de la xarxa és neutra. No obstant, ateses les dimensions finites dels cristalls i tenint en compte simplement consideracions de simetria, l'estructura electrònica de la superfície, on els àtoms o ions tindran necessàriament una coordinació insaturada (i.e. incompleta), serà diferent de l'estructura del interior de la xarxa [9]. En considerar les propietats catalítiques d'un material, cal tenir en compte aquests àtoms amb coordinació no saturada ja que poden esdevenir llocs actius per a l'adsorció d'altres molècules sobre la superfície. La Figura 1.4 ((a)-(d)) mostra esquemàticament alguns exemples d'adsorció sobre els cations i anions de la superfície amb baixa coordinació.

Una altre factor que influeix en les propietats de la superfície dels òxids metàl·lics és la presència de diferents defectes estructurals o impureses adsorbides en la superfície. Des d'un punt de vista termodinàmic, a qualsevol temperatura que no sigui el zero absolut les oscil·lacions tèrmiques dels àtoms donen com a resultat la formació de defectes en l'estructura cristal·logràfica [11]. Les vacants, els àtoms intersticials, les impureses i les dislocacions, entre d'altres, són alguns dels defectes que es poden produir. En la química de

superfície, i en especial per les aplicacions catalítiques, els defectes presents en la superfície del catalitzador prenen una especial rellevància, ja que alteren les propietats físico-químiques del material [12, 13]. En el cas dels òxids metàl·lics, la presència de vacants d'oxigen en la superfície és habitual i de particular importància a causa de la seva alta reactivitat com a llocs actius [8, 14], facilitant la quimisorció de reactius i l'intercanvi d'electrons en aquests punts. A mode d'exemple, la Figura 1.4 (e) mostra l'adsorció d'una molècula de diòxid de carboni sobre la superfície d'un òxid metàl·lic a través d'una vacant d'oxigen.

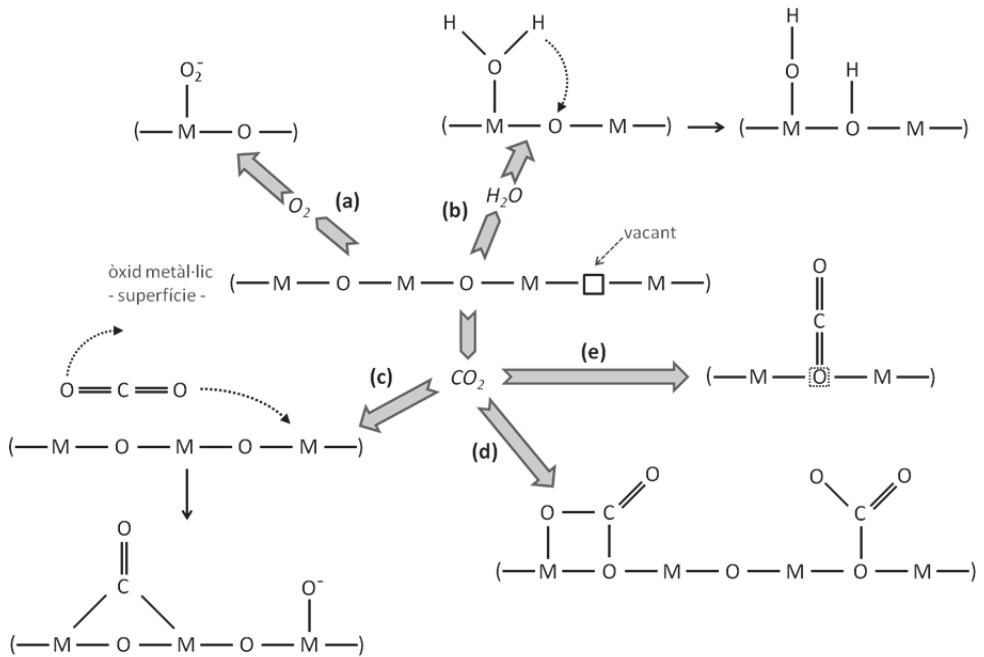


Figura 1.4 Representació esquemàtica de quimisorció d'alguns gasos sobre la superfície d'un òxid metàl·lic (M: catió M^{n+} ; O: anió O^{2-}). Es mostren: (a) l'adsorció molecular de l'oxigen; la dissociació de (b) l'aigua i (c) el diòxid de carboni; (d) la formació de carbonats; (e) l'adsorció en una vacant d'oxigen.

1.1.3 Estratègies de millora de la velocitat de reacció

Tal com s'ha exposat prèviament, tant l'àrea accessible del catalitzador com l'energia del sistema juguen un paper fonamental en la velocitat de la reacció catalítica. En aquest apartat comentarem breument algunes de les estratègies emprades per millorar aquests aspectes.

Increment de la superfície específica

Una manera d'incrementar la superfície específica del catalitzador i, per tant, el nombre de llocs actius disponibles per l'adsorció dels reactius, es basa en intentar maximitzar la proporció àrea/volum, ja sigui augmentant-ne la porositat o disminuint-ne les dimensions. Els materials amb alta porositat, com ara les estructures microporoses (mida de porus < 2 nm) i mesoporoses (mida de porus entre 2 nm i 50 nm) [15], presenten una àrea superficial enorme gràcies a les seves estructures obertes (Figura 1.5), motiu pel qual són altament emprats com a catalitzadors o com a suport del catalitzador [16]. Les zeolites són un referent entre les estructures microporoses, mentre que entre els materials mesoporosos trobem les estructures tipus MCM [17], SBA i KIT, entre d'altres [18].

D'altra banda, els nanomaterials (aquells en què, com a mínim, una de les seves dimensions està per sota dels 100 nm [19]) també permeten assolir valors elevats de la superfície específica ja que posseeixen una fracció elevada d'àtoms superficials per unitat de volum (Figura 1.6). Les formes geomètriques en què es poden sintetitzar les nanoestructures són molt variades segons la seva relació d'aspecte ("*aspect ratio*"), i inclouen les nanopartícules, els nanofils, els nanotubs, etc. [20]. Els nanomaterials també presenten altres

avantatges quant a les seves característiques electròniques que discutirem més endavant en la secció dedicada als semiconductors.

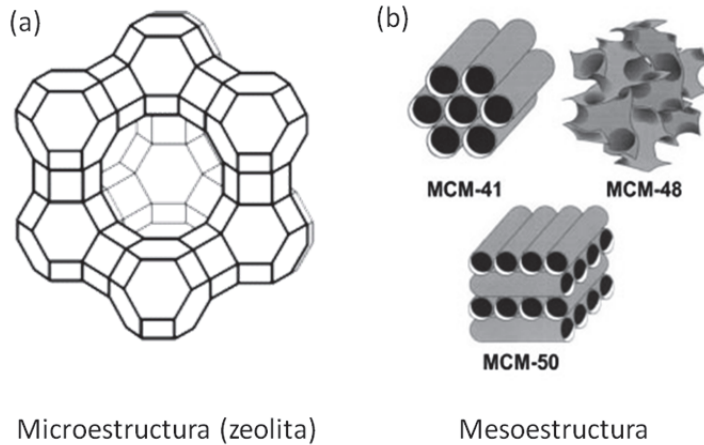


Figura 1.5 Exemples d'estructures (a) microporoses (zeolites) i (b) mesoporoses.

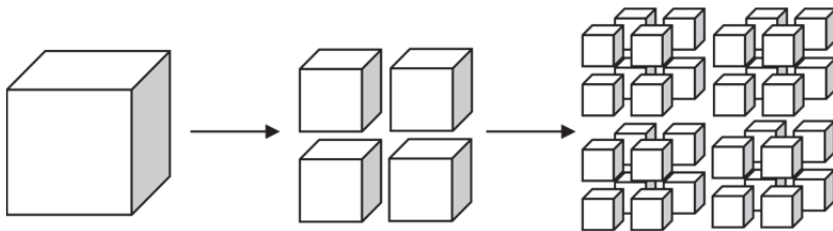


Figura 1.6 Representació esquemàtica de com augmenta l'àrea superficial en disminuir la mida del material, tot mantenint el mateix volum.

Increment de l'energia del sistema

Per bé que el mètode tradicional de subministrar l'energia necessària al sistema per a què es produeixi la reacció catalítica és a través de l'activació tèrmica, també es pot proveir aquesta energia per altres mecanismes. Algunes de tècniques emprades passen per l'ús d'ultrasons, de potencials elèctrics o de

radiació lumínica, donant lloc a la sonocatàlisi [21], l'electrocatalàlisi [22], la fotocatalàlisi [23] i la fotoelectrocatalàlisi [24].

Aquest treball de recerca està focalitzat en els efectes de la radiació ultraviolada i visible sobre els òxids metàl·lics i, per tant, en la fotocatalàlisi. En la Secció 1.3. detallarem les diferències principals entre la termocatàlisi heterogènia, el funcionament de la qual s'ha introduït en el present apartat, i la fotocatalàlisi.

1.2 Els semiconductors

Per tal de poder entendre el paper dels semiconductors com a catalitzadors en les reaccions fotocatalítiques, cal en primer lloc tenir presents alguns conceptes bàsics sobre els semiconductors, que hom pot ampliar en la literatura especialitzada [24-26]. Presentem aquí alguns d'aquests conceptes, com ara el model de bandes, l'absorció òptica i els processos de generació i recombinació de càrregues.

1.2.1 El model de bandes

En funció de la seva capacitat per conduir l'electricitat, es poden classificar els materials en tres categories principals: conductors, aïllants (també anomenats dielèctrics) i semiconductors. En els conductors els electrons es poden moure lliurement, mentre que en un aïllant no es produeix moviment d'electrons. Els semiconductors es caracteritzen per un comportament electrònic intermedi i que s'explica habitualment mitjançant el model de bandes [6, 27].

En un sòlid, els àtoms s'agrupen en un cert ordre de forma que els seus estats electrònics interactuen donant lloc a uns nivells energètics, l'agrupació dels quals formen bandes. La configuració i mida d'aquestes bandes dependrà de les distàncies interatòmiques. La teoria de bandes postula l'existència de dues bandes en un sòlid cristal·lí: la banda de valència (VB²) –nivells energètics ocupats per electrons– i la banda de conducció (CB³) –nivells energètics buits–. Les bandes de valència i de conducció estan separades per una banda prohibida l'amplada de la qual (E_g) determinarà la conductivitat del material. En un aïllant, la banda prohibida és molt ampla, mentre que en un conductor hi ha una absència d'aquesta zona prohibida a causa del solapament dels nivells plens i buits (Figura 1.7).

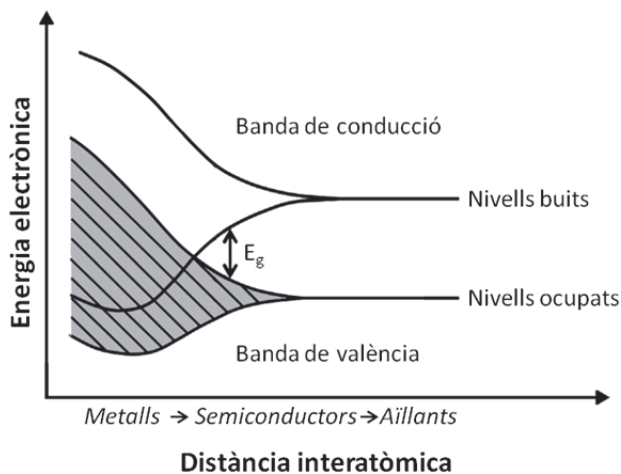


Figura 1.7 Esquema dels nivells energètics pels metalls, els semiconductors i els aïllants. Els nivells buits i ocupats en els metalls se superposen, mentre que en els semiconductors i els aïllants estan separats per una banda prohibida amb amplada E_g .

² De les sigles en anglès "Valence Band"

³ De les sigles en anglès "Conduction Band"

Conceptualment, un semiconductor és igual a un aïllant, però amb un valor de banda prohibida comparativament baix. Per tant, la línia que separa un semiconductor d'un aïllant és molt tènue i existeixen discrepàncies en la literatura sobre els valors de banda prohibida que diferencien l'un de l'altre [6, 24, 27]. Per aquest motiu, s'acaba definint un semiconductor com aquell aïllant amb un ample de banda prohibida suficientment petit per permetre l'excitació tèrmica dels portadors de càrrega a temperatura ambient, i.e., una concentració significativa d'electrons a la banda de conducció quan el semiconductor està a ≈ 300 K [24, 25]. La densitat d'electrons resultant ve caracteritzada per la distribució de Fermi ($f(E)$), i el nivell de Fermi (E_F) correspon a una probabilitat d'ocupació dels electrons de 0.5.

Els semiconductors poden classificar-se en intrínsecs o extrínsecs, segons si contenen o no impureses.

Un semiconductor intrínsec és aquell que no conté cap impuresa. En aquest cas, la generació de portadors de càrrega es produeix gràcies a l'excitació dels electrons des de la VB a la CB. Com que per cada electró (e^- , portador de càrrega negativa) promocionat a la CB es genera un forat (h^+ , portador de càrrega positiva) a la VB, el nivell de Fermi se situa aproximadament al mig de la banda prohibida (Figura 1.8 (a)).

En canvi, un semiconductor extrínsec es caracteritza per la presència d'impureses i/o defectes que introdueixen nivells energètics donadors o acceptadors d'electrons. Els nivells donadors proporcionen un excés d'electrons a la banda de conducció sense generar els forats corresponents a la banda de valència, donant lloc als semiconductors de tipus n (Figura 1.8 (b)). Per contra, els nivells acceptadors capturen electrons de la banda de valència, generant-hi un excés de forat i donant lloc als semiconductors de tipus p (Figura 1.8 (c)).

En ambdós casos el nivell de Fermi es desplaça, acostant-se a la CB pels semiconductors de tipus *n* i a la VB en el cas dels semiconductors de tipus *p*.

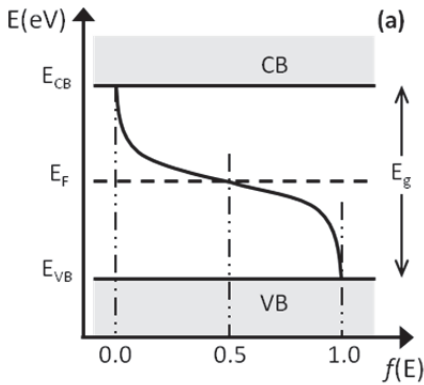
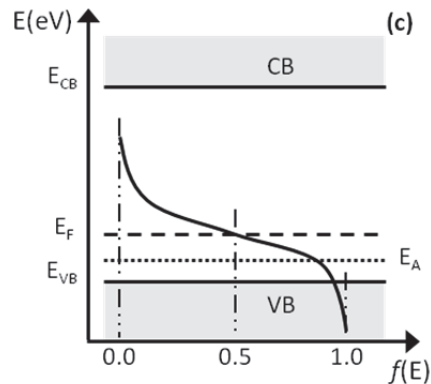
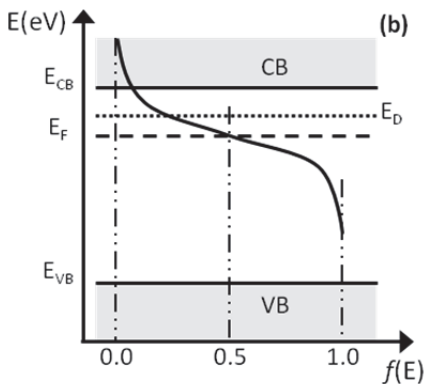


Figura 1.8 Diagrama de bandes i distribució de Fermi $f(E)$ per un semiconductor (a) intrínsec, (b) extrínsec tipus *n* i (c) extrínsec tipus *p*.

E_{CB} , E_{VB} , E_F , E_g , E_D i E_A representen les energies de la vora inferior de la banda de conducció, la vora superior de la banda de valència, el nivell de Fermi, l'amplada de banda prohibida, el nivell donador i el nivell acceptador, respectivament.



Tot i que a la Figura 1.8 es mostren les bandes planes, aquest model és aplicable a l'interior del material sense tenir en compte la seva interacció amb el medi. No obstant, quan el semiconductor està en contacte amb espècies electroactives (com, per exemple, un electròlit, un altre semiconductor, un gas reductor o oxidant, etc.), a la superfície del semiconductor les bandes es corben ("band bending") formant una zona de càrrega espacial, d'amplada W , i una barrera potencial $\Delta\phi_0$ que dificulten (o afavoreixen) la transferència de càrrega entre el semiconductor i l'espècie en contacte amb la seva superfície [24, 26].

La Figura 1.9 (a) mostra una representació esquemàtica de la curvatura de les bandes en el cas d'una partícula semiconductora de tipus n de mida gran.

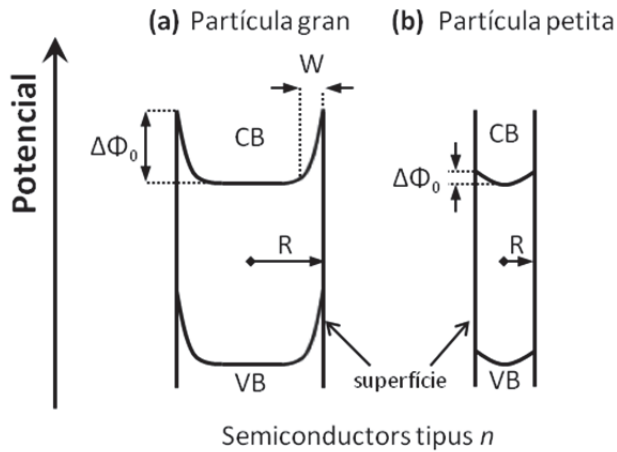


Figura 1.9 Formació de la zona de càrrega espacial W en partícules semiconductores (a) grans i (b) petites de radis R . Per les partícules petites, la barrera potencial $\Delta\Phi_0$ i la curvatura de les bandes es pràcticament negligible.

En aquest cas, la barrera potencial formada respon a l'equació:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{2e} \left(\frac{W}{L_D}\right)^2 \quad (1.9)$$

on k és la constant de Boltzmann, T la temperatura absoluta, e la unitat fonamental de càrrega i L_D la longitud de Debye que, per un semiconductor tipus n , es defineix com:

$$L_D \approx \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{e^2 N_D}} \quad (1.10)$$

Essent ϵ_r i ϵ_0 la constant dielèctrica relativa del semiconductor i la permitivitat en el buit, respectivament, i N_D la concentració de donadors d'electrons.

Si la mida de la partícula és petita, llavors la barrera potencial passa a dependre del seu radi R (Equació 1.11) [28].

$$\Delta\phi_0 = \frac{kT}{2e} \left(\frac{R}{L_D} \right)^2 \quad (1.11)$$

En l'apartat 1.1.3 introduïem alguns avantatges que presenten els nanomaterials respecte dels materials convencionals gràcies a la seva major proporció superfície/volum. Aquí veiem com, a més, una mida de partícula petita disminueix també la barrera potencial (Figura 1.9 (b)) i, en el cas en què $R \ll L_D$, el sistema es pot aproximar al model de bandes planes.

1.2.2 Absorció òptica: la fotoactivació

Formalment, de tot l'espectre electromagnètic, es considera que el rang òptic abasta aquella radiació amb longituds d'ona compreses entre 100 nm i 1 mm. Aquest rang inclou tres regions: les radiacions ultraviolada (UV) (100 – 400 nm), visible (400 – 800 nm) i infraroja (IR) (800 nm – 1 mm)⁴.

L'absorció de la radiació IR per part d'un semiconductor és molt baixa i té lloc principalment a través de la interacció de la llum amb les oscil·lacions de la xarxa (fonons). No obstant, en augmentar l'energia de la radiació, s'acaba produint un increment brusc de l'absorció degut a una transició electrònica entre la VB i la CB. Aquesta transició, anomenada absorció fonamental, es dona quan l'energia ($h\nu$) del fotó és superior a l'amplada de la banda prohibida (E_g) del semiconductor i s'utilitza en la creació d'un parell electró-forat (e^-h^+).

Les transicions electròniques entre bandes es divideixen en transicions directes i transicions indirectes, en funció de si la transició es pot produir únicament amb l'energia proporcionada pel fotó o si, al contrari, necessita l'assistència d'un fonó (Figura 1.10). Aquesta característica és pròpia del

⁴ Rangs establerts segons la ISO 21348.

semiconductor i dependrà de la seva estructura cristal·logràfica i del tipus d'àtoms que el componen. Els estats de mínima energia de la CB i de màxima energia de la VB venen caracteritzats per el moment del cristall (vector- k) en la zona de Brillouin. Quan el vector- k és el mateix per la CB i la VB, la transició és directa i parlem d'un semiconductor de banda prohibida directa. En cas contrari, un fonó ha de participar en el procés per tal de conservar el moment total del cristall; parlem llavors d'una transició indirecta i el semiconductor és de banda prohibida indirecta.

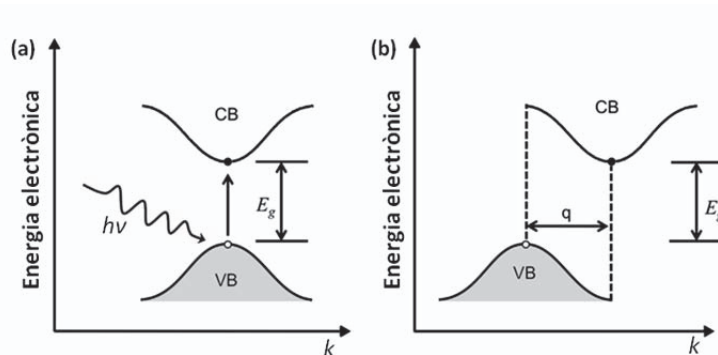


Figura 1.10 Transicions electròniques entre bandes en semiconductors de banda prohibida (a) directe i (b) indirecte. En el segon cas, la transició està assistida per un fonó amb vector d'ona q .

Així doncs, quan il·luminem un semiconductor amb una font de llum amb l'energia adequada, incrementem significativament la densitat de portadors de càrrega ja que per cada fotó incident obtindrem un parell electró–forat fotogenerat. Aquesta propietat fa dels semiconductors uns materials molt atractius per múltiples aplicacions i rau en la base de la fotocatalisi.

Els semiconductors fotoactivats s'empren com a catalitzadors ja que els portadors de càrrega poden viatjar fins a la superfície del material on interactuen amb espècies donadores (D) o acceptadores (A) d'electrons i donen lloc a les reaccions desitjades (Figura 1.11). No obstant, també té lloc el procés

invers, és a dir, la recombinació de càrregues. Aquest fenomen pot donar-se tant a l'interior del material (ja sigui per recombinació directa banda a banda o amb la participació de defectes i impureses) com en la seva superfície. L'excés d'energia alliberada en una recombinació pot traduir-se en l'emissió d'un fotó (i.e. fotoluminescència) o transmetre's a la vibració de la xarxa com a fonó.

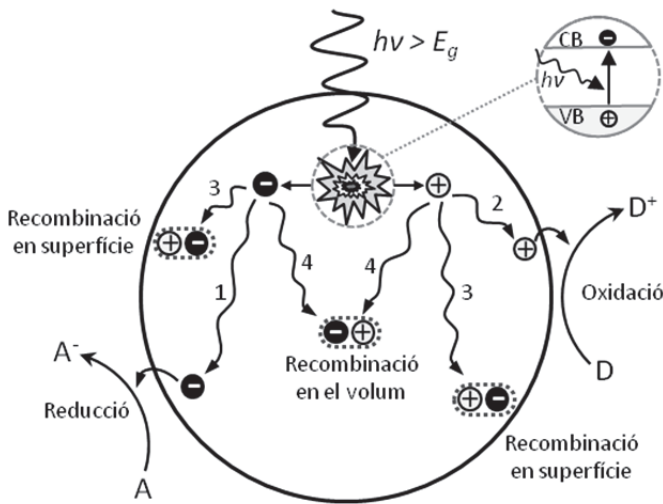


Figura 1.11 Casuística dels parells electró-forat fotogenerats. Els portadors viatgen a la superfície del semiconductor on poden (1) reaccionar amb una espècie acceptadora A, (2) reaccionar amb una espècie donadora D o (3) recombinar. (4) La recombinació pot donar-se també en el volum interior del material.

En aquest punt cal esmentar la discrepància existent en la literatura sobre l'efecte de les dimensions de les partícules en el processos de recombinació i, per tant, en la fotoreactivitat [29]. Per una banda, una disminució de la mida facilita la difusió dels portadors de càrrega cap a la superfície, sumant-se a l'efecte produït per l'increment de la ràtio superfície/volum comentada en la Secció 1.1.3. De l'altra banda, però, en disminuir el volum, disminueix la separació espacial de càrrega, i el ritme de recombinació superficial augmenta. A més, per a mides de partícules

extremadament petites ($\leq 10\text{nm}$), es produeix el que es coneix com confinament quàntic, un dels efectes del qual és l'engrandiment de l'ample de la banda prohibida [28, 29]. Segons el model de Brus [30], la variació de E_g amb el radi R de les partícules vindrà donada per:

$$E_g(R) = E_g(R = \infty) + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_{h^+}} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_r R} \quad (1.12)$$

on m_{e^-} i m_{h^+} són les masses efectives de l'electró i del forat, respectivament, i $E_g(R=\infty)$ el valor de l'ampla de banda prohibida del semiconductor macroscòpic. El segon terme de l'Equació 1.12, corresponent a l'efecte del confinament quàntic, incrementa el valor de E_g en $1/R^2$, mentre que l'últim terme, que respon a les interaccions coulombianes, el disminueix en $1/R$.

A banda de les característiques bàsiques dels semiconductors fins aquí esmentades, els òxids metàl·lics presenten unes característiques electròniques pròpies que els fan molt atractius com a catalitzadors en els processos fotoactivats.

En primer lloc, els òxids metàl·lics semiconductors poden classificar-se en dos grups en funció de si el catió és un metall de transició amb coordinació d^0 –orbital buit– (p.e. TiO_2 , WO_3 ,...) o si la configuració és d^{10} –orbital ple– (p.e. SnO_2 , In_2O_3 ,...). En el cas concret dels òxids binaris, el màxim de la banda de valència està format per orbitals d'oxigen 2p. Això vol dir que un forat fotogenerat en la VB tindrà un caràcter fortament oxidant [7].

Tanmateix, la característica més important és que la major part dels òxids metàl·lics, a diferència d'altres semiconductors com ara els sulfurs i els fosfurs, són resistents a la fotocorrosió, en especial a la fotooxidació [7, 31]. És a dir, que la posició del seu potencial d'oxidació respecte de la banda de valència, restringeix els processos de fotooxidació del propi semiconductor que

CAPÍTOL 1

durien a la seva degradació. Aquesta característica fa dels òxids metàl·lics semiconductors uns materials adients per a aplicacions fotocatalítiques que involucrin processos redox.

1.3 Efectes de la il·luminació: fotocatàlisi heterogènia

En els apartats anteriors hem introduït els conceptes bàsics de la catàlisi heterogènia així com dels semiconductors i els processos que hi tenen lloc quan aquests s'il·luminen. En aquest apartat mostrarem els efectes que té la radiació lumínica sobre les reaccions catalítiques que es donen en la superfície d'un semiconductor, i quines són les diferències principals entre la termocatàlisi i la fotocatàlisi.

Fa dècades que es coneix que la llum pot alterar les propietats tant d'adsorció com catalítiques dels semiconductors [32], i aquestes alteracions poden propiciar algunes reaccions. La fotocatàlisi heterogènia és aquell procés catalític en què la reacció química es produeix gràcies a l'efecte de la llum sobre el catalitzador [6, 23]. En línies generals, el procés és similar al de la catàlisi heterogènia però, enlloc d'una activació tèrmica, la fotocatàlisi implica una activació del catalitzador mitjançant fotons. Com a conseqüència, el pas 2 de l'Equació 1.4 inclou:

- i) L'absorció dels fotons pel catalitzador
- ii) La creació de parells electró-forat

iii) La subseqüent reacció de transferència de portadors

Per tant, tot i que el funcionament bàsic és el mateix en ambdós casos, es produeixen algunes diferències que cal tenir en compte. Les consideracions anteriorment esmentades sobre les concentracions dels reactius es mantenen [32]. Cal, però, reavaluar el paper de la quantitat de catalitzador i de la temperatura, així com estudiar els efectes de la longitud d'ona i el flux de la llum emprada [33].

En el cas de la massa de catalitzador, segueix havent-hi un valor de massa òptim però, en la fotocatalisi heterogènia, aquest valor, a més de dependre de la superfície específica, també dependrà de la capacitat d'absorció de la radiació amb què s'il·lumina el material catalític. Si el gruix de catalitzador és superior a la capacitat de penetració de la radiació en el material, hi haurà una part d'aquest material que estarà "a l'ombra". Per tant, no s'hi podran generar parells electró-forat i no contribuirà en el procés fotocatalític. Ans al contrari, una quantitat en excés de catalitzador pot propiciar la recombinació de portadors en l'interior del material, disminuint-ne la seva densitat a la superfície i la probabilitat de transferència electrònica amb els reactius adsorbits.

Pel que fa a la temperatura, si es fa una interpretació purista de la definició de la fotocatalisi, la temperatura no afecta a la constant de velocitat, ja que la reacció està activada exclusivament per la incidència dels fotons sobre el catalitzador, i no per l'excitació tèrmica. No obstant, no es pot obviar, des d'un punt de vista pràctic, que els sistemes no es troben a 0 K, sinó a una certa temperatura T (p.e., temperatura ambient). Per tant, malgrat que la reacció no es pugui dur a terme només amb aquesta temperatura (i.e., en absència d'il·luminació), sí que afectarà a la constant d'adsorció/desorció de les

molècules sobre la superfície del catalitzador (Equació 1.7) i tindrà una influència real, encara que petita, en la fotoactivitat [33]. De fet, alguns autors senyalen que un augment en la temperatura és contraproductiu i que disminueix els efectes catalítics positius de la llum [32].

Finalment, referent a la radiació lumínica, caldrà tenir en compte dos paràmetres principals: la longitud d'ona i el flux radiant. Tal com s'ha vist a l'apartat 1.2, per generar els parells electró-forat, la longitud d'ona de la llum ha de ser tal que l'energia dels fotons sigui igual o superior a l'amplada de la banda prohibida del semiconductor emprat com a catalitzador. Per sota d'aquest valor, no es pot produir la fotocatalisi. Aquesta condició imposa certes restriccions a l'hora de triar tant el semiconductor (segons el valor del seu ampla de banda prohibida) com la font de llum (segons l'espectre de longituds d'ona que emeti). D'altra banda, com que el nombre de portadors fotogenerats depèn del nombre de fotons incidents, per a valors moderats del flux radiant Φ de la font de llum, la velocitat de reacció (r) del procés fotocatalític serà proporcional a aquest flux. Ara bé, per valors elevats de flux, aquesta proporcionalitat decau ja que un nombre molt elevat de portadors du a un increment en el ritme de recombinacions electró-forat, i la velocitat de reacció arriba a un nivell de saturació [32, 33]. Cal recordar que aquest procés de recombinació, en els semiconductors amb amplada de banda prohibida indirecta, és exotèrmic i, per tant, pot produir un escalfament del catalitzador.

En definitiva, la fotocatalisi heterogènia és un procés altament complex que involucra multitud de paràmetres que en dificulta el seu estudi. Segons la seva aplicació última, caldrà avaluar el pes de cadascun dels condicionants per tal de triar el(s) catalitzador(s), la font de llum, etc. més adients.

1.4 Objectius i estructura d'aquesta tesi

Per tal de contextualitzar el treball realitzat en aquesta tesi, en aquest capítol introductorí s'han presentat el funcionament de la catàlisi heterogènia, les propietats i característiques dels semiconductors (en especial, les dels òxids metàl·lics) i quins són els mecanismes que regeixen la fotocatàlisi heterogènia.

Com hem vist, aprofitant els efectes de la llum sobre els òxids metàl·lics semiconductors, es pot proporcionar l'energia suficient al sistema per tal de que es produeixin les reaccions desitjades. Això permet treballar a temperatura ambient sense necessitat de calefactar el sistema, el que es tradueix en una sèrie d'avantatges com ara l'estalvi energètic o la seguretat.

L'objectiu d'aquest treball de recerca és l'estudi de dues aplicacions concretes de la fotocatàlisi heterogènia: els sensors químics de gasos i la fotoreducció del CO₂.

A més del seu caire mediambiental, ambdues aplicacions tenen en comú (1) l'ús dels òxids metàl·lics semiconductors com a catalitzadors, (2) la interacció d'un gas amb la superfície del catalitzador, (3) la utilització de llum,

sigui ultraviolada o visible, per a l'activació de la reacció i (4) que la reacció que es vol promoure es de tipus redox.

Tanmateix, malgrat que els mecanismes subjacents en aquestes aplicacions són els mateixos, les seves finalitats últimes són ben diferents. En el cas de la fotoreducció del CO_2 , es vol reduir la molècula de diòxid de carboni per obtenir hidrocarburs, alcohols, etc. reutilitzables com a combustibles. Per tant, caldrà analitzar els productes de les reaccions catalítiques. En canvi, en el cas dels sensors de gasos, l'interès rau en ser capaços de determinar la concentració d'un gas concret. Com que aquest gas pateix una reducció o una oxidació en la seva interacció amb el catalitzador, aquest últim veurà alterades les seves propietats elèctriques, que és el que mesurarem. En conseqüència, els sistemes experimentals emprats en una o altra aplicació, així com els catalitzadors, les fonts de llum i l'anàlisi de les dades seran molt diferents.

Aquesta dissertació s'estructura de la forma següent:

El *Capítol 2* està dedicat als aspectes experimentals i està subdividit en dos blocs principals. En el primer bloc hom pot trobar la descripció de les diferents tècniques de caracterització que s'han utilitzat per analitzar les mostres emprades en el present treball de recerca. S'hi especifiquen les condicions d'anàlisi i, si escau, els tractaments matemàtics aplicats. En el segon bloc es descriuen els detalls dels muntatges experimentals emprats tant en el sensat de gasos com en la fotoreducció del diòxid de carboni, així com les condicions en què s'han realitzat els diferents experiments.

El *Capítol 3* es focalitza en l'aplicació de sensors de gasos. Inclou una introducció en què s'explica el funcionament dels sensors químics i la tria dels semiconductors emprats (WO_3 , In_2O_3 i SnO_2) com a materials sensors. Tot

seguit es presenten els resultats obtinguts quan els sensors il·luminats s'exposen a gasos oxidants (NO_2) i reductors (CO), i es compara amb el comportament obtingut treballant en condicions estàndards (sense llum i amb temperatura).

En el *Capítol 4* es detalla tot allò referent a la fotoreducció del CO_2 . Inicialment s'explica el seu funcionament específic, que determinarà la tria del catalitzador (TiO_2) i dels co-catalitzadors (Pt, In, Mg i Ca). Tot seguit es descriu el mètode de síntesi dels materials i els presenten les seves caracteritzacions òptiques i estructurals. Finalment s'exposen i s'analitzen els resultats obtinguts de la reducció fotocatalítica del CO_2 .

Per acabar, en el *Capítol 5* es resumeixen els principals resultats obtinguts en aquest treball de recerca i es presenten les conclusions principals així com les perspectives futures de treball.

Referències

- [1] *Gran diccionari de la llengua catalana*, Enciclopèdia Catalana (1998).
- [2] J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier (2012). ISBN: 9780444533630.
- [3] S. Bernasek, *Heterogeneous reaction dynamics*, Wiley (1995). ISBN: 9780471185475.
- [4] M. E. Davis and R. J. Davis, *Heterogeneous Catalysis en Fundamentals of chemical reaction engineering*, Courier Dover Publications (2013), pp. 133-183. ISBN: 0486291316.
- [5] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley (1997). ISBN: 9783527292394.
- [6] S. L. Suib (Ed.), *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, Elsevier Science (2013). ISBN: 9780444538734.
- [7] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende and J. K. Stolarczyk, *Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors*, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52 (2013) pp. 7372-7408. DOI: 10.1002/anie.201207199.
- [8] A. Bielanski and J. Haber, *Oxygen in catalysis*, Taylor & Francis (1990). ISBN: 9780824783204.
- [9] D. P. Woodruff (Ed.), *Oxide Surfaces*, Elsevier Science (2001). ISBN: 9780080538310.
- [10] B. M. Reddy, *Redox Properties of Metal Oxides en Metal Oxides: Chemistry and Applications*, Taylor & Francis (2005), pp. 215-246. ISBN: 9781420028126.
- [11] R. J. D. Tilley, *Principles and Applications of Chemical Defects*, Taylor & Francis (1998). ISBN: 9780748739783.
- [12] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Company (1974). ISBN: 9780720402834.
- [13] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press (1994). ISBN: 9780521566872.
- [14] G. Pacchioni, *Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces*, *ChemPhysChem*, vol. 4 (2003) pp. 1041-1047. DOI: 10.1002/cphc.200300835.
- [15] J. Rouquerol, et al., *Recommendations for the characterization of porous solids*, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66 (1994) pp. 1739-1758. DOI: 10.1351/pac199466081739.
- [16] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo and J. Chen, *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, Wiley (2009). ISBN: 9780470822364.
- [17] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, *Nature*, vol. 359 (1992) pp. 710-712. DOI: 10.1038/359710a0.
- [18] A. Vinu, T. Mori and K. Ariga, *New families of mesoporous materials*, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 7 (2006) pp. 753-771. DOI: 10.1016/j.stam.2006.10.007.
- [19] Official Journal of the European Union, *Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial*, L 275/38, Brussels, (2011), DOI: 10.3000/19770677.L_2011.275.eng.
- [20] G. Cao and Y. Wang, *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*, World Scientific (2011). ISBN: 9789814322508.
- [21] K. S. Suslick and S. E. Skrabalak, *Sonocatalysis en Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2008). ISBN: 9783527610044.
- [22] J. Lipkowski and P. N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley (1998). ISBN: 9780471246732.

- [23] H. de Lasa, B. Serrano and M. Salaiques, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer (2006). ISBN: 9780387275918.
- [24] Y. Y. Gurevich and Y. V. Pleskov, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau (1986). ISBN: 9780306109836.
- [25] B. Sapoval and C. Hermann, *Physics of Semiconductors*, Springer New York (2003). ISBN: 9780387406305.
- [26] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley (2006). ISBN: 9780470068304.
- [27] U. Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Netherlands (2013). ISBN: 9789400777743.
- [28] A. Hagfeldt and M. Graetzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*, Chemical Reviews, vol. 95 (1995) pp. 49-68. doi: 10.1021/cr00033a003.
- [29] J. A. Rodríguez and M. F. García (Eds.), *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, United States (2007). ISBN: 9780471724056.
- [30] L. E. Brus, *Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, The Journal of Chemical Physics, vol. 80 (1984) pp. 4403-4409. doi: 10.1063/1.447218.
- [31] S. Chen and L.-W. Wang, *Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution*, Chemistry of Materials, vol. 24 (2012) pp. 3659-3666. doi: 10.1021/cm302533s.
- [32] T. Wolkenstein, *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*, Consultants Bureau, New York, United States (1991). ISBN: 9780306110290.
- [33] J.-M. Herrmann, *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 99 (2010) pp. 461-468. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012.

Capítol 2

Mètodes experimentals

Aquest capítol està dedicat als mètodes experimentals emprats i està dividit en dos seccions principals.

En primer lloc es presentaran les diferents tècniques de caracterització i anàlisi que s'han emprat en l'estudi de les mostres utilitzades en aquest treball de tesi. S'exposaran els seus principis bàsics de funcionament així com els equips utilitzats i les condicions de treball. Finalment, es comentarà com es tracten les dades obtingudes i quina és la informació que se'n pot extreure.

En la segona secció es mostraran les tècniques de dipòsit dels diferents materials utilitzats en aquest estudi així com els muntatges experimentals emprats per fer les mesures tant de sensat de gasos com de fotoreducció.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)

2.1 Tècniques de caracterització i anàlisi

Les tècniques emprades en el present estudi són: la cromatografia de gasos (GC), l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), l'espectroscòpia Raman, l'espectroscòpia de reflectància difusa UV-Visible (DRS), la difracció de raigs X (XRD), la mesura de la superfície específica mitjançant la isoterma Brunauer–Emmett–Teller (BET), la microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i de rastreig (SEM) i el test de degradació del blau de metilè. Tot seguit passarem a descriure-les amb detall.

2.1.1 Cromatografia de gasos (GC)

La cromatografia de gasos és un mètode físic de separació que permet diferenciar compostos químics introduïts com una mescla al sistema (cromatògraf) i determinar-ne la composició quantitativa [1, 2].

En general, el principi de funcionament de la cromatografia es basa en la capacitat d'un sòlid o un líquid (fase estacionària) de separar, mitjançant les seves propietats físiques, els components de la mostra (fase mòbil, que pot ser

líquida o gasosa). L'estat físic de la fase mòbil determina si parlem de cromatografia de gasos (GC) o de líquids (LC). D'altra banda, el tipus de fase estacionària determina el mecanisme de separació dels compostos: en el cas d'una fase estacionària sòlida, la interacció que permet la separació és la força d'adsorció de les diferents molècules, mentre que amb una fase estacionària líquida la separació es basa en la seva solubilitat.

En el nostre cas, s'ha treballat amb una fase mòbil gasosa (també anomenada *gas portador*) que flueix per unes columnes de separació en què està fixada la fase estacionària. Les parts essencials d'un GC poden veure's a la Figura 2.1.

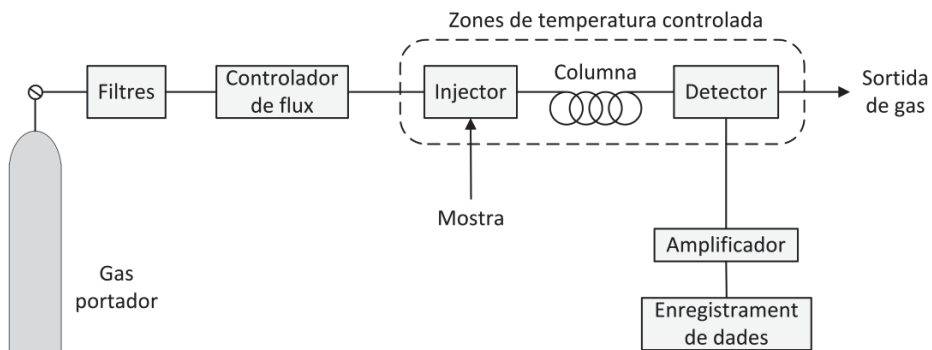


Figura 2.1 Esquema dels components bàsics d'un cromatògraf de gasos.

El gas portador (habitualment un gas inert) passa contínuament a través del sistema amb un flux controlat. Quan s'injecta la mostra, les molècules que la componen són arrossegades pel gas portador cap a les columnes, on interaccionen amb la fase estacionària fins que són desorbides i portades fins al detector situat al final de la columna. Donada una composició de la fase estacionària, el temps que cada espècie roman adsorbida en la columna és característic de cada tipus de molècula i s'anomena *temps de*

retenció (t_R). Aquests temps de retenció també depenen, entre d'altres factors, de la temperatura en que opera la columna, paràmetre que pot variar-se per optimitzar la resolució de l'anàlisi en funció dels analits.

Un detector de GC ha de presentar certes propietats com una bona sensibilitat, linealitat en un rang ampli de concentracions i estabilitat a llarg termini. En aquest estudi s'han utilitzat detectors de conductivitat tèrmica (TCD), que mesuren les diferències entre la conductivitat del gas portador pur i la conductivitat del gas portador amb els analits. Aquest tipus de detector s'empra típicament per l'anàlisi de gasos permanents¹ (H_2 , CO ,...) i hidrocarburs lleugers.

Mitjançant l'electrònica i el programari adients, el senyal del detector és transformat en un cromatograma, que és una representació de la concentració de les diferents espècies de la mostra en funció del temps de retenció. Les àrees dels pics obtinguts (idealment gaussians) estan linealment relacionades amb les concentracions dels analits. Per poder establir aquesta relació, i així determinar la composició quantitativa, prèviament a l'anàlisi s'ha de realitzar un calibratge del cromatògraf a partir d'uns gasos patrons de concentracions conegudes.

En el present treball l'equip utilitzat és un Varian 490 MicroGC multicanal equipat amb quatre columnes i els seus corresponents detectors TCD per maximitzar el nombre d'analits que poden ser detectats i analitzats. Les diferents condicions de treball poden trobar-se a la Taula 2.1. El micro-GC s'ha calibrat per poder quantificar H_2 , CO , hidrocarburs de cadenes curtes (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 i C_3H_8) i alguns alcohols (CH_3OH , C_2H_5OH i C_3H_7OH) a partir de

¹ S'anomenen gasos permanents aquells que, històricament, es considerava que no es podien líquuar.

gasos patrons (Abelló-Linde) amb incerteses en les concentracions <1% per l'hidrogen, <2% pel monòxid de carboni i els hidrocarburs i <5% pels alcohols.

Taula 2.1. Paràmetres experimentals del micro-cromatògraf

Canal	Gas portador	Tipus columna	Temperatura columna (°C)	Detector	Analits quantificats
1	Ar	molsieve	90	TCD	H ₂
2	He	molsieve	70	TCD	CH ₄ , CO
3	He	PPQ	50	TCD	hidrocarburs C ₂ – C ₃
4	He	CP-Sil	50	TCD	alcohols

2.1.2 Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS)

A mitjans dels anys 1960, K. Siegbahn i el seu grup de recerca van desenvolupar una tècnica d'anàlisi de superfície, l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X [3] (inicialment anomenada ESCA per les sigles en anglès de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), basada en l'efecte fotoelèctric postulat per A. Einstein l'any 1905. En XPS, un fotó procedent de d'una font de raigs X (habitualment Mg K_α –1253.6 eV– o Al K_α –1486.6 eV–) és absorbit per un àtom de la mostra objecte d'estudi, produint una ionització i l'emissió d'un electró de les capes internes (Figura 2.2). L'energia cinètica (E_c) dels fotoelectrons emesos pot ser enregistrada utilitzant un detector d'energies apropiat, obtenint així un espectre d'energies dels electrons fotogenerats [4]. Aquestes energies cinètiques venen donades per:

$$E_c = h\nu - BE - \phi \tag{2.1}$$

on $h\nu$ és l'energia del fotó, BE és l'energia d'enllaç de l'orbital atòmic d'on procedeix el fotoelectró, i ϕ és la funció de treball que depèn tant de la mostra com de l'espectròmetre.

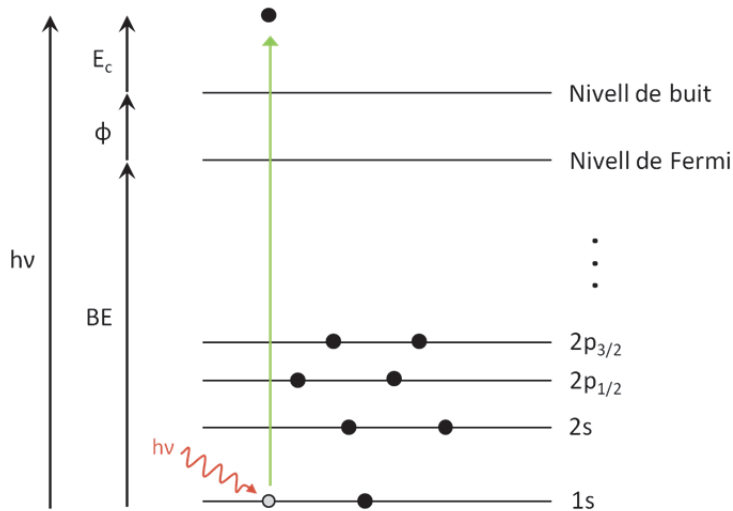


Figura 2.2 Esquema de la física subjacent en l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X.

Tenint en compte que el recorregut lliure mig dels fotons (de l'ordre dels micròmetres) és força més gran que el dels fotoelectrons (de l'ordre de les desenes d'àngstroms), només els electrons generats a pocs àngstroms sota la superfície del sòlid podran abandonar-lo sense pèrdues d'energia. Per aquest motiu, el XPS és una tècnica estretament lligada a la superfície que ens aporta informació sobre les primeres capes atòmiques de la mostra (entre 1 i 5 nm aproximadament).

Cada element té unes energies d'enllaç característiques associades als seus orbitals atòmics de les capes internes; és a dir, cada element donarà lloc a un conjunt únic de pics en l'espectre fotoelectrònic a unes energies cinètiques determinades, donades per l'energia dels fotons incidents i les energies d'enllaç de cada electró. Aquest fet permet determinar quins elements estan presents en una mostra i, a partir de les àrees dels pics (ponderades amb els factors de sensibilitat adequats), extreure la composició semiquantitativa de la superfície

del material. A més, el valor exacte de l'energia d'enllaç d'un electró depèn del seu entorn químic. Per tant, si aquest entorn pateix algun canvi, es produirà un petit desplaçament en la posició dels pics, permetent l'estudi de l'estructura electrònica i els estats químics dels elements [5].

En aquest treball les anàlisis de XPS s'han dut a terme en un espectròmetre *PHI 5500 Multitechnique System* (Centres Científics i Tecnològics - CCiT, Universitat de Barcelona) dotat d'una font monocromàtica de radiació Al K α (1486.6 eV) a 350 W i una energia de pas al detector de 23.5 eV. Tant la font de raigs X com el detectors formen un angle de 45° amb la normal a la superfície de la mostra; és a dir, 90° entre ells. L'espectròmetre treballa a un nivell de buit entre $1 \cdot 10^{-8}$ i $5 \cdot 10^{-9}$ Torr, i està calibrat amb la línia de Ag $3d_{5/2}$ (368.26 eV) amb una amplada a mitja alçada (FWHM) de 0.8 eV.

La correcció de càrrega s'ha realitzat ajustant l'energia d'enllaç (BE) del pic de carboni adventici, C $1s$, a 284.8 eV, de forma que l'origen d'energies queda fixat al nivell de Fermi ($E_F = 0$ eV). En el nostre cas, el pic de C $1s$ està format per diverses contribucions: un pic principal assignat a grups alquils (C–C, C–H), un segon pic constret a 1.5 eV per sobre del pic principal i amb la mateixa FWHM atribuïble a alcohols (C–OH) o èsters (C–O–C) i, finalment, una tercera contribució (O–C=O) a uns 4 eV per sobre del pic principal (Figura 2.3). Tots els espectres s'han corregit centrant la contribució principal (tipus alquil) al valor de 284.8 eV [6-8].

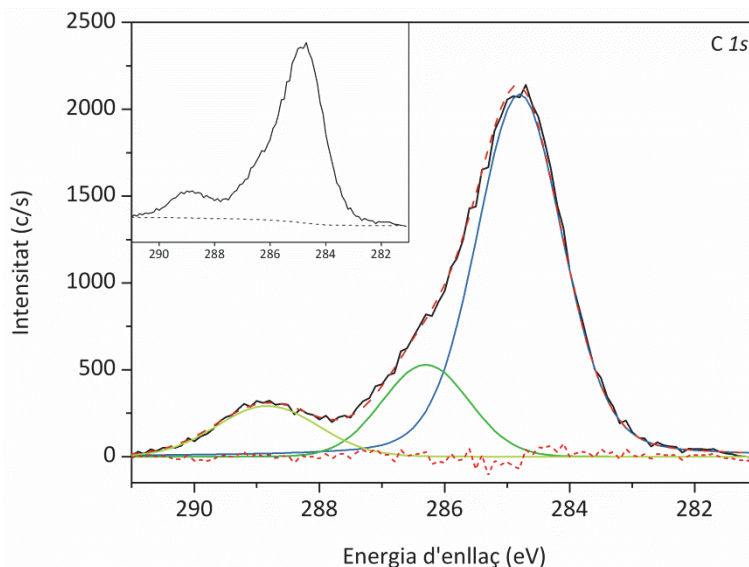


Figura 2.3 Exemple de l'ajust del pic de C 1s en tres contribucions atribuïdes a grups alquils (pic principal, BE \approx 284.8 eV), alcohols o èsters (BE \approx 286.3 eV) i grups carboxilats (BE \approx 288.8 eV). El requadre mostra el mateix pic abans de sostreure la línia base (tipus Shirley).

Tots els espectres presents en aquest treball s'han tractat després de sostreure una línia base tipus Shirley² [9]. Per obtenir les posicions dels pics, les FWHM i les àrees de les diferents contribucions, els espectres s'han deconvolucionat ajustant corbes de tipus Gauss-Lorentz (simètriques o asimètriques) als diferents pics mitjançant el programari *MultiPak 2.2* [10]. A causa de l'acoblament spin-òrbita, els pics originats per electrons procedents de capes amb nombre quàntic $\ell > 0$ presenten un desdoblament. Cada pic del doblet correspon a un dels dos valors que pot prendre el nombre quàntic j , i les intensitats relatives dels pics, és a dir, les relacions entre àrees, venen donades per les ràtios de les seves respectives degeneracions ($2j + 1$) (Taula 2.2). Aquest

² L'algorisme de Shirley és un intent d'utilitzar la informació que proporciona l'espectre per generar una línia base sensible als canvis en les dades. La seva característica principal és que determina la intensitat –en funció de l'energia– de la línia base d'un pic de forma iterativa a partir de l'àrea d'aquest pic.

valors s'han tingut en compte a l'hora de fixar els paràmetres per fer els ajustos dels pics. Així doncs, per exemple, en el cas del doblet de titani l'àrea de la contribució del Ti $2p_{3/2}$ serà el doble que la del Ti $2p_{1/2}$.

Taula 2.2. Paràmetres de l'acoblament spin-òrbita

Orbital	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Valors de ℓ	0	1	2	3
Valors de $j = \ell \pm 1/2 $	1/2	1/2 i 3/2	3/2 i 5/2	5/2 i 7/2
Ràtio àrees	-	1 : 2	2 : 3	3 : 4

2.1.3 Espectroscòpia Raman

Quan la llum interacciona amb la matèria, un dels possibles fenòmens que es poden donar és que els fotons siguin dispersats pels àtoms o molècules. Aquesta dispersió pot ser elàstica (dispersió de Rayleigh), cas en que el fotó manté la seva energia, o inelàstica (dispersió Raman), on el fotó experimenta un canvi en la seva energia [11].

L'espectroscòpia Raman és una tècnica no destructiva basada en l'esmentada dispersió inelàstica dels fotons per la matèria. En un cristall, els àtoms no ocupen una posició fixa, sinó que oscil·len al voltant de la seva posició d'equilibri amb una freqüència característica Ω . Quan la llum incideix amb una certa freqüència ω_i , es produeix una excitació dels estats energètics vibracionals a uns estats energètics virtuals (Figura 2.4). En la posterior relaxació, es produeix una emissió de llum i s'obtenen tres contribucions al senyal final: un produït per la dispersió de Rayleigh (amb la mateixa freqüència que la llum incident) i dues contribucions desplaçades simètricament cap a altes (anti-Stokes) o baixes (Stokes) freqüències respecte del valor ω_i incident.

La magnitud d'aquest desplaçament, conegut com a desplaçament Raman, és igual a la freqüència de vibració del cristall Ω . Habitualment, només s'analitza el senyal desplaçat cap a baixes freqüències, i l'espectre de Raman es representa com una funció del valor absolut d'aquest desplaçament [12, 13].

La posició, intensitat i forma dels pics de l'espectre proporcionen informació important sobre com vibren els àtoms en la xarxa cristal·lina. Aquests paràmetres depenen, al seu torn, de factors físics i químics, com ara la composició química del material, la seva estructura cristal·lina, o la presència de impureses, defectes o estrès (tensions) a la xarxa cristal·logràfica.

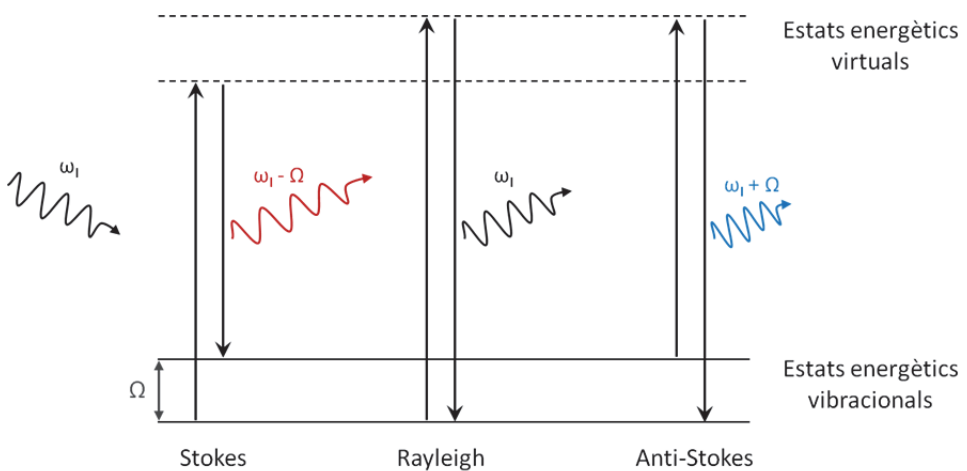


Figura 2.4 Esquema de la física subjacent al fenomen Raman.

El sistema Raman emprat en les mesures està format per una sonda Raman desenvolupada a IREC (grup de *Sistemes i Materials per a l'Energia Solar*) acoblat a un espectròmetre simple (iHR320 Horiba Yobin Ivon) per mitjà d'una fibra òptica. Les mesures s'han realitzat amb una longitud d'ona de 532 nm i un diàmetre de mesura de l'ordre dels 50 μm amb una potència sobre la mostra de 10 mW. Totes les mesures s'han calibrat prèviament amb el senyal

Raman obtingut de un monocristall de Si, imposant la posició del pic principal a 520 cm^{-1} .

2.1.4 Espectroscòpia de reflectància difusa UV-Visible (DRS)

En incidir sobre una mostra un feix de llum de intensitat I_0 , aquest pot ser parcialment reflectit (I_R), absorbit (I_A) i/o transmès (I_T), de forma que, segons la llei de conservació de l'energia,

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \tag{2.2}$$

El terme I_R inclou tant el feix reflectit especularment com la llum reflectida difusament; és a dir, que després de patir múltiples dispersions dins de la mostra retorna a la superfície (Figura 2.5). A més, per mostres opaques el terme $I_T = 0$. En el cas de mostres en pols o cristal·lins (altament dispersives), l'espectroscòpia per reflectància difusa és una tècnica excel·lent per obtenir-ne els espectres d'absorció [14].

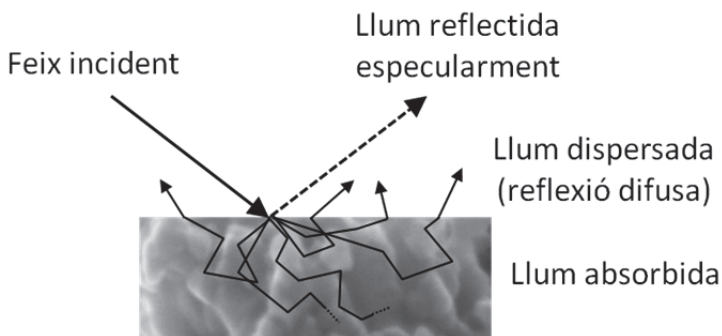


Figura 2.5 Esquema dels fenòmens de reflexió i absorció de la llum en mostres opaques.

En el present treball s'ha utilitzat un espectròmetre *Perkin Elmer Lambda 950* dotat de dues làmpades (tungstè i deuteri) i de l'accessori *Praying Mantis* que permet analitzar la component de reflectància difusa. Les mesures s'han fet en el rang de 300 nm a 800 nm a un interval de mostreig de 4 nm, i com a referència de blanc s'ha emprat BaSO₄ (Sigma-Aldrich, 99%, CAS 7727-43-7).

A partir dels espectres d'absorbància i/o reflectància es pot obtenir informació relacionada amb les transicions entre nivells electrònics (bandes d'absorció) del material objecte d'estudi. En el cas concret dels semiconductors, l'existència d'una banda prohibida dóna lloc a transicions entre la banda de valència i la banda de conducció en el rang UV-Visible. Aquestes transicions produeixen una banda d'absorció molt marcada en els espectres, que permet avaluar l'amplada de la banda prohibida (E_g).

Per obtenir una millor aproximació del valor d' E_g s'ha utilitzat la funció de Kubelka-Munk (K-M o F(R)) [15] definida com:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.3)$$

on R és la reflectància.

El valor d' E_g s'obté gràficament a partir de la representació de la funció K-M respecte de les energies (en eV), fent una extrapolarció de la zona lineal propera a la banda prohibida. E_g correspon al punt de tall entre l'ajust lineal i l'eix d'abscisses.

2.1.5 Difracció de raigs X (XRD)

La difracció és un fenomen que es produeix quan la llum és dispersada per una sèrie periòdica d'obstacle de tal forma que es produeixen interferències constructives en certs angles. En el cas d'un sòlid cristal·lí, els àtoms estan ordenat de forma periòdica, amb distàncies interatòmiques de l'ordre de magnitud de la longitud d'ona dels raigs X (compresos entre 0.01 i 10 nm), permetent-ne la difracció. Els patrons de difracció són propis de cada material ja que la relació entre els angles de difracció i les intensitats obtingudes depenen de l'estructura cristal·lina del sòlid que els ha produït [16]. De fet, la relació entre la posició dels pics de difracció i la distància entre els plans atòmics que conformen els cristalls ve donada per la Llei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{2.4}$$

on n és un nombre enter, λ la longitud d'ona dels raigs X, d_{hkl} la distància interplanar i θ l'angle de Bragg, tal com s'il·lustra a la Figura 2.6.

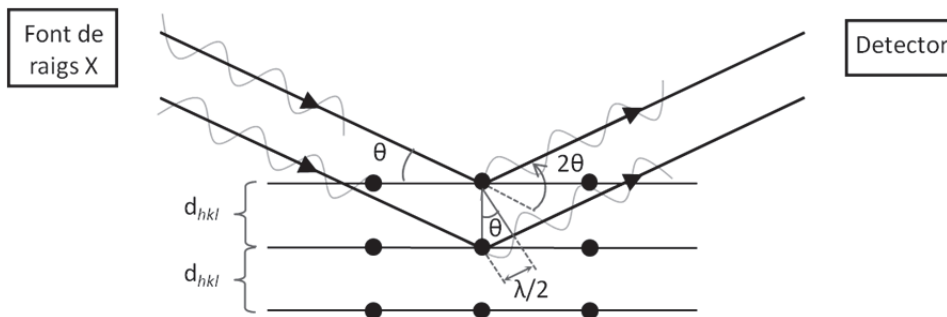


Figura 2.6 Esquema de la difracció dels raigs X en interactuar amb els plans cristal·logràfics.

Així doncs, la difracció de raigs X ens proporciona informació, entre d'altres, de l'estructura cristal·logràfica, els paràmetres de xarxa, les abundàncies relatives de les diferents fases cristal·lines i de la mida mitjana del domini cristal·logràfic.

En el present estudi, els espectres de difracció van ser obtinguts mitjançant dos difractòmetres, un *PANalytical X'Pert PRO MPD* (CCIT, Universitat de Barcelona) i un *Bruker D8 Advance* (IREC), ambdós amb configuració Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ i ànode de Cu. Les condicions específiques de mesura es poden veure en la Taula 2.3.

Taula 2.3. Condicions experimentals dels difractòmetres de raigs X.

Difractòmetre	Condicions de treball de l'ànode	Radiació	Rang de mesura (2θ)	Pas de mesura (2θ)	Temps de mesura per pas (s)
<i>PANalytical X'Pert</i>	45 kV 40 mA	Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$	de 4° a 100°	0.017°	50
<i>Bruker D8</i>	40 kV 40 mA	Cu $K\alpha$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$	de 20° a 60°	0.02°	571

Per identificar l'estructura cristal·lina d'un material hom pot emprar les bases de dades disponibles al mercat, habitualment incloses en el programari d'adquisició i tractament dels espectres. En el nostre cas, la base de dades utilitzada és la JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Si una mostra presenta diferents fases cristal·lines d'un mateix compost és possible determinar l'abundància relativa de cadascun d'ells a partir de les intensitats relatives entre els pics principals de les diferents fases. Tanmateix s'ha de tenir en compte que els patrons teòrics estan referits a mostres policristal·lines; per tant, hom ha

d'assegurar-se que no hi hauran orientacions privilegiades (p.e. mitjançant la rotació de la mostra) que puguin modificar els espectres de difracció obtinguts.

En el cas del TiO₂, aquest pot presentar-se en tres fases diferents: anatasa, brookita i rútil. Tant l'anatasa com el rútil tenen una estructura cristal·logràfica tetragonal, mentre que la de la brookita és ortoròmbica. Els seus patrons de difracció JCPDS es mostren a la Figura 2.7. Com es pot observar, el pic principal de l'anatasa (101) se superposa amb els pics (120) i (111) de la brookita. Tanmateix, aquestes contribucions es poden sostraure prenent com a referència el pic aïllat (121) de la brookita, considerant la mateixa amplada a mitja alçada i que les relacions d'intensitats dels pics de brookita són de 0.9 i 0.8 per $I^{(121)}/I^{(120)}$ i $I^{(111)}/I^{(120)}$ respectivament. Les abundàncies relatives (W_i) de cadascuna de les fases es calculen a partir de les àrees integrades (A_i) dels pics (101), (121) i (110) corresponents, respectivament, a l'anatasa (a), la brookita (b) i el rútil (r), a partir de les relacions següents [17]:

$$W_a = \frac{0.886 A_a}{(0.886 A_a + A_r + 2.721 A_b)} \quad (2.5)$$

$$W_b = \frac{2.721 A_b}{(0.886 A_a + A_r + 2.721 A_b)} \quad (2.6)$$

$$W_r = \frac{A_r}{(0.886 A_a + A_r + 2.721 A_b)} \quad (2.7)$$

D'altra banda, els paràmetres de xarxa de la cel·la unitària de l'anatasa es poden obtenir a partir dels angles de difracció i les distàncies interplanars d_{hkl} dels pics (101) i (200) de l'esmentada fase tenint en compte la seva simetria

tetragonal ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) donada per la relació (2.8) i la Llei de Bragg (2.4).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.8)$$

A més, a partir del càlculs de propagació d'errors, s'ha determinat que l'error en els càlculs dels paràmetres de xarxa està en el quart decimal. Això permetrà valorar de forma apropiada si les diferències que es trobin entre els materials analitzats són significatives o no.

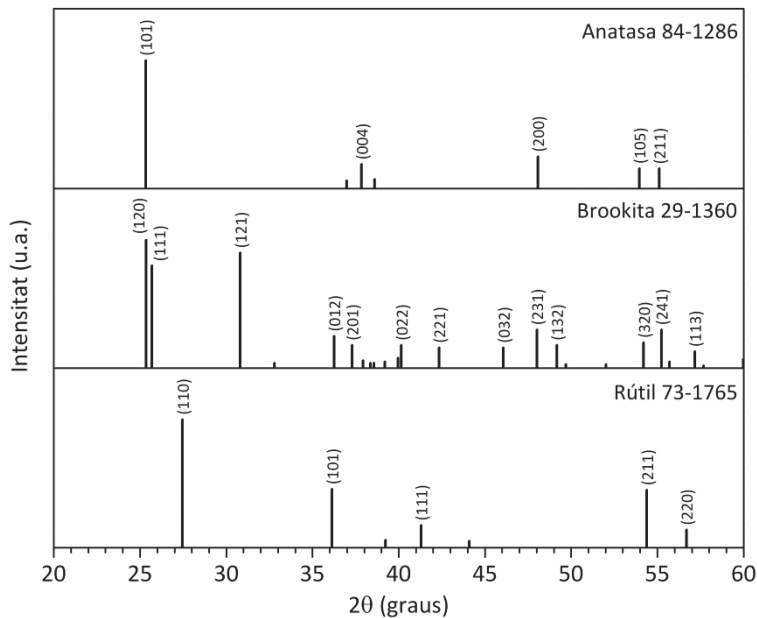


Figura 2.7 Patrons de difracció JCPDS de les fases anatasa, brookita i rútil del TiO₂.

Finalment, els espectres de difracció de raigs X també ens permeten extreure informació sobre la mida mitjana del domini cristal·logràfic. En un cas ideal, el domini cristal·logràfic seria infinit i els pics de difracció haurien de ser infinitament estrets. No obstant, en els casos reals els dominis tenen una mida

determinada i els pics de difracció pateixen un eixamplament. La relació entre ambdues magnituds ve donada per l'equació de Scherrer [18]:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.9)$$

on D és la mida del domini cristal·logràfic, k és el factor de forma (≈ 0.9) [19], λ és la longitud d'ona dels raigs X, β és l'amplada a mitja alçada del pic considerat i θ és l'angle en que està centrat aquest pic. Per aquests càlculs s'han utilitzat els mateixos pics que pel càlcul de les abundàncies relatives de cada fase. En el cas de material nanomètric, la mida del domini cristal·logràfic determina la mida mínima que poden tenir les nanopartícules (mida primària de partícula). Caldria esmentar en aquest punt que altres factors, com l'estrès de la xarxa, també poden afectar a l'eixamplament dels pics però es tracta d'un efecte de segon ordre que en aquest estudi no s'ha tingut en compte.

2.1.6 Mesura de la superfície específica mitjançant la isoterma Brunauer–Emmett–Teller (BET)

En els fenòmens d'adsorció, catàlisi heterogènia i, en general, en la química de superfície, l'àrea específica d'un material pot jugar un paper molt important ja que ens dóna una idea de quina és la superfície total del material per unitat de massa. És a dir, donada una quantitat de mostra, sabem quina superfície útil presenta per tal que les interaccions sòlid-gas puguin donar-se. Per tal de determinar el valor de la superfície específica, s'analitza l'adsorció a baixa temperatura d'un gas inert (habitualment nitrogen) sobre el sòlid qüestió d'estudi.

Aquest mètode de determinació de la superfície específica es basa en l'ús de la isoterma BET, desenvolupada per S. Brunauer, P. H. Emmett i E. Teller [20], que és una generalització per a l'adsorció multimolecular de la isoterma de Langmuir per capes unimoleculars que permet determinar tant la superfície específica com la porositat d'una mostra. L'equació BET resultant de l'estudi que van fer és:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (2.10)$$

on p i p_0 són, respectivament, les pressions d'equilibri i de saturació, v és la quantitat de gas adsorbit, v_m és la quantitat de gas necessària per cobrir la superfície amb una monocapa i c és la constant BET donada per

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (2.11)$$

essent E_1 i E_L les calors d'adsorció, respectivament, de la primera capa i de la segona i successives capes, R la constant dels gasos ideals, i T la temperatura. A partir de la isoterma de BET i de les dades obtingudes experimentalment es pot calcular la superfície específica.

Per fer les mesures de superfície específica s'ha utilitzat un equip *Micromeritics TriStar II 3020* emprant nitrogen com a gas sonda i mantenint la temperatura constant gràcies a un bany de nitrogen líquid ($T = 77$ K). Prèviament a l'anàlisi, les mostres (200 mg) s'han desgasat durant 6 hores a 250°C en un flux de nitrogen per eliminar les possibles espècies fisiadsorbides a la superfície.

2.1.7 Microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i de rastreig (SEM)

En la microscòpia electrònica s'utilitza un feix focalitzat d'electrons d'alta energia per obtenir imatges d'alta resolució de les mostres objecte d'estudi. Els electrons són generats per efecte termoiònic (a partir d'un càtode de tungstè o d'hexaborur de lantà) o per emissió de camp, accelerats mitjançant un camp elèctric i focalitzats sobre la mostra a partir de camps electromagnètics, que fan la funció de les lents en un microscopi òptic convencional [21]. La interacció del feix d'electrons amb la mostra dóna lloc, per una banda, a la dispersió elàstica d'alguns electrons ("*backscattering*"), però també genera electrons secundaris, raigs X, electrons Auger, catodoluminescència, etc.

Normalment, en microscòpia electrònica de rastreig (SEM), els electrons dispersats i els secundaris són els utilitzats per generar les imatges. Mitjançant l'escaneig simultani en dues direccions perpendiculars del feix d'electrons focalitzat, es pot cobrir una àrea quadrada o rectangular de la mostra i es pot formar una imatge de la seva superfície a partir dels electrons provinents de cadascun dels punts [22].

D'altra banda, la microscòpia electrònica de transmissió (TEM) s'empra si la mostra és suficientment prima, ja que és possible obtenir un patró de difracció dels electrons que han passat a través de la mostra. Gràcies a que la longitud d'ona d'aquests electrons és molt petita, un cop focalitzats els electrons s'obtenen imatges amb molt bones resolucions espacials, arribant a distingir plans interatòmics (microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució o HRTEM) [23].

En el present treball, les tècniques de microscòpia electrònica s'han emprat per obtenir informació morfològica de les mostres. Per les imatges de SEM s'ha utilitzat un equip ZEISS Gemini, mentre que les imatges de TEM s'han fet amb dos equips diferents: un JEOL JEM 2100 (CCiT, Universitat de Barcelona) treballant a un voltatge de 200 kV (que permetia també obtenir imatges d'alta resolució - HRTEM), i un ZEISS Libra 120 (IREC) treballant a un voltatge de 120 kV.

2.1.8 Test de degradació del blau de metilè

Una de les proves més esteses per avaluar l'activitat fotocatalítica d'un material és mitjançant la degradació d'un colorant, habitualment el taronja de metil (MO) [24-27] o el blau de metilè (MB) [28-31]. En el nostre cas s'ha emprat aquest últim.

El MB és un compost químic heterocíclic aromàtic ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, nombre CAS 61-73-4) emprat en diferents camps com ara la indústria tèxtil, la medicina, la biologia o la química. Un dels seus usos és la d'indicador redox, ja que en un entorn oxidant (p.e., dissolució en aigua) és de color blau intens mentre que, quan es redueix, es torna transparent. No obstant, el test de degradació del MB no consisteix realment en una reacció de reducció, sinó en una mineralització (destrucció) del compost per l'acció del fotocatalitzador [32], que condueix a una decoloració de la solució fins a tornar-se transparent. Com el MB té un pic d'absorció característic a 664 nm, es pot avaluar el grau de degradació del colorant mesurant l'evolució temporal de l'absorbància a aquesta longitud d'ona (Figura 2.8).

Cal esmentar, però, que el grau de mineralització del MB amb el temps depèn fortament del pH de la dissolució en la que es troba [33]: a més alcalinitat del medi, més ràpida és la degradació del colorant. Per tant, hom ha de tenir en compte les variacions en la basicitat de la dissolució induïdes pel catalitzador introduït a l'hora d'emprar aquest tipus de test.

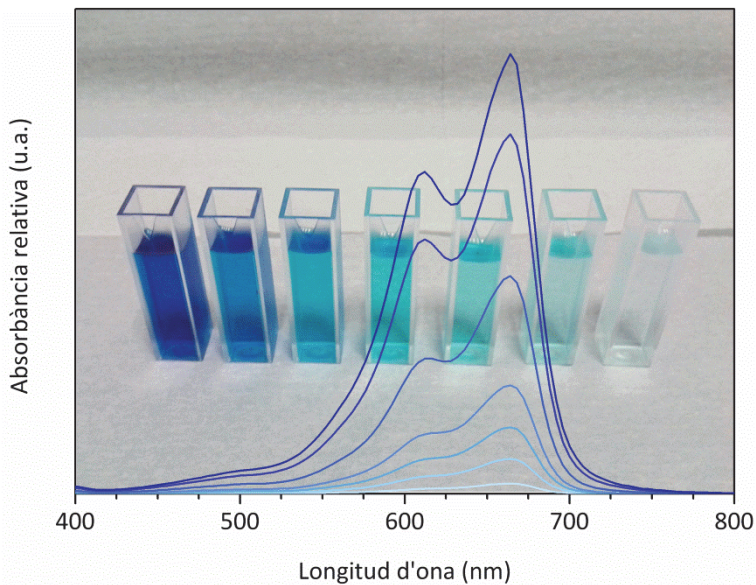


Figura 2.8 Espectres d'absorció del blau de metilè per diferents graus de degradació.

En aquest treball, el test de degradació s'ha realitzat amb 200 ml d'una solució de blau de metilè (concentració de 25 ppm) a la que s'hi ha afegit 50 mg de catalitzador. Abans de començar a il·luminar, la suspensió s'ha deixat agitant a les fosques durant una hora per assegurar l'equilibri en l'adsorció/desorció del MB sobre el catalitzador. La degradació s'ha dut a terme activant el catalitzador amb llum UV (365 nm, Hamamatsu LC-8), extraient alíquotes a diferents intervals de temps i mesurant-ne l'absorbància a 664 nm amb un espectròmetre d'UV-Vis (PerkinElmer Lambda 35). Aquestes alíquotes s'han

filtrat amb un filtre de xeringa per separar les partícules de catalitzador de la solució. Finalment, l'evolució de l'absorbància relativa es representa com l'absorbància mesurada normalitzada amb l'absorbància inicial (A/A_0) respecte del temps d'il·luminació.

2.2 Detalls experimentals

En aquest treball de recerca s'han emprat dos muntatges experimentals diferents per tal de poder avaluar els materials com a sensors de gasos, per una banda, i com a fotocatalitzadors, per l'altra. Així mateix, també s'han utilitzat diferents substrats i mètodes de dipòsit en funció de l'aplicació. En aquesta secció en farem una descripció.

2.2.1 Tècniques de dipòsit

En funció del substrat sobre el que s'havia de fer el dipòsit s'han utilitzat dues tècniques diferents. Aquestes tècniques tenen en comú que les mostres en pols s'han tingut que dispersar en un dissolvent.

Aerografia

L'aerografia és una tècnica que ens permet dipositar el material en una superfície relativament gran d'una forma fàcil, ràpida i econòmica. Consisteix en polvoritzar la mostra, prèviament suspesa en etanol, sobre la superfície

sobre la que es vol fixar el material i que s'escalfa a uns 100°C per facilitar l'evaporació del solvent. En el present treball s'ha emprat aquesta tècnica sobre dos tipus de substrats diferents: uns portamostres de vidre (per a l'estudi de fotoreducció de CO₂) i uns substrats d'alúmina serigrafiats amb una resistència ("heater") per un costat i un interdigitat per l'altre, i (c) imatge de SEM del gruix de les capes obtingudes.

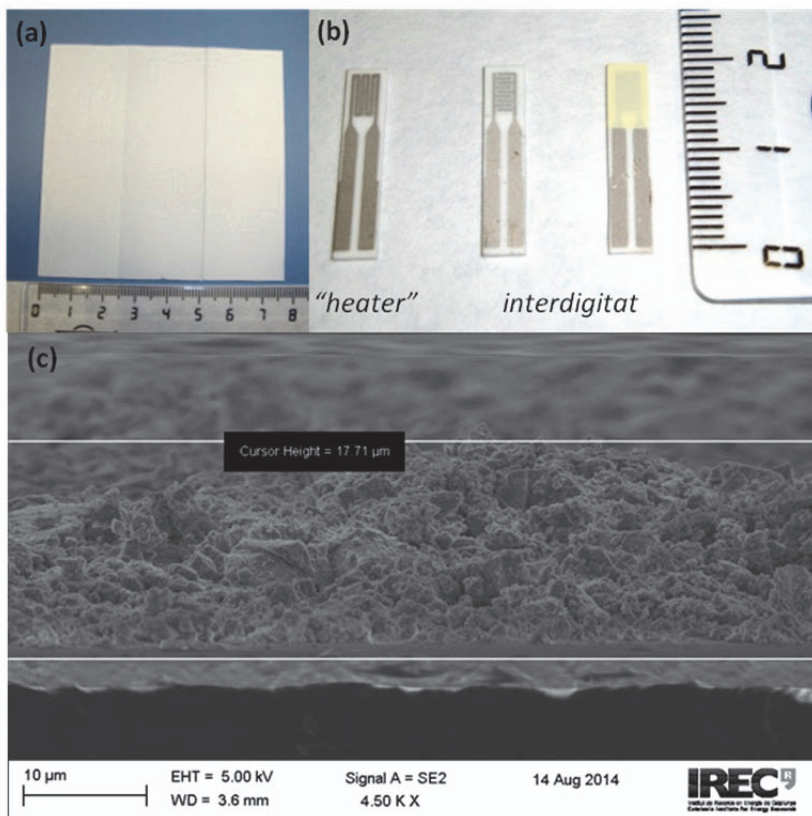


Figura 2.9 Imatges de mostres dipositades en (a) substrats de vidre, (b) substrats d'alúmina serigrafiats amb una resistència ("heater") per un costat i un interdigitat per l'altre, i (c) imatge de SEM del gruix de les capes obtingudes.

En el primer cas, els portamostres de vidre utilitzats presenten una superfície total dipositada de 59.28 cm², i s'hi ha fixat aproximadament uns 150 mg de mostra (Figura 2.9 (a)). Un cop dipositat el material, els substrats se

sotmeten a un tractament tèrmic (300°C durant unes 12 hores) per assegurar la total evaporació del solvent.

En el segon cas, s'ha immobilitzat el material sobre uns elèctrodes interdigitats (5 x 2.5 mm²) de Pt prèviament impresos mitjançant serigrafia sobre els substrats d'alúmina que s'han utilitzat en el sensat de gasos. En el revers del substrat s'hi serigrafia una resistència que permet calefactar el sensor (Figura 2.9 (b)).

Gràcies a les imatges de SEM de secció creuada (Figura 2.9 (c)), s'ha pogut determinar que els gruixos de les capes obtingudes mitjançant aquesta tècnica oscil·len entre els 10 i els 20 µm.

Aquest mètode presenta certs avantatges respecte d'altres més sofisticats com ara que és fàcilment escalable a dimensions industrials, el que permetria automatitzar i optimitzar el procés de dipòsit i, per tant, disminuir-ne els costos.

Micro-dropping

Un altre tipus de suport que s'ha emprat són els substrats de silici micro-mecanitzats (Figura 2.10 (a)), en què en un únic suport tenim fins a tres sensors diferents. Els interdigitats es troben sobre unes membranes molt petites (400 x 400 µm²) i, per tant, requereix d'un sistema més precís de dipòsit. El mètode de "*micro-dropping*" permet dipositar gotes de mides micromètriques del material en suspensió sobre els interdigitats amb molta precisió. La Figura 2.10 (b) mostra una imatge de SEM d'una de les membranes del micro-mecanitzat amb el material sensor per sobre. Es pot veure com la gota dipositada ha format una capa circular de gairebé 700 µm de diàmetre.

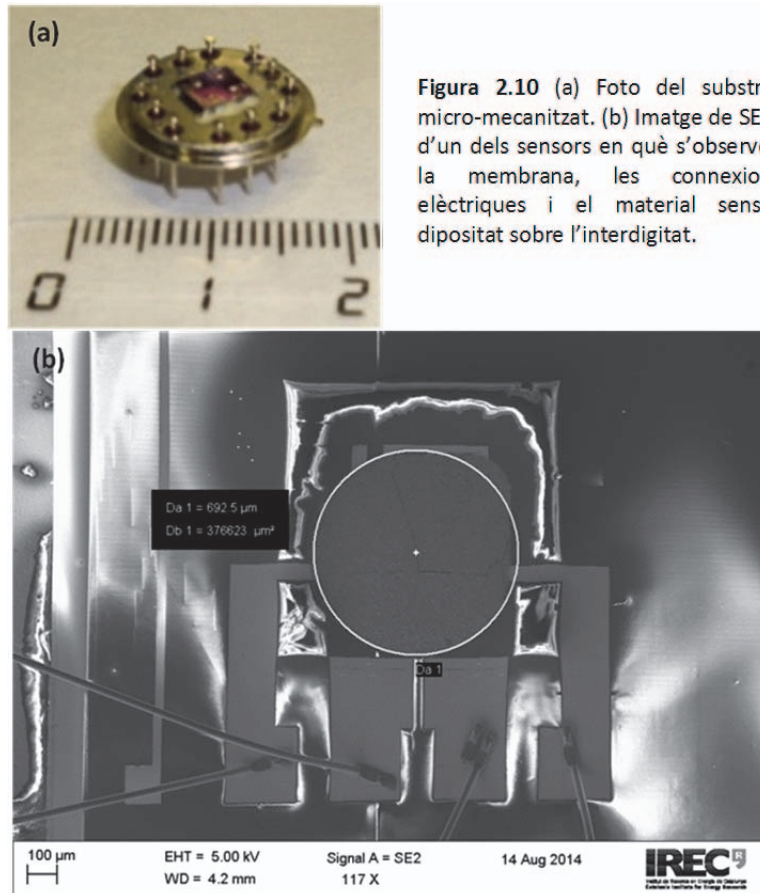


Figura 2.10 (a) Foto del substrat micro-mecanitzat. (b) Imatge de SEM d'un dels sensors en què s'observen la membrana, les connexions elèctriques i el material sensor dipositat sobre l'interdigitat.

Els substrats micro-mecanitzats i els d'alúmina van ser fabricats, respectivament, pel *Centro Nacional de Microelectrónica* (CNM) i per l'empresa *Francisco Albero S.A.U.* (FAE), i es poden trobar més detalls sobre el seu funcionament en tesis realitzades anteriorment al *Departament d'Electrònica* (UB) [34-36].

2.2.2 Estació de test de gasos

Les respostes dels sensors de gasos s'han mesurat en una estació de test (Departament d'Electrònica, UB), l'esquema de la qual es mostra en la Figura 2.11, sota un flux constant de 200 ml/min regulat mitjançant uns controladors de flux màssic (MFC). El sistema permet variar fàcilment, mitjançant un programa de control, la concentració dels gasos introduïts a la cambra de test així com el nivell d'humitat.

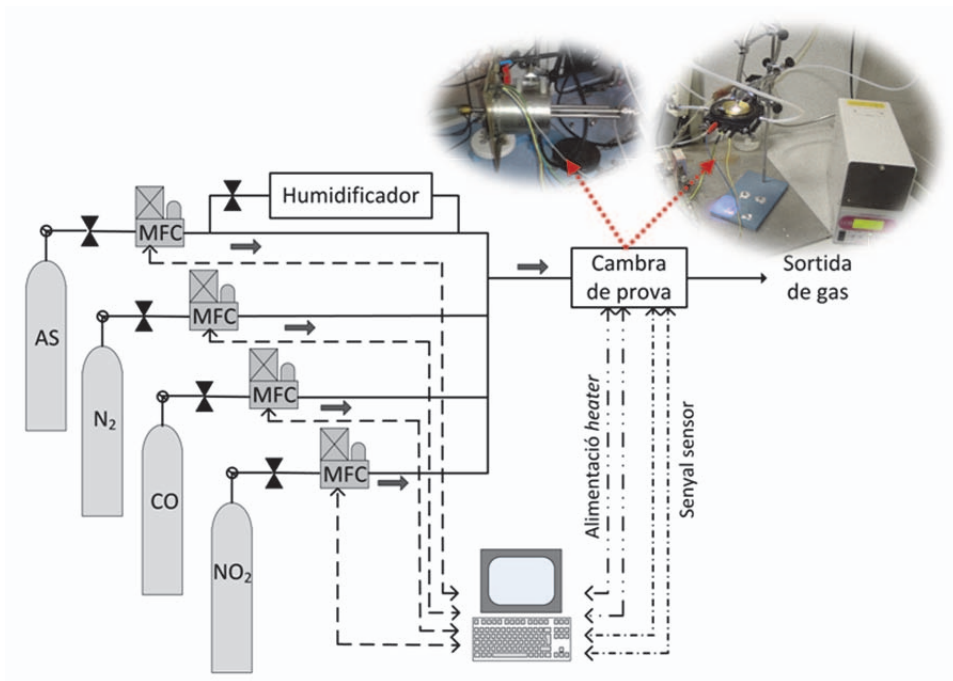


Figura 2.11 Esquema de l'estació de test de gasos. (AS: aire sintètic; MFC: controlador de flux màssic)

S'han emprat dues fonts de llum diferents, ambdues en el rang UV: una làmpada de Hg-Xe amb un màxim en la seva distribució espectral a 365 nm (Hamamatsu LC-8), i uns díodes LED monocromàtics amb longitud d'ona de 340

± 10 nm (Seoul Optodevices T9F34C). Per simplicitat ens referirem a la primera com *UV-Lamp* i a la segona com *LED-340*. El LED-340 té un flux radiant nominal de 12mW i se situa a aproximadament 1 cm de distància del sensor. En canvi, la potència a la que treballa la UV-Lamp es pot augmentar/disminuir. En el cas del muntatge experimental emprat aquí, en què la mostra es troba a 3 cm de la font de llum, la irradiància sobre la mostra es pot variar com es mostra el la Figura 2.12 fins a un màxim de 357 mW/cm².

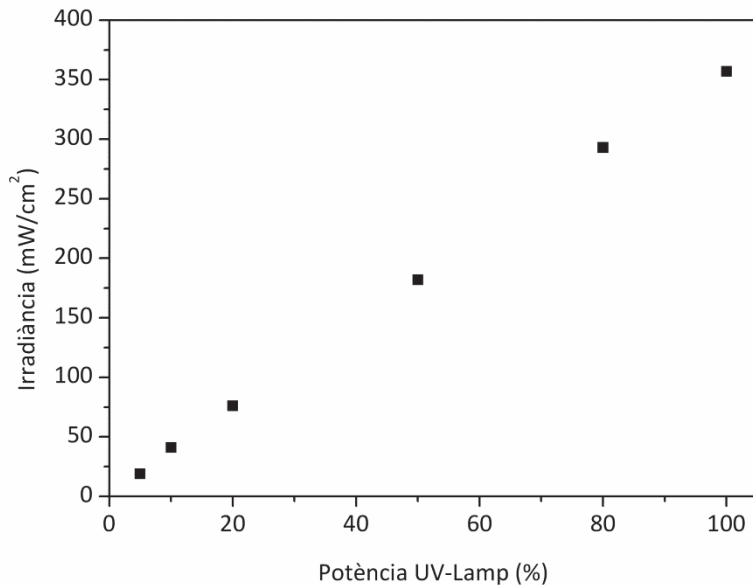


Figura 2.12 Irradiància a la superfície del material sensor produïda per la làmpada UV-Lamp en funció de la seva potència de treball percentual.

En funció de la font, s'han utilitzat dues cambres de test diferents. En el cas dels díodes LED, tant els sensors com els LED-340 s'han col·locat dins d'una cambra cilíndrica d'acer inoxidable amb un volum intern d'uns 200 ml. D'altra banda, per poder utilitzar la UV-Lamp, s'ha fet servir una cambra comercial Linkam TS-1500 dotada d'una finestra òptica de quars que permet la il·luminació de la mostra.

Ambdós tipus de cambres estan dotades de les connexions adequades per monitoritzar el senyal del sensor (mesura de la resistència), per una banda, i controlar els calefactors o “*heaters*”, per l'altra. Per poder mesurar la resistència del semiconductor, s'aplica una diferència de potencial de 5 V als elèctrodes interdigitats sobre els quals està dipositada la capa sensible. D'altra banda, els *heaters* consisteixen, bàsicament, en una resistència incorporada en el suport (alúmines i micro-mecanitzats) del sensor que s'escalfa per efecte Joule en fer-hi circular una intensitat de corrent. Variant aquesta intensitat s'aconsegueix escalfar el material sensor perquè treballi a una temperatura diferent a la temperatura ambient. El consum energètic dels *heaters* per assolir les temperatures de treball habituals és d'uns 20-50 mW en el cas dels micro-mecanitzats i d'uns 2-16 W per als substrats d'alúmina. La potència consumida per treballar amb el LED-340 és aproximadament de 22 mW.

Definicions dels paràmetres bàsics d'un sensor

Entre els diferents paràmetres que poden establir-se per caracteritzar el comportament d'un sensor n'hi ha tres àmpliament utilitzats que són la resposta, el temps de resposta i el temps de recuperació. Tot seguit passarem a exposar les seves definicions, assumint que en el present treball s'empren sensors basats en òxids metàl·lics semiconductors i que el muntatge experimental permet mesurar-ne la resistència elèctrica.

La variació de la resistència d'un semiconductor en presència d'un gas objecte d'estudi serà positiva o negativa en funció (i) de si el semiconductor es *tipus n* o *tipus p* i (ii) de si el gas és oxidant o reductor. En el present treball, tots els òxids metàl·lics emprats són semiconductors de *tipus n*. En aquest cas, la resistència augmenta quan el sensor s'exposa a un gas oxidant, i disminueix

quan el gas és reductor (l'origen d'aquest comportament s'explicarà més endavant en la introducció del *Capítol 3*).

Per poder comparar diferents sensors, es defineix la *resposta* (ΔR) d'un sensor a la presència d'un gas segons les equacions (2.12) i (2.13) en funció de si aquest gas és oxidant o reductor, respectivament.

$$\Delta R = \frac{R_{Ox} - R_0}{R_0} \quad (2.12)$$

$$\Delta R = \frac{R_0 - R_{Red}}{R_{Red}} \quad (2.13)$$

R_0 , R_{Ox} i R_{Red} són la resistència de referència³, la resistència en presència d'un gas oxidant (Ox) i la resistència en presència d'un gas reductor (Red), respectivament, tal com s'il·lustra a la Figura 2.13.

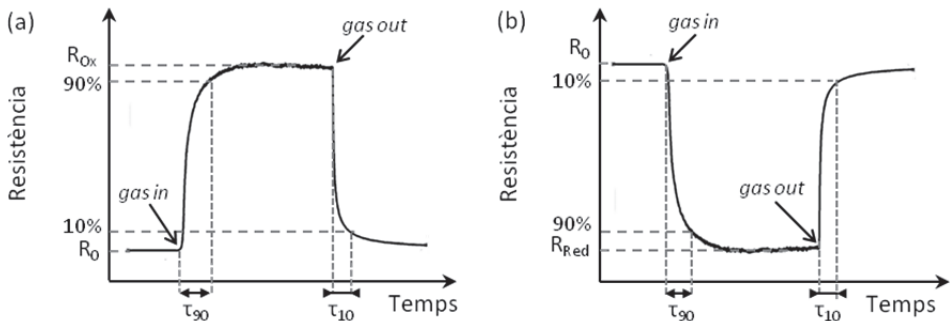


Figura 2.13 Variació en la resistència d'un semiconductor tipus n quan s'exposa a (a) un gas oxidant i (b) un gas reductor. (R_0 : resistència de referència; R_{Ox} i R_{Red} : resistència en presència d'un gas oxidant i reductor, respectivament; τ_{90} i τ_{10} : temps de resposta i de recuperació, respectivament; "gas in" i "gas out" indiquen l'inici i el final de l'exposició al gas).

Pel que fa als temps característics, determinen el lapse de temps transcorregut entre un canvi en la composició de l'atmosfera en què es troba el sensor i l'assoliment d'un valor estable en la resistència (Figura 2.13). En

³ En aquest treball es prendrà com a referència el valor de R en aire sintètic a la temperatura de treball..

particular, el *temps de resposta* (τ_{90}) és el temps que triga la resistència del sensor en arribar al 90% del seu valor estable (ja sigui R_{Ox} o R_{Red}) després de la introducció del gas objectiu (*gas in*) que es vol mesurar. Per l'altra banda, el *temps de recuperació* (τ_{10}) és el temps que triga la resistència en assolir de nou un valor que disti menys d'un 10% respecte del seu valor inicial (i.e., R_0) un cop s'atura l'exposició al gas objectiu (*gas out*).

Finalment, la *sensibilitat* (S), que mesura la capacitat d'un sensor per detectar una concentració donada d'un gas, es defineix habitualment com el pendent de la resposta (ΔR) en funció de la concentració del gas $[X]$ que es vol detectar seguint la relació:

$$\log \Delta R \propto S \log [X] \quad (2.14)$$

Aquesta relació es basa en la teoria de N. Yamazoe i K. Shimano [37] segons la qual la pressió parcial P del gas objectiu del qual se'n vol determinar la concentració està correlacionada amb la resistència R del sensor per l'equació :

$$R = aP^n \Rightarrow \log R = a' + n \log P \quad (2.15)$$

on a , a' i n són constants.

2.2.3 Estació de fotoreducció del CO_2

Atesa la baixa solubilitat del CO_2 en aigua en estat líquid, es va dissenyar un sistema bifàsic gas-sòlid per avaluar la capacitat dels materials sintetitzats per reduir el CO_2 a productes més valuosos com ara hidrogen i/o hidrocarburs.

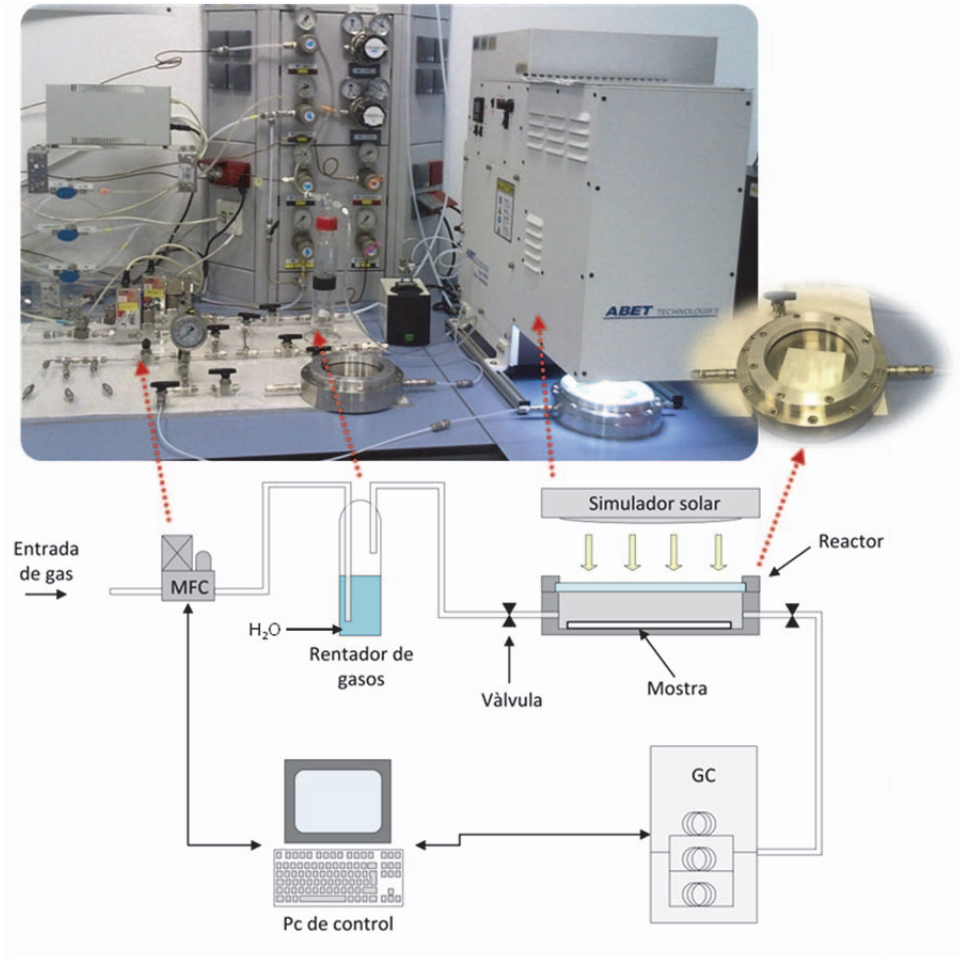


Figura 2.14 Sistema experimental per dur a terme la fotoreducció de CO_2 .

La Figura 2.14 il·lustra el sistema experimental emprat. El fotoreactor consisteix en un cilindre d'acer inoxidable amb un volum intern de uns 200 ml i proveït d'una finestra òptica de borosilicat (Schott Borofloat® 33) que permet la irradiació de la mostra. Un cop s'ha introduït la mostra en el reactor, es procedeix a purgar-lo durant una hora amb un flux constant de 200 ml/min amb CO_2 pur (99.995%, Air Products) bombollejat a través d'aigua desionitzada per humidificar-lo. Tot seguit es tanquen les vàlvules d'entrada i sortida del

reactor, mantenint la pressió a 1 atm, i s'il·lumina amb un simulador solar (ABET Technologies, SUN2000). Aquesta font de llum està proveïda de una làmpada de Xe de 500 W i dotada amb un filtre AM 1.5G, generant una àrea il·luminada uniforme de 10 x 10 cm² amb una potència de 100 mW/cm² en l'àrea de treball. Durant l'experiment, el sistema no es calefacta; tanmateix, la temperatura de treball s'estabilitza entre 33°C (mostres blanques) i 37°C (mostres fosques) a causa de l'autoescalfament generat per la font de llum.

Transcorregudes 3 hores, la composició de la fase gas és analitzada mitjançant cromatografia de gasos.

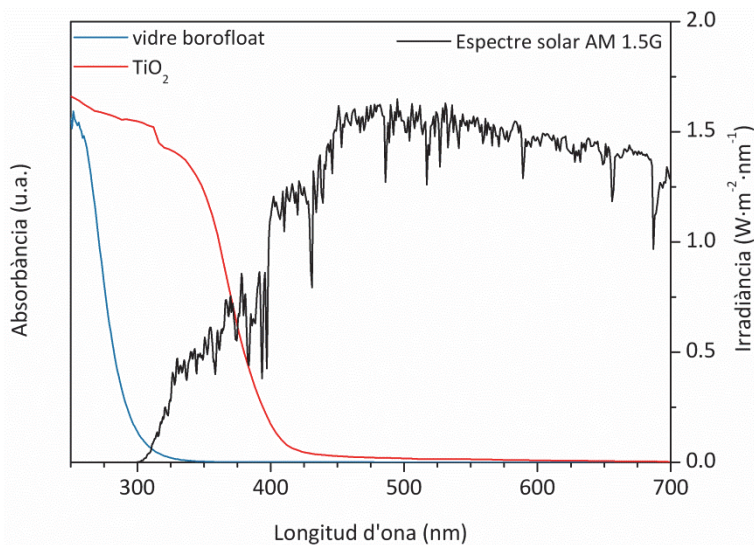


Figura 2.15 Espectres d'absorbància del TiO₂ i de la finestra òptica del reactor *versus* l'espectre solar AM 1.5G.

Tot i que, com a font de llum, s'ha utilitzat un simulador solar, el fet de que el material fotocatalític sigui un semiconductor (diòxid de titani) amb una amplitud de banda prohibida de aproximadament 3.2 eV (per la fase anatasa) fa que no s'aprofiti l'energia de tot l'espectre. Aquest fenomen es fa evident si

representem l'absorbància d'una mostra de TiO₂ juntament amb l'espectre solar AM 1.5G [38] (Figura 2.15). Tenint en compte que el TiO₂ comença a absorbir a partir dels 400 nm, i que la finestra de borofloat ho fa a partir del 297 nm, obtenim que la potència que s'aprofita és de 4.6 mW/cm², o, dit d'una altra manera, només podrà donar lloc a parells electró-forat el 4.6% del total de la llum irradiada.

Càlcul de les productivitats

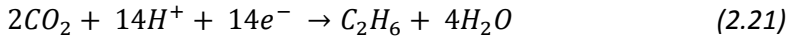
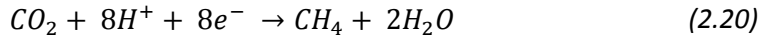
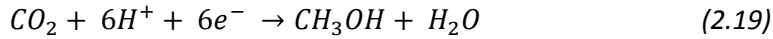
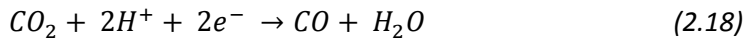
També cal esmentar la gran divergència que hi ha a la literatura a l'hora de presentar les dades de productivitats en els processos fotocatalítics, sovint causada per la multiplicitat de muntatges experimentals que s'utilitzen en els diferents laboratoris. En el present treball, s'ha optat per donar els valors de productivitat en unitats de μmol/(h·g); és a dir, s'ha normalitzat la productivitat al temps d'il·luminació (3 hores) i a la massa de catalitzador (150 mg). Tanmateix, també s'ha utilitzat una *productivitat ponderada* en que s'ha tingut en compte el nombre total d'electrons involucrats en la formació de les molècules analitzades i que es defineix segons la relació:

$$(\text{Productivitat ponderada})_A = z \cdot (\text{Productivitat})_A \quad (2.16)$$

on A és el producte del qual s'està calculant la productivitat i z és el nombre d'electrons necessaris per generar aquest producte.

Així doncs, i segons les equacions de reducció en medi àcid que es mostren a continuació, calen 2 e⁻ per la formació de H₂ o CO, 6 pel CH₃OH, 8 pel CH₄, 14 pel C₂H₆, etc.





Aquesta productivitat ponderada ens permet tenir una idea, en primera aproximació, de l'eficiència del catalitzador en generar cadascun dels productes obtinguts, mesurada en $(\mu\text{mol}\cdot e^-)/(\text{h}\cdot\text{g})$, segons el nombre d'electrons requerits per obtenir-los.

Càlcul dels potencials termodinàmics de reducció

Per acabar, i en referència a la termodinàmica dels processos, dir que les probabilitats d'obtenir cadascun dels subproductes esmentats dependran també dels potencials termodinàmics de reducció de les semireaccions. Aquest potencials estan relacionats amb les energies lliures de Gibbs de les semireaccions, $\Delta G_{reacció}^0$, segons la relació següent:

$$\Delta G_{reacció}^0 = -z \cdot F \cdot E_{red}^0 \quad (2.22)$$

on z és el nombre d'electrons involucrat en la reacció, $F = 96485 \text{ C/mol}$ és la constant de Faraday, i E_{red}^0 el potencial estàndard de reducció en solucions aquoses a $\text{pH}=0$ i condicions normals (273 K, 1 atm).

L'energia lliure de Gibbs és una funció d'estat i, per tant, pot calcular-se com el sumatori de les energies de formació, ΔG_f^0 , dels reactius i productes implicats en la reacció.[39]:

$$\Delta G_{reacció}^0 = \sum_i v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \quad (2.23)$$

on v_i són els coeficients estequiomètrics de la semireacció.

En el nostre sistema no tenim una solució aquosa, sinó una interfície sòlid-gas on és molt difícil establir un valor de pH. Per tant, hem optat per considerar que el sistema es troba a un pH neutre, és a dir, pH=7. Per calcular els valors dels potencials de reducció al pH desitjat, E_{red} , es pot aplicar la Llei de Nernst sota la forma següent:

$$E_{red} = E_{red}^0 - \frac{a_{H^+}}{z} 0.0592 \cdot pH \quad (2.24)$$

on a_{H^+} és el nombre de cations d'hidrogen involucrats ens la reacció.

Els valors obtinguts amb aquesta relació són els indicats a la Figura 4.2 del Capítol 4.

Referències

- [1] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill (1999). ISBN: 9780072375473.
- [2] R. A. Meyers, *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press (2002). ISBN: 9780122274183.
- [3] K. Siegbahn, *ESCA: atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*, Almqvist & Wiksells (1967).
- [4] D. Briggs and P. Seah, *Practical surface analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley (1990). ISBN: 9780471920816.
- [5] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992). ISBN: 9780962702624.
- [6] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*, *Applied Surface Science*, vol. 257 (2010) pp. 887-898. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [7] E. McCafferty and J. P. Wightman, *Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method*, *Surface and Interface Analysis*, vol. 26 (1998) pp. 549-564. doi: 10.1002/(sici)1096-9918(199807)26:8<549::aid-sia396>3.0.co;2-q.
- [8] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li and E. G. Søgaard, *XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders*, *Applied Surface Science*, vol. 246 (2005) pp. 239-249. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.11.015.
- [9] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, *Physical Review B*, vol. 5 (1972) pp. 4709-4714. doi: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [10] *MultiPak Ver. 2.2 Operator's Manual*, Physical Electronics, Inc., Enden Prairie, MN (1996).
- [11] C. V. Raman, *A change of wave-length in light scattering*, *Nature*, vol. 121 (1928) pp. 619-619. doi: 10.1038/121619b0.
- [12] D. J. Gardiner, P. R. Graves and H. J. Bowley, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag (1989). ISBN: 9783540502548.
- [13] J. Álvarez-García, V. Izquierdo-Roca and A. Pérez-Rodríguez, *Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells en Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Wiley, Weinheim, Germany (2011). ISBN: 9783527636303.
- [14] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh (Eds.), *Handbook of Spectroscopy*, Wiley (2006). ISBN: 9783527605026.
- [15] R. López and R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 61 (2012) pp. 1-7. doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.

- [16] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*, John Wiley & Sons (2011). ISBN: 9781119970156.
- [17] H. Zhang and J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104 (2000) pp. 3481-3487. doi: 10.1021/jp000499j.
- [18] P. Scherrer, *The space grid of aluminium*, *Physikalische Zeitschrift*, vol. 19 (1918) pp. 23-27.
- [19] U. Holzwarth and N. Gibson, *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*, *Nat Nano*, vol. 6 (2011) pp. 534-534. doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [20] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60 (1938) pp. 309-319. doi: 10.1021/ja01269a023.
- [21] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer (2005). ISBN: 9780387258003.
- [22] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003). ISBN: 9780306472923.
- [23] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* Springer (1996). ISBN: 9780306453243.
- [24] L. C. Chen and T. C. Chou, *Kinetics of photodecolorization of methyl-orange using titanium-dioxide as catalyst*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32 (1993) pp. 1520-1527. doi: 10.1021/ie00019a028.
- [25] W. Feng Yao, et al., *Photocatalytic property of bismuth titanate Bi₂TiO₅ crystals*, *Applied Catalysis A: General*, vol. 243 (2003) pp. 185-190. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00564-1.
- [26] J. G. Yu, X. J. Zhao and Q. N. Zhao, *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*, *Thin Solid Films*, vol. 379 (2000) pp. 7-14. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01542-x.
- [27] L. Yu, et al., *The degradation mechanism of methyl orange under photo-catalysis of TiO₂*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14 (2012) pp. 3589-3595. doi: 10.1039/c2cp23226j.
- [28] S. K. Lee, P. K. J. Robertson, A. Mills and D. McStay, *Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ following exposure to non-linear irradiation sources*, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, vol. 122 (1999) pp. 69-71. doi: 10.1016/S1010-6030(98)00463-8.
- [29] R. W. Matthews, *Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 85 (1989) pp. 1291-1302. doi: 10.1039/f19898501291.
- [30] P. C. Rath, S. Nayak, S. Bhattacharjee, L. Besra and B. P. Singh, *Nanotitania-coated multi-walled carbon nanotube composite by facile colloidal processing route for*

- photocatalytic applications*, Composite Interfaces, vol. 21 (2014) pp. 251-262. doi: 10.1080/15685543.2014.864530.
- [31] Y. Ao, J. Xu, D. Fu and C. Yuan, *Preparation of Ag-doped mesoporous titania and its enhanced photocatalytic activity under UV light irradiation*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 69 (2008) pp. 2660-2664. doi: 10.1016/j.jpics.2008.06.100.
- [32] A. Houas, et al., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 31 (2001) pp. 145-157. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
- [33] J. Tang, Z. Zou and J. Ye, *Kinetics of MB degradation and effect of pH on the photocatalytic activity of MIn_2O_4 ($M = Ca, Sr, Ba$) under visible light irradiation*, Research on Chemical Intermediates, vol. 31 (2005) pp. 513-519. doi: 10.1163/1568567053956699.
- [34] I. Jiménez, *Tungsten oxide nanocrystalline powders for gas sensing applications*, Ph.D Thesis, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Spain (2003).
- [35] J. Puigcorbé, *Anàlisi termodinàmica d'estructures micromecanitzades per a sensors de gas*, Ph.D Thesis, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Spain, (2003).
- [36] A. Cirera, *New technologies and their characterisation for nanostructured SnO_2 gas sensor devices*, Ph.D Thesis, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Spain, (2000).
- [37] N. Yamazoe and K. Shimano, *Theory of power laws for semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 128 (2008) pp. 566-573. doi: 10.1016/j.snb.2007.07.036.
- [38] National Renewable Energy Laboratory, *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5*. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, accedit el 26/10/2015
- [39] A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Taylor & Francis (1985). ISBN: 9780824772918.

Capítol 3

Sensors de gasos

Aquest capítol està dedicat a l'estudi del funcionament dels sensors de gasos resistius basats en òxids metàl·lics semiconductors. En primer lloc, a mode d'introducció, es plantejarà la necessitat de disposar de sistemes de detecció de gasos, així com el seu funcionament bàsic i la tria dels materials emprats. En segon lloc, es posarà el focus en l'efecte que té la radiació sobre els sensors en absència d'anàlits. En tercer lloc, es mostraran els resultats obtinguts de les mesures de detecció de gasos oxidants i reductors sota il·luminació, i les diferències observades respecte de mesures realitzades sense llum. Finalment, es presentaran les conclusions principals a les que s'ha arribat.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)

3.1 Introducció

Segons la definició de la IUPAC [1], un sensor químic és un dispositiu que transforma la informació química, que va des de la concentració d'un component específic de la mostra fins a l'anàlisi total de la composició, en un senyal analíticament útil. Aquesta informació química pot originar-se a partir d'una reacció química de l'anàlit o d'una propietat física del sistema investigat.

Formalment, els sensors estan compostos per dues unitats funcionals bàsiques: la part del receptor i la del transductor. El receptor transforma la informació química (p.e., la concentració de molècules) en alguna forma d'energia que pot ser mesurada pel transductor. El transductor converteix aquesta energia –que porta la informació química de la mostra– en un senyal analític útil (p.e., una resistència).

Existeixen diferents classificacions dels sensors químics. No obstant, el més habitual és classificar-los segons el principi de funcionament del transductor [1, 2], és a dir, segons el senyal analític en què el transductor a transformat la informació química de la mostra. Així doncs, podem trobar dispositius òptics, electroquímics, elèctrics, magnètics, tèrmics, etc.

Un sensor ve caracteritzat per una sèrie de paràmetres¹, com són [3-5]:

- la *resposta* (ΔR), és a dir, la variació del senyal registrat a causa de la variació en la concentració de l'anàlit que es vol quantificar.
- la *sensibilitat* (S), que és indicativa de la capacitat d'un sensor per detectar una concentració donada d'un anàlit, expressada com la variació de la resposta per unitat de concentració de l'anàlit esmentat.
- la *selectivitat*, i.e., la capacitat de respondre a un únic anàlit o, com a mínim, a un grup restringit d'anàlits.
- l'*estabilitat* al llarg d'un període de temps donat; és a dir, la reproductibilitat dels resultats.
- els *temps de resposta* i *de recuperació*, és a dir, el temps que el sensor requereix per respondre a una certa concentració d'anàlit i en recuperar el seu valor inicial després de l'exposició.
- el *llindar de detecció* que indica el valor mínim de concentració de l'anàlit que es pot detectar.
- la *linearitat* de la resposta del sensors respecte de la concentració d'anàlit.

Aquesta llista pot ser complementada per altres característiques desitjables [3, 6], com ara un baix cost de fabricació, un baix consum energètic, unes dimensions petites i un rang dinàmic ampli. Avui en dia, en el camp dels sensors de gasos resistius, no existeix cap sensor que satisfaci tots aquests requeriments [4, 7], i caldrà triar un tipus o un altre en funció de les seves aplicacions.

¹ En l'apartat 2.2.2 del *Capítol 2* es mostra com es calculen alguns d'aquests paràmetres; en particular, la resposta, la sensibilitat i els temps característics de resposta i recuperació.

A causa de la progressiva industrialització de la societat, acompanyada per una consciència creixent de la importància de protegir tant el medi ambient com la salut de les persones, la necessitat de disposar de les tecnologies adients per detectar i monitorar una gran varietat de gasos i vapors s'ha incrementat notòriament en les darreres dècades. Els camps d'aplicació de les tecnologies de detecció de gasos són molt extensos i inclouen, entre d'altres [3, 7, 8]:

- la indústria alimentària (p.e., en el control de processos de fermentació)
- el sector mèdic (p.e., per la supervisió i diagnosi dels pacients)
- la supervisió de la qualitat de l'aire en interiors (p.e., per controlar el nivell de confort)
- la indústria automobilística i aeroespacial (p.e., per controlar les emissions de gasos contaminants i/o tòxics)
- la indústria química i petroquímica (p.e., per monitorar gasos tòxics o explosius)
- el control dels nivells de contaminació ambientals
- etc.

En el context socioeconòmic actual, el progrés està estretament relacionat amb el consum energètic. Segons la *International Energy Agency* (IEA) [9], el subministrament mundial d'energia l'any 2011 tenia en seu origen en el petroli (31.5%), el carbó o la torba (28.8%), el gas natural (21.3%), els biocombustibles i residus (10.0%), l'energia nuclear (5.1%), l'hidroelèctrica (2.3%) i d'altres – que inclou la generació solar, geotèrmica, eòlica, etc.– (1.0%). És a dir, fins a un 90% de l'energia consumida en el món procedeix de processos de combustió en què els combustibles estan compostos, majoritàriament, de

carboni i hidrogen, però que també poden contenir oxigen, sulfurs, nitrogen i altres compostos [10]. En general, aquests processos de combustió donen lloc a la formació de vapor d'aigua i diòxid de carboni. No obstant, la presència d'impureses en els combustibles, el funcionament incorrecte dels aparells de combustió o una relació combustible/oxigen inadequada fan que els gasos d'escapament puguin contenir traces de combustible, monòxid de carboni, òxids nitrosos, diòxid de sofre, etc. [11] Aquests compostos no desitjats augmenten els riscos mediambientals i els efectes sobre la salut de les persones [12]. En aquestes circumstàncies, el desenvolupament de sensors químics que permetin el monitoratge dels productes de la combustió, com són el NO₂ i el CO –altament tòxics pels humans (Taula 3.1)– pren especial rellevància.

Taula 3.1 Exemples de nivells límits de concentració² de CO i NO₂ regulats [13] i els seus efectes sobre la salut. (IDHL: *Risc imminent per la salut o la vida* –de l'anglès “Immediately Dangerous to Life or Health”–; LOC: *Nivell de preocupació* –de l'anglès “Level of Concern”–)

Gas	IDHL (ppm)	LOC (ppm)	Efectes sobre la salut [7]
CO	1200	120	Inhibeix la capacitat de la sang de transportar oxigen. En petites concentracions produeixen mareig, mal de cap, fatiga i disminució del temps de reacció. Altes concentracions són mortals.
NO ₂	20	2	Irrita ulls, nas i gola. Causa problemes al sistema respiratori, disminuint-ne els mecanismes de defensa. Exposicions prolongades causen danys estructurals als pulmons.

Entre les diverses opcions possibles, en el present treball de recerca optat per emprar sensors químics de tipus resistiu, o *quimiresistors*, en què el receptor és un òxid metàl·lic semiconductor. Aquests quimiresistors, en

² Els límits d'exposició a substàncies tòxiques i/o nocives depenen de les legislacions pròpies de cada país, podent variar els valors aquí reportats en funció del país en qüestió.

especial aquells basats en semiconductors de tipus n [14], són àmpliament utilitzats com a sensors de gasos ja que les reaccions *redox* entre els anàlits i la superfície dels òxids metàl·lics donen lloc a canvis en la resistivitat (o conductivitat) del semiconductor fàcilment mesurables [3, 7, 15]. El ventall d'òxids que es poden emprar com a material receptor és molt ampli (TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , MgO , CaO , etc.) [16, 17]. Tanmateix, els òxids formats a partir de cations pertanyents al grup dels alcalins o dels alcalinoterris són rarament triats ja que tenen un ample de banda prohibida molt gran [4, 17], fet que dificulta les mesures de conductivitat.

Com a sensors de gas, els òxids metàl·lics semiconductors presenten una sèrie d'avantatges, relacionades bàsicament amb els mètodes de fabricació comunament utilitzats, com són el baix cost i l'alta flexibilitat en la seva producció, la seva robustesa, la simplicitat del seu ús, o el gran nombre de gasos que es poden detectar [7, 8, 14]. No obstant, també presenten certs inconvenients, com ara uns temps de resposta i recuperació llargs, que restringeix el seu ús quan s'esperen canvis ràpids de concentració, i unes temperatures de treball elevades, que n'augmenta el cost d'operació i els fa inadequats per algunes aplicacions (p.e., en entorns amb gasos inflamables i/o explosius). Algunes de les estratègies comunament emprades per intentar de superar aquests desavantatges passen, entre d'altres, per l'ús de:

- materials nanoestructurats i mesoporosos, que permeten millorar tant la resposta com el temps de resposta del dispositiu [8, 14, 18] en oferir una superfície específica més gran i permetre la difusió dels gasos dins de la capa de material sensible.

- capes fines del material receptor i/o substrats micromètrics, que permeten arribar a la temperatura de treball òptima amb menys consum energètic [19, 20], ja que, en disminuir la quantitat de material que conforma la capa sensible, també se'n disminueix la inèrcia tèrmica.

Tal com s'ha avançat prèviament, el present estudi se centra en els sensors de gasos que basen el seu principi de detecció en les variacions en la resistència d'un òxid metàl·lic semiconductor (tipus *n*) en contacte amb un gas a causa de les reaccions redox que es produeixen en la seva superfície. Tot seguit explicarem el mecanisme pel qual s'explica el funcionament d'aquest tipus de sensors.

Quan s'exposa el receptor (i.e., el semiconductor) a l'aire, l'oxigen de l'atmosfera es ionosorbeix sobre la seva superfície ja sigui en forma molecular (O_2^-) o atòmica (O^- , O^{2-}), en funció de la temperatura [5, 14, 21] (Figura 3.1). Generalment, per sota de 150°C–200°C, predomina l'espècie molecular ja que la seva energia d'activació és menor, mentre que en el rang de temperatura en què normalment operen els sensors (a saber, entre 200°C i 500°C [17, 21]) predominen els anions O^- . Entre els 400°C i els 500°C comencen a formar-se els O^{2-} , que poden ser atrapats per una vacant d'oxigen i estabilitzats en la xarxa pel potencial de Madelung [22].

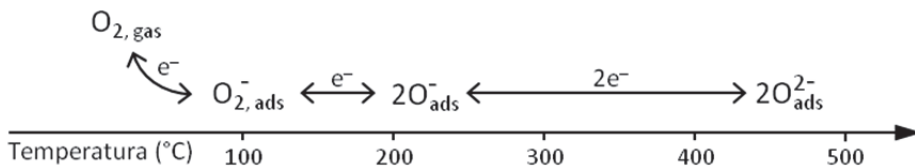
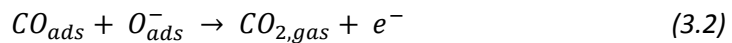


Figura 3.1 Esquema de l'evolució amb la temperatura de les espècies d'oxigen ionosorbides en la superfície del semiconductor.

En qualsevol cas, la quimiosorció d'aquests oxígens té com a conseqüència la formació d'una zona de càrrega espacial d'amplada W i d'una barrera potencial $\Delta\phi_0$ a la superfície, tal com introduïem en l'apartat 1.2 del *Capítol 1*. Si, a més, el material sensor està format per un aglomerat de partícules, per cada límit de gra es formarà una barrera potencial per a la migració d'electrons anomenada doble barrera de Schottky (Figura 3.2 (a)) [23]. Aquesta barrera té un paper predominant a l'hora de determinar la resistència del material. Quan el sensor entra en contacte amb un gas reductor, com és el cas del CO, l'oxigen adsorbit reacciona amb aquest gas segons les relacions:



En el procés s'allibera un electró i, en conseqüència, disminueix la barrera potencial i la resistència del semiconductor (Figura 3.2 (b)). D'altra banda, si el gas és un oxidant, com el NO_2 , aquest competirà amb l'oxigen per adsorbir-se en les mateixes posicions [24] capturant també un electró en el procés:



Els estats superficials ocupats per les molècules de NO_2 són energèticament més profunds que en el cas de l'oxigen [21]. Com a conseqüència, la barrera potencial de la superfície del semiconductor augmentarà, incrementant-ne així la seva resistència (Figura 3.2 (c)).

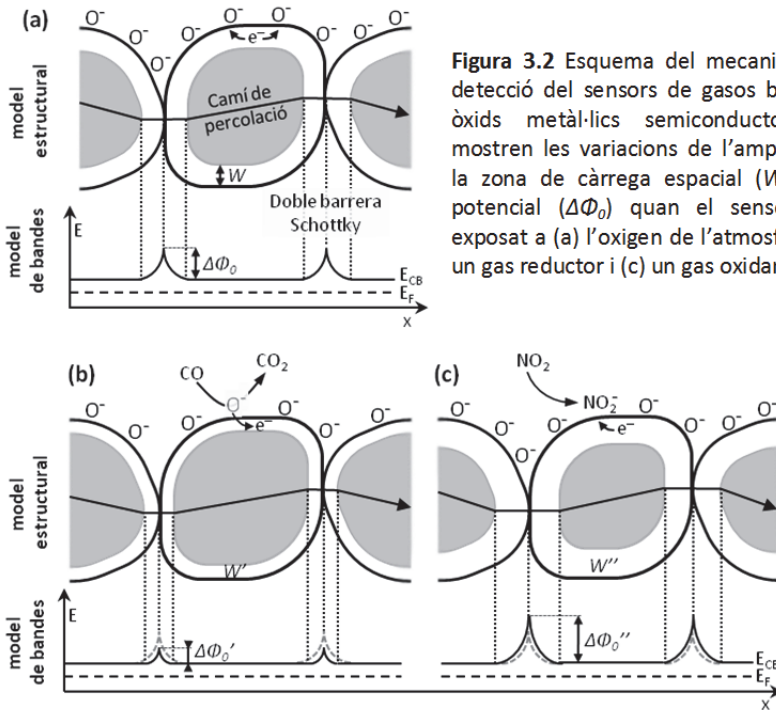


Figura 3.2 Esquema del mecanisme de detecció dels sensors de gasos basat en òxids metàl·lics semiconductors. Es mostren les variacions de l'amplada de la zona de càrrega espacial (W) i del potencial ($\Delta\Phi_0$) quan el sensor està exposat a (a) l'oxigen de l'atmosfera, (b) un gas reductor i (c) un gas oxidant.

Aquest model, encara que simplista, ens permet entendre qualitativament el funcionament dels sensors de gasos aquí estudiats. No obstant, no s'ha de perdre de vista que existeixen tot un seguit de paràmetres (porositat i gruix de la capa de material sensor, àrea activa, estequiometria, mides de partícules i aglomeracions, geometria del dispositiu, etc.) que poden afectar a la conductivitat del material sensor i/o als mecanismes de detecció [7, 25]. A mode d'exemple, si tenim en consideració només les variacions en l'estructura de l'òxid metàl·lic, existiran diferències si aquest receptor forma una capa compacta o porosa, o si està format o no per estructures nanomètriques i de quin tipus (partícules, nanofils, etc.) [26-28].

L'objectiu en aquest capítol de la tesi és comprovar que es poden aplicar els principis de la fotocatàlisi als sensors de gasos, és a dir, que la

temperatura de treball habitual –normalment elevades– d'aquests dispositius pot ser substituïda per llum. Com s'ha comentat prèviament, existeixen múltiples paràmetres que poden influir en les mesures. Per tal d'intentar extrapol·lar els efectes de la radiació sobre els sensors de gasos més enllà dels materials concrets que s'emprin, s'ha optat per diversificar el tipus i les estructures dels òxids metàl·lics, els substrats i les tècniques de dipòsit.

En aquest sentit s'han triat tres semiconductors diferents, el SnO₂, el WO₃ i el In₂O₃, tots tres àmpliament estudiats per a aplicacions de detecció de gasos [21, 25, 29, 30].

El muntatge experimental així com les fonts de llum emprades per fer les mesures estan descrits al *Capítol 2 – Detalls experimentals*.

3.2 Els materials sensors: WO₃, In₂O₃ i SnO₂

Tal com s'ha avançat prèviament, els òxids metàl·lics emprats en el present treball com a materials sensors són el SnO₂, el WO₃ i el In₂O₃, i els seus amplex de banda prohibida estan especificats en la Taula 3.2. Cal dir però que la utilització d'aquests materials és fruit de la col·laboració amb altres equips de recerca i que, per tant, la seva síntesi i caracterització no han format part d'aquest estudi. No obstant, tot seguit descriurem breument les característiques principals de les mostres per tal de poder contextualitzar els resultats obtinguts (que presentarem posteriorment) amb l'origen dels materials.

Taula 3.2 Valors dels amplex de banda prohibida dels semiconductors emprats en aquest treball.

Semiconductor	Amplada de banda prohibida (eV)		Referències
	directa	indirecta	
WO ₃	3.8 – 4.0	2.6 – 2.8	[31]
In ₂ O ₃	3.0	2.6	[32]
SnO ₂	3.6	-	[24]

Així mateix, la Taula 3.3 mostra el llistat dels diferents materials utilitzats, amb les seves corresponents estructures, substrats i tècniques de dipòsit, així com els codis per tipus de mostra que se'ls ha assignat per identificar-los.

Taula 3.3 Compendi dels òxids metàl·lics, estructures, substrats, tècniques de dipòsit i codis³ per tipus de mostra emprats en l'estudi de sensors de gasos del present treball. (NF: nanofil; M: micromecanitzat; A: alumina)

Òxid metàl·lic	Estructura	Substrat	Tècnica de dipòsit	Codi
WO ₃	KIT-6	micromecanitzat	micro-dropping	WO3-KIT-M
WO ₃	KIT-6	alumina	aerografia	WO3-KIT-A
In ₂ O ₃	KIT-6	alumina	aerografia	In2O3-KIT-A
SnO ₂	nanofil	alumina	creixement directe	SnO2-NF-A

D'una banda, s'han emprat WO₃ i In₂O₃ mesoporosos amb estructura KIT-6, obtinguda a partir de la rèplica de matrius de sílice (SiO₂). El KIT-6 presenta una estructura cúbica doblement giroïdal que forma una xarxa porosa tridimensional [33] (Figura 3.3 (a)). Les mesures de BET d'aquest tipus de mostra donen unes superfícies específiques de $\approx 48 \text{ m}^2/\text{g}$ pel WO₃ [33] i de $\approx 65 \text{ m}^2/\text{g}$ pel In₂O₃ [34]. El WO₃ s'ha dipositat tant en substrats micromecanitzats mitjançant la tècnica de *micro-dropping* (sensors tipus WO3-KIT6-M) com en substrats d'alumina (Al₂O₃) mitjançant aerografia (sensors tipus WO3-KIT6-A). En canvi, el In₂O₃ s'ha dipositat només sobre substrats d'alumina per aerografia⁴ (sensors tipus In2O3-KIT6-A). Ambdós mètodes de dipòsit donen lloc a capes força compactes de gruixos compresos entre 10 i 20 μm .

³ La nomenclatura dels codis correspon a [Nom òxid]-[Estructura]-[Substrat]

⁴ Tant els substrats com les tècniques de dipòsit emprats estan descrits amb detall en el Capítol 2, en la secció *Detalls experimentals*.

De l'altra banda, també s'han utilitzat nanofils de SnO_2 crescuts per CVD (Chemical Vapor Deposition) directament sobre substrats d'alúmina gràcies al mecanisme Vapor-Líquid-Sòlid (VLS) [35]. Com a resultat, s'obtenen uns nanofils amb forma de cintes de secció rectangular (Figura 3.3 (b)). Els gruixos són de l'ordre de les desenes de nanòmetres i les amplades d'unes poques centenes de nanòmetres, mentre que la llargada dels fils arriba fins a diversos centenars de micròmetres. El gruix de la capa de material sensible està compresa entre 10 i 100 μm , però l'entreteixit dels nanofils deixa grans espais buits en el volum de la capa, permetent la penetració de la llum en tot el volum.

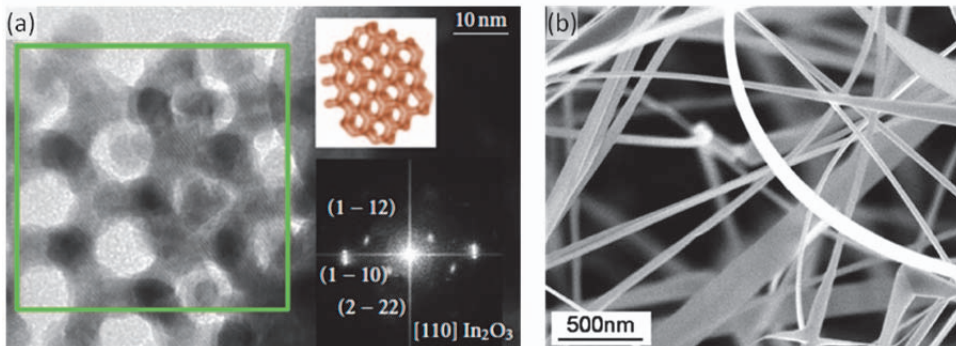


Figura 3.3 (a) Imatge HRTEM i patró de difracció d'una mostra mesoporosa de In_2O_3 amb estructura KIT-6 [34]. Per claredat, s'inclou un esbós de l'estructura [33]. (b) Imatge de SEM dels nanofils de SnO_2 [35].

3.3 Fotoconductivitat i fotoconductivitat persistent

La fotoconductivitat en els semiconductors, així com la seva persistència (*PPC* per les sigles en anglès "*Persistent Photo-Conductivity*") quan deixen d'estar exposats a una font de llum, són uns fenòmens coneguts de fa dècades i que han estat àmpliament estudiats, sobretot en el cas del ZnO [36-38]. Tot i amb això, l'origen de la PPC segueix sent controvertit [39], motiu pel qual avui en dia és encara objecte de nombrosos estudis [40-44] per l'interès que genera les seves possibles aplicacions (senyors de gasos a temperatura ambient⁵, fotodetectors, etc.). En conseqüència, abans de provar el funcionament com a sensors de gasos dels materials aquí emprats, s'ha estudiat el seu comportament sota il·luminació tant en una atmosfera d'aire (aire sintètic, AS) com en una atmosfera inert (N₂). En concret, les mostres utilitzades aquí han estat del tipus WO₃-KIT-A, In₂O₃-KIT-A i SnO₂-NF-A. Els resultats d'aquestes mesures es presenten a continuació.

⁵ Es defineix "temperatura ambient" com la temperatura en condicions estàndard, és a dir, 25°C.

3.3.1 Resultats

Inicialment, s'han il·luminat les mostres amb un díode LED monocromàtic⁶ (LED-340) en una atmosfera d'aire sintètic (AS) amb una humitat relativa (HR) del 0%. Tal com s'esperava, el tres tipus de material presenten una caiguda en la seva resistència (Figura 3.4 (a)-(c)). No obstant, mentre que l'esmentada caiguda en les mostres WO3-KIT-A i In2O3-KIT-A és de diversos ordres de magnitud, en el cas del SnO2-NF-A aquesta disminució és molt més petita. De fet, si definim la variació en la resistència induïda per la fotoconductivitat, $\Delta R'$, com:

$$\Delta R' (\%) = \frac{R_0 - R_i}{R_0} \cdot 100 \quad (3.5)$$

on R_0 i R_i són les resistències inicial i amb llum, respectivament, trobem que la davallada en la resistència dels mesoporosos és d'aproximadament un 100%, però pels nanofils és només d'un 42%. Per aquest motiu s'opta per canviar la font de llum utilitzada per il·luminar les mostres SnO2-NF-A per una altra font amb més potència (*UV-Lamp*⁷). D'aquesta manera s'aconsegueix una caiguda en la resistència d'un 99% (Figura 3.4 (d)), valor més semblant als obtinguts pel WO3-KIT-A i el In2O3-KIT-A.

Per totes les mostres s'observa el fenomen de la PPC, tot i que el comportament de les mostres amb estructura KIT-6 és diferent al de la mostra de nanofils de SnO₂. Discutirem els possibles orígens d'aquestes diferències en l'apartat 3.3.2. També cal destacar que la persistència en la fotoconductivitat pels nanofils de SnO₂ ha estat comprovada amb el pas del temps, arribant a durar fins a 39 hores (temps màxim estudiat). Un altre aspecte interessant és

⁶ Seoul Optodevices T9F34C. Veure *Capítol 2 – Estació de test de gasos*

⁷ Hamamatsu LC-8. Veure *Capítol 2 – Estació de test de gasos*

que, tal com es reporta en la literatura [39, 45, 46], en tots els casos es recupera el valor inicial de resistència, R_0 , sotmeten les mostres a un tractament tèrmic.

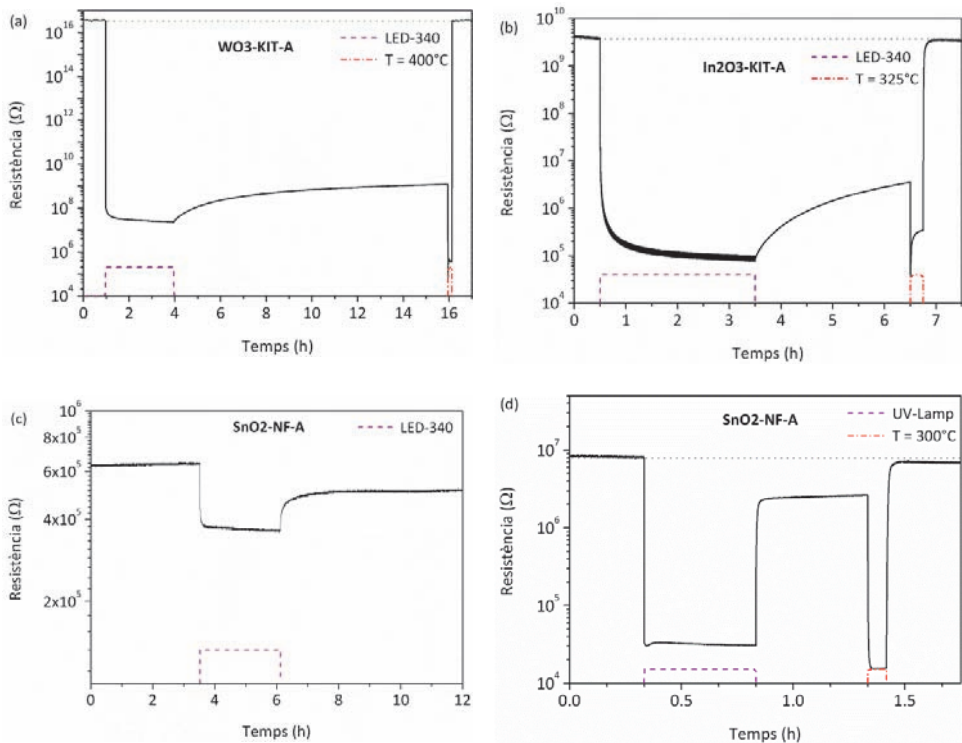


Figura 3.4 Fotoconduïtats observades en tres tipus de mostres diferents en il·luminar amb (a)-(c) un LED monocromàtic ($\lambda = 340$ nm; LED-340) i (d) una làmpada de mercuri-xenó (UV-Lamp). S'observa també la persistència en la fotoconduïtats (PPC) un cop apagada la llum, així com la recuperació del valor inicial de la resistència després d'un esclafament de les mostres.

Finalment, comentar que la mostra WO₃-KIT-A presenta un canvi en la seva coloració després de l'exposició a la llum UV, passant del groc inicial a un color blau-verdós. Aquesta variació s'associa habitualment a una reducció en l'estat d'oxidació del tungstè. De fet, l'estat d'oxidació més habitual és W⁶⁺, però l'òxid de tungstè pot presentar fàcilment formes subestequiomètriques

com ara el $W_{18}O_{49}$ i el $W_{25}O_{73}$. Per tal de comprovar aquest extrem, s’han realitzat uns anàlisis de XPS a una mostra de WO_3 abans i després de ser il·luminada. Els espectres d’alta resolució del doblet de $W\ 4f$ (Figura 3.5) posen en evidència el canvi en l’estat d’oxidació del tungstè cap a estats menys oxidats, donant lloc a un òxid subestequiomètric WO_x ($x < 3$) [47, 48]. Per fitar el doblet de tungstè s’ha tingut en compte que la relació d’intensitat entre les contribucions $W\ 4f_{7/2}$ i $W\ 4f_{5/2}$ és de 4:3 i que la separació entre les energies de lligam (BE) d’ambdós és de 2.1 eV. Prèviament, s’ha realitzat la correcció de càrrega a partir del pic de carboni $C\ 1s$ ⁸.

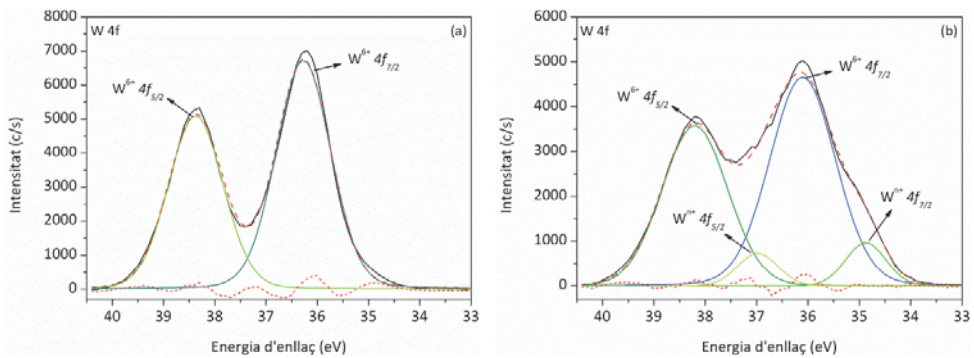


Figura 3.5 Espectres del doblet de tungstè $W\ 4f$ d’una mostra de WO_3 (a) abans i (b) després d’exposar-la a llum UV. Es pot veure com la mostra que ha estat il·luminada presenta unes contribucions de W amb estat d’oxidació reduït.

En vistes d’aquests primers resultats, es passa a realitzar un seguit de proves per tal d’avaluar els efectes (i) del tractament tèrmic i (ii) de la concentració d’oxigen. Ara bé, per tal d’optimitzar els temps de mesura, s’opta per fer aquestes proves amb les mostres tipus SnO_2 -NF-A ja que aquestes presenten temps d’estabilització molt més curts.

⁸ Veure Capítol 2 – Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X.

En primer lloc, per estudiar com afecta el tractament tèrmic a la resistència dels semiconductors després d’haver estat il·luminats, es realitzen una sèrie de mesures en què s’alternen les exposicions a la llum UV (30 minuts) amb els polsos de temperatura, a una temperatura fixada i variant la durada del tractament. Aquestes mesures es repeteixen a diferents temperatures, que van dels 50°C als 300°C, i de les quals se’n mostren dos exemples a la Figura 3.6 (a) i (b).

Per tal de determinar en quin grau es recupera la resistència, es defineix la recuperació $\Delta R''$, normalitzada al valor inicial R_0 , com:

$$\Delta R'' = \frac{R_T - R_{PPC}}{R_0} \cdot 100 \quad (3.6)$$

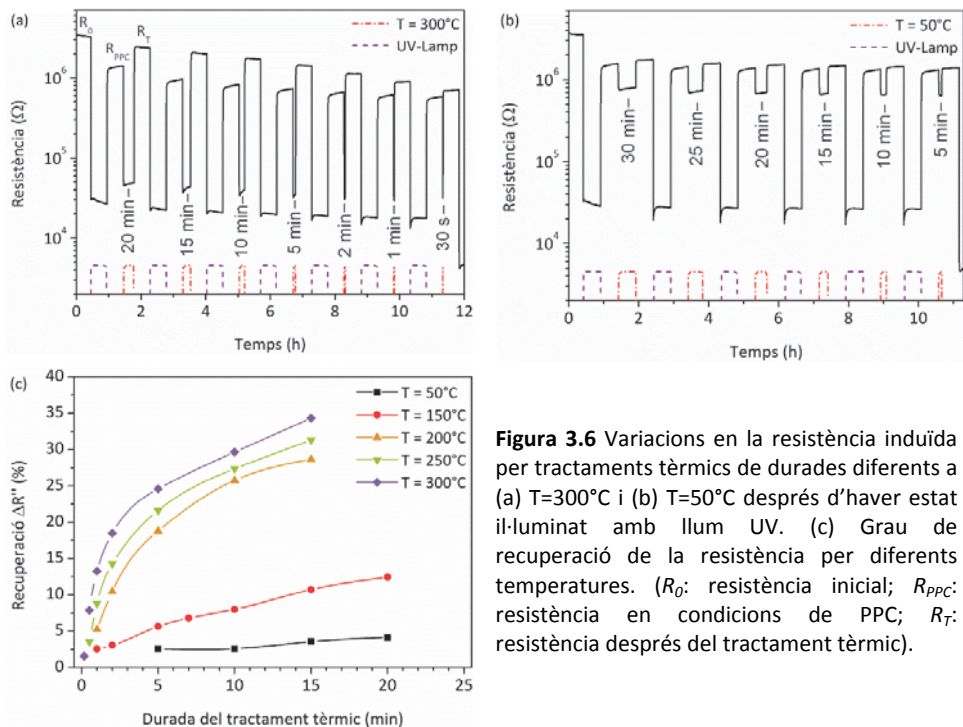


Figura 3.6 Variacions en la resistència induïda per tractaments tèrmics de durades diferents a (a) T=300°C i (b) T=50°C després d’haver estat il·luminat amb llum UV. (c) Grau de recuperació de la resistència per diferents temperatures. (R_0 : resistència inicial; R_{PPC} : resistència en condicions de PPC; R_T : resistència després del tractament tèrmic).

on R_{PPC} i R_T són la resistència en condicions de PPC (i.e., la resistència després d'il·luminar) i la resistència després del tractament tèrmic a una temperatura T , respectivament. La Figura 3.6 (c) mostra aquesta recuperació en funció de la durada del tractament tèrmic per les diferents temperatures.

Es pot veure com, a $T = 50^\circ\text{C}$, la recuperació es molt minsa sigui quina sigui la durada del tractament tèrmic, mentre que va augmentant a mesura que elevem la temperatura. També és notori el salt en la recuperació que s'observa entre les corbes corresponents a $T = 150^\circ\text{C}$ i $T = 200^\circ\text{C}$.

En segon lloc, s'ha estudiat la variació de la resistència quan es varia la concentració d'oxigen quan la mostra està il·luminada. Partint d'una atmosfera d'aire sintètic ($[\text{O}_2] = 21\%$), s'introdueix N_2 a la cambra de test de forma progressiva mentre que es disminueix el flux de AS, fins tenir una atmosfera tota de N_2 . Tot seguit es fa el procés invers fins a recuperar l'atmosfera de AS. Com es mostra a la Figura 3.7, la resistència disminueix progressivament a mesura que es redueix la concentració de O_2 , i augmenta quan la concentració s'incrementa. No obstant, els valors de R obtinguts a mesura que reintroduïm oxigen a la cambra de test no corresponen al valors registrats, a mateixa concentració d'oxigen, quan en disminuïem la concentració, sinó que roman lleugerament per sota. Val a dir també que s'ha realitzat la mateixa prova a les fosques i que, en aquestes condicions, no s'ha observat cap variació de la resistència.

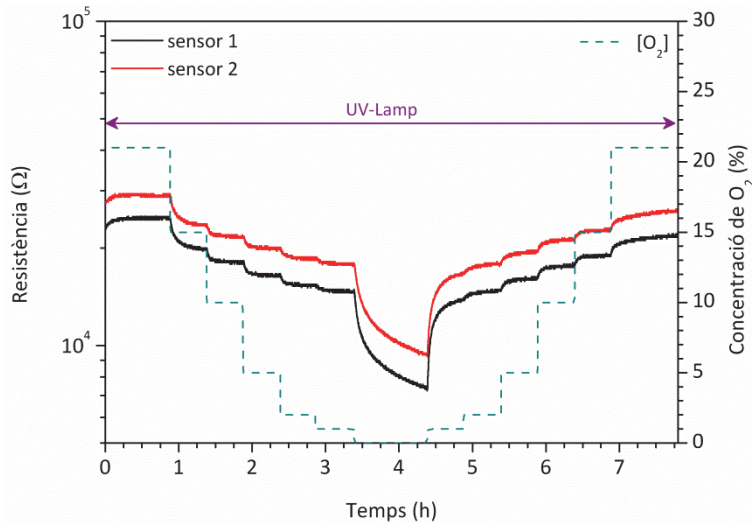


Figura 3.7 Variació en la resistència de dos sensors similars il·luminats amb llum UV quan es varia la concentració de O_2 .

Finalment, hem comprovat l'efecte que té la temperatura en la recuperació de la resistència després de les condicions de PPC en una atmosfera de N_2 (i.e. sense O_2), i l'hem comparat amb els resultats obtinguts en una atmosfera normal (i.e. en AS) (Figura 3.8 (a)). Per realitzar aquestes mesures també s'han alternat exposicions a llum UV amb tractaments tèrmics, però aquesta vegada s'ha fixat la durada del pols de temperatura a 5 minuts mentre que s'ha anat augmentant progressivament la temperatura. Així mateix, aplicant l'Equació (3.6), s'ha calculat el grau de recuperació $\Delta R''$ de la resistència. La Figura 3.8 (b) mostra els resultats obtinguts. Com es pot veure, quan la mostra es troba en una atmosfera d'aire, es recupera el patró que ja havíem observat anteriorment: la recuperació per sota dels 175°C és molt dèbil, moment a partir del qual experimenta un brusc increment. En canvi, quan la mostra està en una atmosfera inert, la resistència va decreixent malgrat els polsos de temperatura, fins arribar a $T = 200^\circ\text{C}$, moment a partir del qual

comença a aparèixer una recuperació de R, malgrat que aquesta és molt inferior a l'obtinguda en AS.

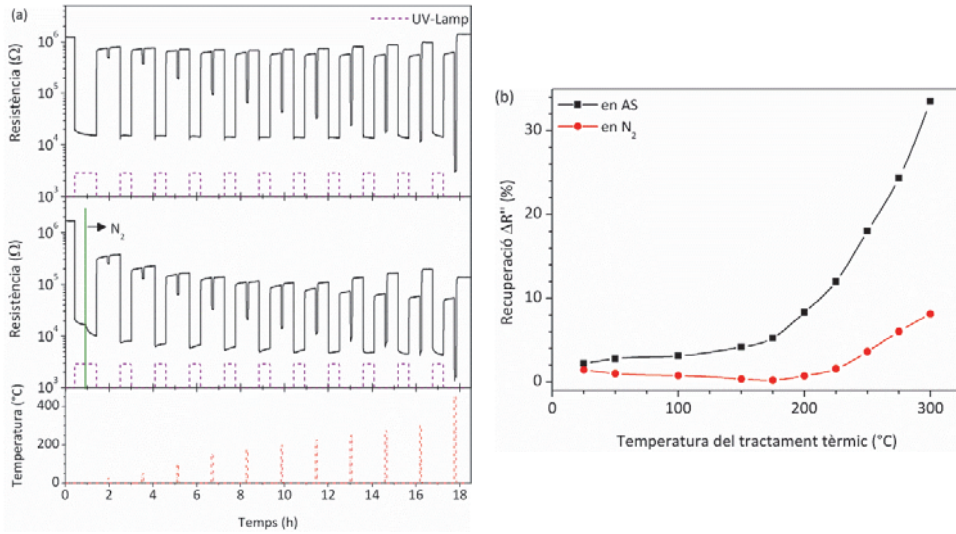


Figura 3.8 (a) Variacions de la resistència en alternar il·luminació amb temperatura en aire sintètic (a dalt) i en nitrogen (al mig). A baix es mostren els polsos de temperatura. (b) Representació de la recuperació de la resistència.

3.3.2 Discussió

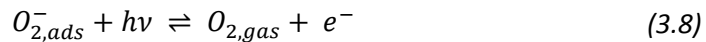
En la base de la fotoconduïtats rau la generació de parells electròforat [37, 49]: d'una banda, s'augmenta la densitat de portadors de càrrega i, de l'altra banda, els h^+ fotogenerats desorbeixen els oxígens de la superfície del semiconductor segons la relació:



No obstant, el fet que, en apagar la llum, la conductivitat no recuperi el seu valor inicial demostra que els mecanismes involucrats van més enllà d'una

simple generació de portadors banda a banda [39]. De fet, hi ha dues aproximacions més que s'utilitzen habitualment per explicar els canvis induïts per la llum UV en la resistència dels semiconductors [31, 32].

Per començar, es pot produir una desorció directe dels $O_{2,ads}^-$ adsorbits sobre la superfície de l'òxid, alliberant electrons en la banda de conducció:



Atès que l'energia d'adsorció de l'oxigen sobre un òxid metàl·lic és de l'ordre de 1.5 eV, la reacció (3.8) pot donar-se quan l'energia dels fotons és inferior a l'ampla de banda prohibida del semiconductor [31, 50].

D'altra banda, es pot produir una fotoreducció del material. Els forats fotogenerats poden recombinar amb els electrons de lligam que uneixen els àtoms M–O de la xarxa. L'àtom d'oxigen pot difondre's cap a la superfície i desorbir-se com a O_2 (després de recombinar-se amb un altre àtom d'oxigen), generant una vacant d'oxigen V_o a la xarxa [32]. Les vacants d'oxigen poden ionitzar-se i actuar com a donadores d'electrons [51]. Utilitzant la notació de Kröger-Vink,



on V_o , V_o' i V_o'' representen una vacant d'oxigen neutra, ionitzada un cop i doblement ionitzada, respectivament.

En aquest treball, les mesures realitzades i presentades en la secció anterior ens permeten estudiar el comportament de tres semiconductors diferents i comprovar si els mecanismes reportats a la literatura s'adeqüen a les observacions fetes.

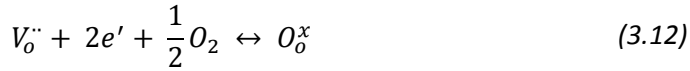
Tal com es mostrava a la Figura 3.4, quan encenem el llum UV tots tres semiconductors pateixen una brusca caiguda en la seva resistència. Tanmateix, el nostre interès es focalitza en el moment en què s'apaga la font de llum, ja que llavors els diferents mecanismes involucrats es fan més evidents. Una de les primeres observacions que es fan és que la recuperació de R fins a assolir un valor estable de R_{PPC} segueix un comportament diferent per les mostres de WO_3 -KIT-A i de In_2O_3 -KIT-A respecte de la mostra de SnO_2 -NF-A. En el cas dels nanofils (Figura 3.4 (d)), s'observen dos mecanismes de recuperació ben diferenciats: un de molt ràpid (des d'ara, MR_1), en què la resistència augmenta abruptament en gairebé un ordre de magnitud (de $3.0 \cdot 10^4 \Omega$ a $2.5 \cdot 10^5 \Omega$) en només 1 segon, i un altre de més lent (des d'ara, MR_2), en què la resistència torna a augmentar un ordre de magnitud (fins a assolir el valor R_{PPC}) en, aproximadament, 1.5 minuts. En canvi, en el cas de les mostres de WO_3 (Figura 3.4 (a)) i de In_2O_3 (Figura 3.4 (b)), només s'observa un mecanisme lent (des d'ara, MR_3) amb un transitori molt llarg: la resistència triga 2 hores i 1 hora, respectivament, en augmentar un ordre de magnitud.

Si ens fixem en el mecanisme MR_1 , hem dit que la recuperació es produeix en només un segon. Ara bé, la freqüència de mostreig del nostre sistema experimental és, precisament, d'un segon, el que ens indueix a pensar que el procés subjacent a aquesta recuperació és molt més ràpid del que podem resoldre. A més, com ja hem indicat més amunt, aquesta recuperació brusca de la resistència no s'observa en les mostres de WO_3 i de In_2O_3 . Amb les dades de què disposem ens inclinem a atribuir el mecanisme ràpid a una recombinació banda a banda de parells electró-forat, i l'absència d'aquest mecanisme en els òxids de tungstè i d'indi podria estar relacionada amb el tipus de banda prohibida dels materials. Tal com s'ha mostrat a la Taula 3.2, el SnO_2

és un semiconductor amb un ample de banda prohibida directe i, per tant, els portadors poden recombinar fàcilment en un procés banda a banda. En canvi, el WO_3 i el In_2O_3 presenten tant bandes prohibides directes com bandes prohibides indirectes. Aquestes últimes serien les responsables de la separació espacial de càrregues i, en conseqüència, de la inhibició de la recombinació banda a banda i de l'absència del mecanisme ràpid en aquests òxids.

Quant als mecanismes lents (MR_2 i MR_3), les proves realitzades variant la concentració de O_2 mostren que estan estretament relacionats amb la composició de l'atmosfera en què es troba el semiconductor i, en especial, amb la presència d'oxigen. Tenint en compte les equacions (3.7) i (3.8), en disminuir la concentració de O_2 es trenca l'equilibri de les reaccions, afavorint la desorció de les espècies $\text{O}_{2,ads}^-$. Tanmateix, quan incrementem de nou el valor de $[\text{O}_2]$, hem vist que no recuperem els mateixos valors de resistència, el que indica que el semiconductor ha patit alguna variació més enllà d'una simple adsorció/desorció d'oxigen en la superfície. Aquest extrem ve confirmat tant per l'anàlisi de XPS de la mostra $\text{WO}_3\text{-KIT-A}$ (que revela una clara reducció del material exposat a la llum UV, Figura 3.5) com per les proves de recuperació de la resistència a través d'un tractament tèrmic.

En particular, les Figures 3.5 (c) i 3.7 (b) mostraven que, en AS, la recuperació de la resistència prenia importància a partir dels 175-200°C. Recordem que, tal com s'havia exposat en la introducció d'aquest capítol, per sota d'aquesta temperatura l'oxigen s'adsorbeix en forma molecular, mentre que per sobre preval la dissociació i l'adsorció en forma atòmica que, seguint la notació de Kröger-Vink, pot neutralitzar les vacants d'oxigen segons les equacions (3.11) i (3.12):



on O_o^x un oxigen neutre en una posició d'oxigen.

Per tant, semblaria que els mecanismes lents MR_2 i MR_3 , que es donen a temperatura ambient, estan associats a la readsorció de l'oxigen molecular sobre la superfície, mentre que la recuperació total de la resistència inicial, R_0 , es donaria quan, gràcies al tractament tèrmic, es reoxida la superfície del semiconductor a partir de la neutralització de les vacants.

Tot i que associem els mecanismes MR_2 i MR_3 al mateix fenomen, cal fer referència a les diferents escales de temps en què es produeixen: la readsorció de l'oxigen molecular sobre la superfície dels materials mesoporosos és clarament més lenta que sobre la superfície dels nanofils. Aquesta diferència podria estar relacionada precisament amb l'estructura dels materials. La superfície dels nanofils és fàcilment accessible per a qualsevol gas de l'ambient, facilitant la interacció entre la superfície de l'òxid metàl·lic i l'oxigen. En canvi, en les estructures amb alta porositat (com el KIT-6), les molècules de gas s'han de difondre per dins de l'estructura porosa per poder accedir a la totalitat de la seva superfície, fet que pot afectar a la durada dels transitoris.

Finalment, les variacions de la resistència de la mostra SnO₂-NF-A quan se sotmet a tractament tèrmic en una atmosfera de N₂ (Figura 3.8) presenten un comportament inesperat. S'esperaria que, en absència d'oxigen, el material estigués cada vegada més reduït i, en conseqüència, la resistència anés disminuint progressivament. Aquesta, de fet, és la tendència que s'observa fins a T = 200°C però, com s'ha vist, a partir d'aquesta temperatura la resistència experimenta una certa recuperació, que no es pot explicar a partir de la

readsorció d'oxigen en la superfície. Alguns autors [32, 52] apunten a una possible difusió dels oxígens de la xarxa cap a la superfície, neutralitzant les vacants fotogenerades. Aquest procés, extremadament lent a temperatura ambient, es veuria activat tèrmicament i donaria lloc a la recuperació de R que s'observa.

En resum, segons els resultats obtinguts hem comprovat que:

- 1) La fotoconductivitat és la suma de tres contribucions diferents, a saber:
 - a. La generació de parells electró-forat
 - b. La desorció directa dels oxígens adsorbits en superfície
 - c. La fotoreducció del semiconductor
- 2) En apagar la llum UV, l'increment de la resistència es deu a:
 - a. La recombinació banda a banda dels portadors de càrrega (per semiconductors amb ample de banda prohibida directe)
 - b. L'adsorció d'oxigen molecular sobre la superfície
- 3) La persistència en la fotoconductivitat s'origina, doncs, per les vacants d'oxigen. Aquestes vacants es poden neutralitzar ràpidament activant tèrmicament dos processos:
 - a. L'adsorció d'oxigen de l'atmosfera, prèvia dissociació, sobre les vacants
 - b. La difusió d'oxígens de la xarxa cap a la superfície

3.4 Sensors de gasos

Principalment, s'ha estudiat la resposta dels òxids metàl·lics semiconductors emprats en el present treball com a sensors davant la presència d'un gas objectiu oxidant: el NO_2 . La decisió es pren en vistes dels resultats obtinguts de la fotoconductivitat i de la seva persistència –presentats en l'apartat anterior– i tenint en compte els mecanismes de detecció explicats en la introducció d'aquest capítol –Figura 3.2 i Equacions (3.1), (3.2), (3.3) i (3.4)–. Si la llum indueix una reducció del material, ja sigui via la desorció dels oxígens quimisorbts sobre la superfície com arrancant els oxígens que formen part de la xarxa cristal·logràfica del material, és d'esperar que aquest material es mostri més reactiu a espècies oxidants que no pas a espècies reductores. Els resultats obtinguts es presenten a continuació⁹.

⁹ Exceptuant els casos en què s'especifica el contrari, les mesures es realitzen en aire sintètic sec (humitat relativa HR = 0%) i temperatura ambient (T = 25°C).

3.4.1 In₂O₃ mesoporós

En primer lloc s'ha mesurat la resposta dels sensors In₂O₃-KIT-A a una sèrie de polsos de NO₂ (amb concentracions compreses entre 0.2 i 10.0 ppm) en aire sintètic (AS) sec (HR = 0%) i temperatura ambient. Com a font de llum s'ha emprat el LED-340. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3.9.

Es pot observar com el llindar de detecció és de tan sols 0.2 ppm de NO₂. No obstant, s'arriba ràpidament a una saturació del sensor de forma que la resposta ΔR^{10} del sensor és la mateixa per totes les concentracions ≥ 1 ppm. A més, es pot veure com es produeix una clara deriva de la línia base amb el temps, el que indica que l'estabilitat del sensor no és bona. A causa d'aquesta mala estabilitat els valors numèrics dels temps de resposta (τ_{90}) i de recuperació (τ_{10}) són difícils de determinar, però en tot cas són superiors a 30 minuts i a 1 hora, respectivament.

S'intenta millorar la resposta del sensor augmentant la potència de la llum irradiada (i.e., el nombre de fotons que incideixen a la superfície del sensor). Per això es canvia la font de llum per la UV-Lamp, mantenint la resta de condicions experimentals. La Figura 3.10 mostra els resultats obtinguts en aquest cas.

Emprant la UV-Lamp enlloc del LED-340, la resposta del sensor i la concentració de NO₂ segueixen la relació indicada en l'Equació (2.14) en un rang més ampli de concentracions (entre 0.3 i 3.0 ppm), encara que la magnitud d'aquesta resposta és més petita. L'ajust lineal dels valors de la resposta obtinguts en aquest rang dóna un pendent (i.e., la sensibilitat S) de 1.0 ± 0.1 ($R^2 = 0.96$). Així mateix, la línia base roman força estable mentre que els

¹⁰ Recordem que, segons s'ha definit prèviament en l'Equació (2.12), la resposta d'un sensor a gasos oxidants es defineix com $\Delta R = (R_{ox} - R_0)/R_0$.

temps característics milloren substancialment respecte dels resultats obtinguts amb el LED-340. En particular, el valors mínim del temps de resposta disminueix a 10 minuts, i el temps de recuperació passa a ser inferior a 10 minuts.

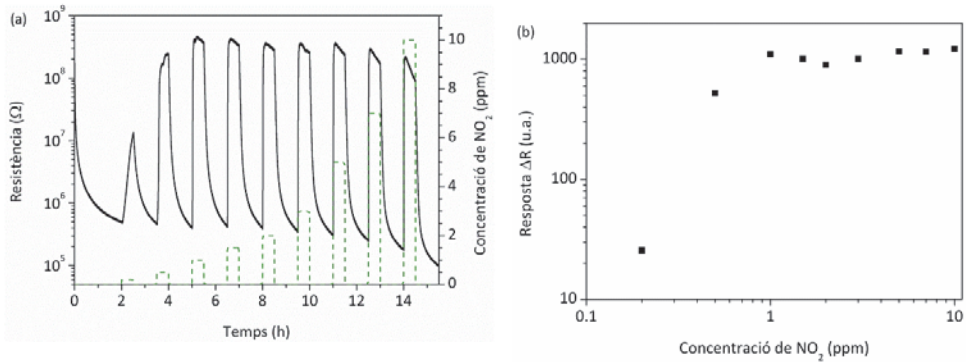


Figura 3.9 (a) Variació de la resistència en el temps d'un sensor de In_2O_3 amb estructura KIT-6 a diferents concentracions de NO_2 . (b) Resposta ΔR del sensor en funció de la concentració de NO_2 . (Condicions de les mesures: temperatura ambient, llum LED-340, HR = 0%).

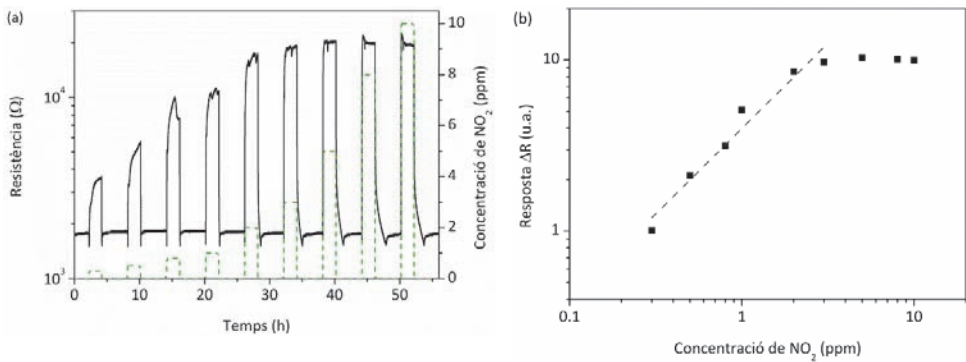


Figura 3.10 (a) Variació de la resistència en el temps d'un sensor de In_2O_3 amb estructura KIT-6 a diferents concentracions de NO_2 . (b) Resposta del sensor en funció de la concentració de NO_2 . La línia discontinua mostra l'ajust de la zona lineal. (Condicions de les mesures: temperatura ambient, llum UV-Lamp, HR = 0%).

Malauradament, malgrat que el increment en la potència de la font de llum produeix una millora en el comportament del sensor In_2O_3 -KIT-A, cal

senyalar que el soroll del senyal és molt més acusat i que, de fet, en mesures consecutives aquest soroll es va incrementant progressivament fins al punt de no permetre una lectura del senyal elèctric, moment en què es considera que el sensor està degradat.

3.4.2 WO₃ mesoporós

Inicialment provem les mostres de WO₃-KIT-A de forma similar a com s'ha fet amb les mostres de In₂O₃-KIT-A. En la Figura 3.11 veiem que, tant quan il·luminem amb el LED-340 com amb la UV-Lamp, obtenim el mateix comportament que en el cas del In₂O₃.

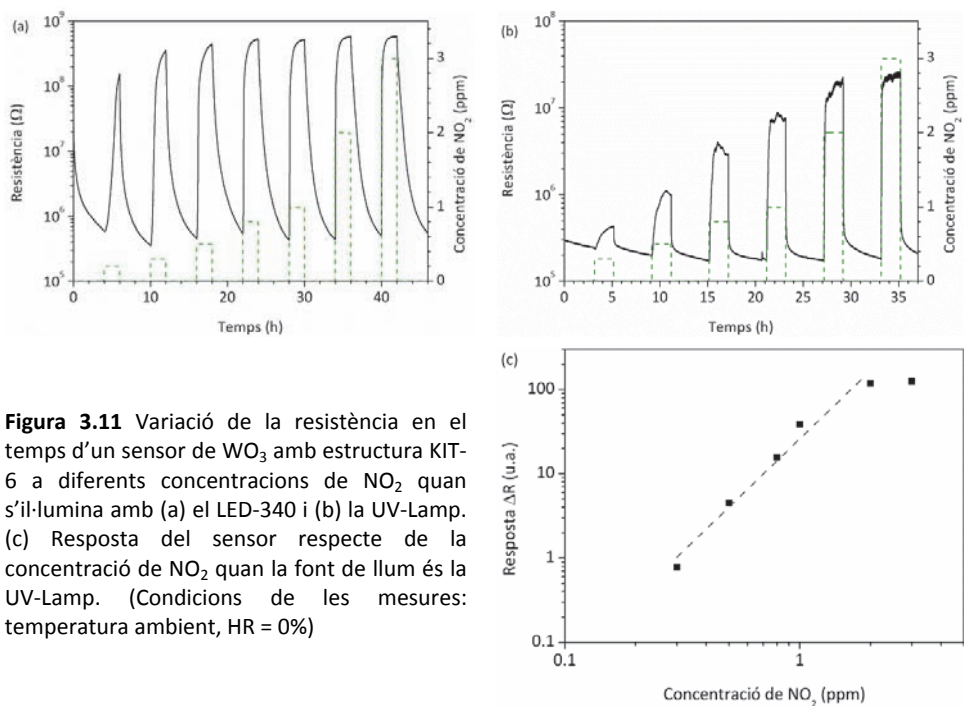


Figura 3.11 Variació de la resistència en el temps d'un sensor de WO₃ amb estructura KIT-6 a diferents concentracions de NO₂ quan s'il·lumina amb (a) el LED-340 i (b) la UV-Lamp. (c) Resposta del sensor respecte de la concentració de NO₂ quan la font de llum és la UV-Lamp. (Condicions de les mesures: temperatura ambient, HR = 0%)

Quan fem el LED-340 (i.e., la font de llum de més baixa potència), s'observen una saturació de la resposta, una fluctuació de la línia base i uns temps llargs de resposta i de recuperació (superiors a 45 i 30 minuts, respectivament) (Figura 3.11 (a)). Per contra, quan il·luminem amb la làmpada UV, de nou aconseguim una línia base més estable i uns temps característics més curts (de l'ordre de 20 minuts), encara que altra vegada el senyal es torna més sorollós (Figura 3.11 (b)). El logaritme de la resposta del sensor als polsos de NO₂ compresos entre 0.3 i 2.0 ppm s'ajusta força bé a una recta ($R^2 = 0.98$) amb un pendent 2.7 ± 0.2 (Figura 3.11 (c)).

Per veure l'efecte de la irradiància, exposem el sensor a polsos de NO₂ amb una concentració fixa (3 ppm) i variem la potència de la UV-Lamp ($P_{UV-Lamp}$) des del 5% al 100% de la seva capacitat¹¹. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3.12. Per poder comparar els diferents polsos, representem la resistència normalitzada (R/R_0) (Figura 3.12 (a)).

Malgrat el soroll del senyal, es pot observar que:

- la línia base és força estable.
- la resposta del sensor presenta un màxim quan la làmpada treballa al 20% de la seva potència (Figura 3.12 (b)).
- el temps de resposta és d'aproximadament 10 minuts.
- el temps de recuperació disminueix a mesura que augmenta la irradiància (Figura 3.12 (c)).

¹¹ La correlació entre la potència de la UV-Lamp i la irradiància que arriba al sensor està detallada al *Capítol 2*, dins l'apartat *Estació de test de gasos*.

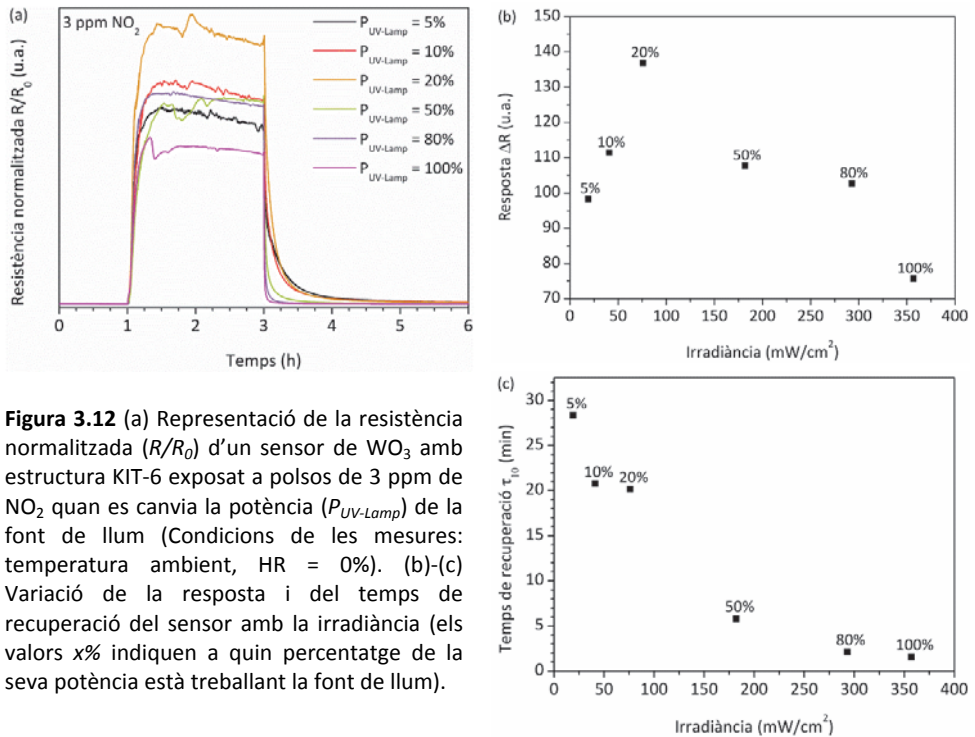


Figura 3.12 (a) Representació de la resistència normalitzada (R/R_0) d'un sensor de WO_3 amb estructura KIT-6 exposat a polsos de 3 ppm de NO_2 quan es canvia la potència ($P_{UV-Lamp}$) de la font de llum (Condicions de les mesures: temperatura ambient, HR = 0%). (b)-(c) Variació de la resposta i del temps de recuperació del sensor amb la irradiància (els valors x% indiquen a quin percentatge de la seva potència està treballant la font de llum).

Per comprovar l'efecte que té la humitat en les mesures de sensat amb llum, ja que fins ara totes les proves s'han realitzat en aire sec (humitat relativa HR = 0%), mentre que, en una aplicació real, aquests sensors treballarien en ambients amb humitat.

Per aquesta part del treball, canviem el tipus de sensor i passem a utilitzar el WO_3 -KIT-M, en què la capa sensible segueix sent WO_3 amb estructura KIT-6 però el substrat és un micro-mecanitzat enlloc d'una alúmina. Tal com s'explica en el Capítol 2¹², cada micro-mecanitzat allotja més d'un sensor, el que permet comparar el comportament de diferents sensors en exactament les mateixes condicions. Emprant el LED-340 com a font de llum, compararem la resposta dels sensors a concentracions baixes (0.4, 0.7 i 1.0

¹² Veure l'apartat 2.2.1 Tècniques de dipòsit

ppm) de NO₂ amb i sense humitat (HR = 50% i HR = 0%), mantenint el sistema a temperatura ambient (T. ambient). Els resultats obtinguts per dos dels sensors provats es mostren a la Figura 3.13 (a)-(b).

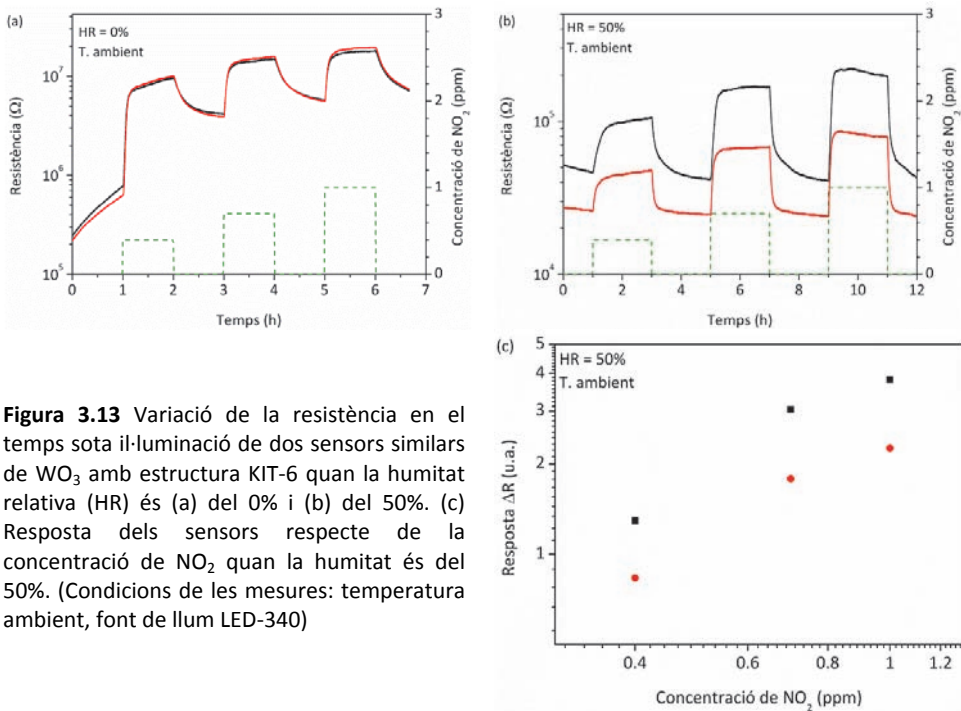


Figura 3.13 Variació de la resistència en el temps sota il·luminació de dos sensors similars de WO₃ amb estructura KIT-6 quan la humitat relativa (HR) és (a) del 0% i (b) del 50%. (c) Resposta dels sensors respecte de la concentració de NO₂ quan la humitat és del 50%. (Condicions de les mesures: temperatura ambient, font de llum LED-340)

En primer lloc cal destacar que, tal com es pot veure, a mateixes condicions de mesura els sensors es comporten de forma molt similar, el que dóna peu a concloure que els resultats seran força reproduïbles.

En segon lloc, pel que fa a la influència de la humitat sobre les mesures, es pot veure clarament que la humitat té un efecte positiu sobre el procés de sensat. Per començar, la línia base és molt més estable. S'observa també que la resposta millora ja que en ambient sec té aproximadament el mateix valor sigui quina sigui la concentració de NO₂, mentre que quan tenim humitat augmenta progressivament amb la concentració del gas (Figura 3.13 (c)). I, finalment, tot i

que els temps de resposta no pateixen canvis substancials, els temps de recuperació sí disminueixen de forma notable, passant de ser superiors a una hora –quan HR = 0%– a inferiors a 30 minuts –per HR = 50%.

Fins ara hem sotmès els sensors a diferents condicions d'humitat relativa i irradiància i n'hem comprovat el funcionament quan l'exposàvem a diverses concentracions de NO₂. També sabem que, sense activació tèrmica ni lumínica, i en absència de humitat, la resistència d'un òxid metàl·lic semiconductor és molt elevada i no es detecten canvis en el seu valor quan l'exposem a un gas. Manca, però, comprovar el comportament del sensor quan, malgrat no estar activat, hi ha humitat en l'ambient, i comparar-ho amb el comportament observat quan el sensor està fotoactivat. Per corregir aquest punt, exposem uns sensors del tipus WO₃-KIT6-M a dos polsos consecutius de 0.2 ppm de NO₂, el primer a les fosques i el segon sota il·luminació (font de llum: LED-340), quan la humitat relativa és del 50% (Figura 3.14). Tant quan els sensors estan a les fosques com quan estan il·luminats, les variacions en els valors de la resistència són molt minses. Tanmateix, s'aprecia clarament una millora en el comportament dels sensors quan s'activen amb llum; en particular, els temps de resposta i de recuperació disminueixen considerablement.

Per finalitzar l'estudi amb els materials mesoporosos, repetim la seqüència mostrada en la Figura 3.14 però augmentant la temperatura del sistema a 50°C. Tal com esmentàvem a la introducció d'aquest capítol, els sensors basats en òxids metàl·lics treballen habitualment amb temperatura. Així doncs, volem comprovar quin és l'efecte que té sobre les mesures un increment, ni que sigui petit, de la temperatura del sensor. S'observa ràpidament (Figura 3.15) que, en aquest cas, la irradiació de la mostra no

implica una millora en el funcionament del sensor. Els temps de resposta i recuperació romanen pràcticament iguals, mentre que la magnitud de la resposta empitjora ara quan l'òxid metàl·lic està irradiat.

Cal dir que s'ha provat també d'augmentar la temperatura més enllà dels 50°C, però amb l'activació combinada llum-temperatura només s'aconsegueix registrar un senyal elèctric molt sorollós. Semblaria doncs que hom ha d'escollir entre la fotoactivació o l'activació tèrmica del sensor.

Esmentar també que, en aquestes condicions, quan irradiem els sensors es produeix una disminució de la resistència, el que no passava quan els sensors es trobaven a temperatura ambient.

Figura 3.14 Variació de la resistència a temperatura ambient de dos sensors similars de WO_3 amb estructura KIT-6 quan s'exposen a polsos de 0.2 ppm de NO_2 , estant els sensors primer a les fosques i després il·luminats. La humitat relativa és del 50%.

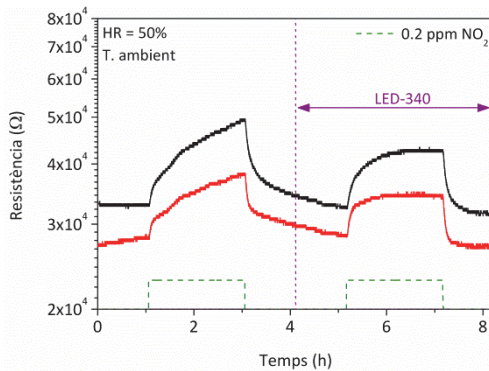
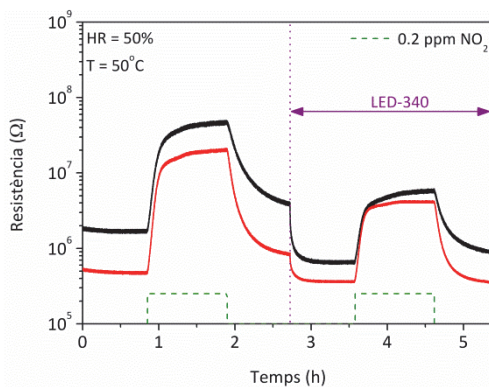


Figura 3.15 Variació de la resistència de dos sensors similars de WO_3 amb estructura KIT-6 quan s'exposen a polsos de 0.2 ppm de NO_2 , estant els sensors primers a les fosques i després il·luminat. La temperatura de treball és de 50°C i la humitat relativa del 50%.



Finalment, cal assenyalar que, com en el cas de les mostres de In₂O₃-KIT-A, els sensors en què s'ha emprat WO₃, ja sigui dipositat sobre els substrats d'alúmina o sobre els micro-mecanitzats, es degraden amb els usos reiterats fins que deixen de funcionar.

3.4.3 Nanofils de SnO₂

Malgrat que els dispositius basats en nanofils individuals de SnO₂ han demostrat tenir un bon comportament com a sensors de gasos [28, 53, 54], la manipulació dels nanofils per poder fabricar aquests dispositius és complexa i laboriosa així com costosa a nivell econòmic i, per tant, difícilment es podran aplicar a nivell industrial. No obstant, amb l'objectiu de treure profit de les propietats d'aquestes estructures, hem emprat sensors en què la capa sensible està formada per múltiples nanofils ja que la fabricació d'aquests dispositius és molt més senzilla [35].

Tal com presentarem a continuació, en aquest cas, a més d'estudiar la resposta dels sensors a gasos oxidants (i.e. NO₂), també s'ha provat el seu comportament en ser exposats a gasos reductors (i.e. CO). En vistes del comportament observat en l'estudi de la fotoconductivitat (Secció 3.3.1, Figures 3.4 (c) i (d)), només s'ha emprat la UV-Lamp per il·luminar els sensors de nanofils de SnO₂.

Resposta a gasos oxidants (NO₂)

En primer lloc, s'ha estudiat la reacció dels sensors SnO₂-NF-A a una seqüència de polsos d'alta concentració de NO₂ (10 ppm) en tres condicions

lumíniques diferents: a les fosques, il·luminat i a les fosques de nou (veure Figura 3.16).

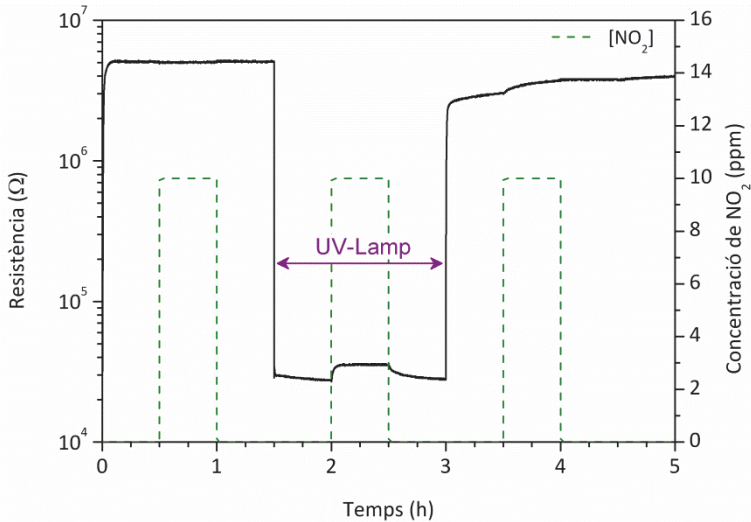


Figura 3.16 Variació de la resistència de dos sensors similars de nanofil·ls de SnO₂ quan s'exposen a polsos de 10 ppm de NO₂ seguint la seqüència "a les fosques–llum–a les fosques". (Condicions de les mesures: temperatura ambient, HR = 0%)

En la primera part del test (a les fosques), s'observa com no es produeix cap resposta al pols de gas. Atès que els sensors no estan activats ni tèrmicament ni lumínica, aquest comportament era l'esperat.

En canvi, quan els sensors estan fotoactivats, el seu funcionament és força bo: la línia base roman estable i tant el temps de resposta com el de recuperació són raonablement curts (aproximadament 5 i 15 minuts, respectivament).

Finalment, de nou a les fosques, els sensors es troben de fet en condicions de PPC: el valor de la resistència en aire no ha recuperat de nou el seu valor inicial que tenia en iniciar el test. Quan s'introdueix el NO₂ a la cambra

de test, la resistència experimenta un lleuger augment, però no torna a disminuir després del pols de gas.

Així doncs hem comprovat que, a temperatura ambient, els nanofils de SnO_2 reaccionen correctament quan estan il·luminats, però no quan estan a les fosques, ja sigui abans d'il·luminar com en condicions de PPC. El següent pas és comprovar com reaccionen a diferents concentracions de NO_2 , i quin efecte té la potència de la llum emprada.

La Figura 3.17(a) mostra l'evolució de la resistència en el temps quan s'exposa un dels sensors a una seqüència de polsos de NO_2 de concentracions compreses entre 1 i 10 ppm. Es repeteix l'experiment tres vegades canviant la potència de la làmpada, de forma que la UV-Lamp treballa al 100%, al 80% i al 50% de la seva capacitat. En tots tres casos s'obté una resposta lineal amb la concentració del gas objectiu (Figura 3.17(b)) que es pot ajustar segons l'Equació (2.14). Tanmateix es posen de manifest algunes diferències importants a tenir en compte. Per exemple, la sensibilitat (S) més alta es dona quan la làmpada treballa a una potència del 80% (veure Taula 3.4). No obstant, el seu llindar de detecció és lleugerament més alt que en els altres dos casos. També observem que, quan la potència és del 50%, la sensibilitat del sensor és gairebé la meitat que quan la potència és del 100%. A més, en aquest últim cas, el senyal registrat és menys sorollós. Per tant, sembla que amb els sensors de nanofils de SnO_2 els millors resultats s'obtenen amb la làmpada treballant al 100% de la seva capacitat.

De la mateixa manera que s'ha fet amb els sensors WO₃-KIT-M en l'apartat anterior, comprovem quin és l'efecte de la humitat sobre el funcionament dels nanofils de SnO_2 com a sensor.

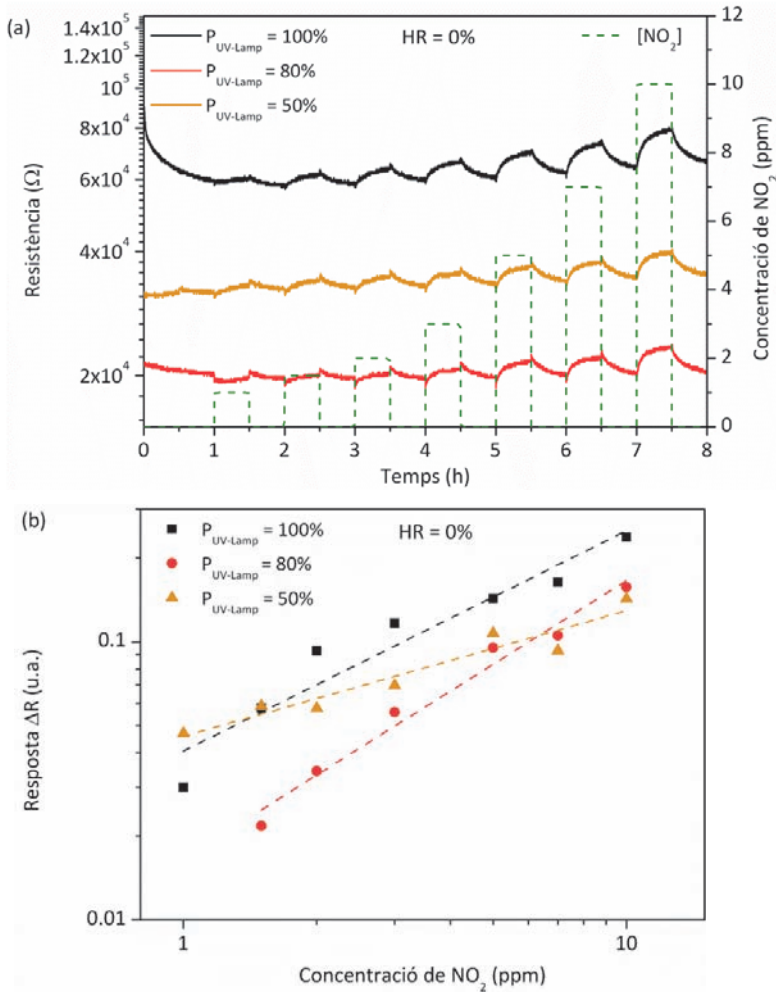


Figura 3.17 (a) Variació de la resistència i (b) resposta d'un sensor basat en nanofil·ls de SnO₂ quan s'exposa a diferents concentracions de NO₂. S'observen els diferents comportaments quan varia la irradiància. En (b) les línies discontinües indiquen els ajustos lineals (valors mostrats en la Taula 3.4) per cada conjunt de punts. (Condicions de les mesures: temperatura ambient, HR = 0%)

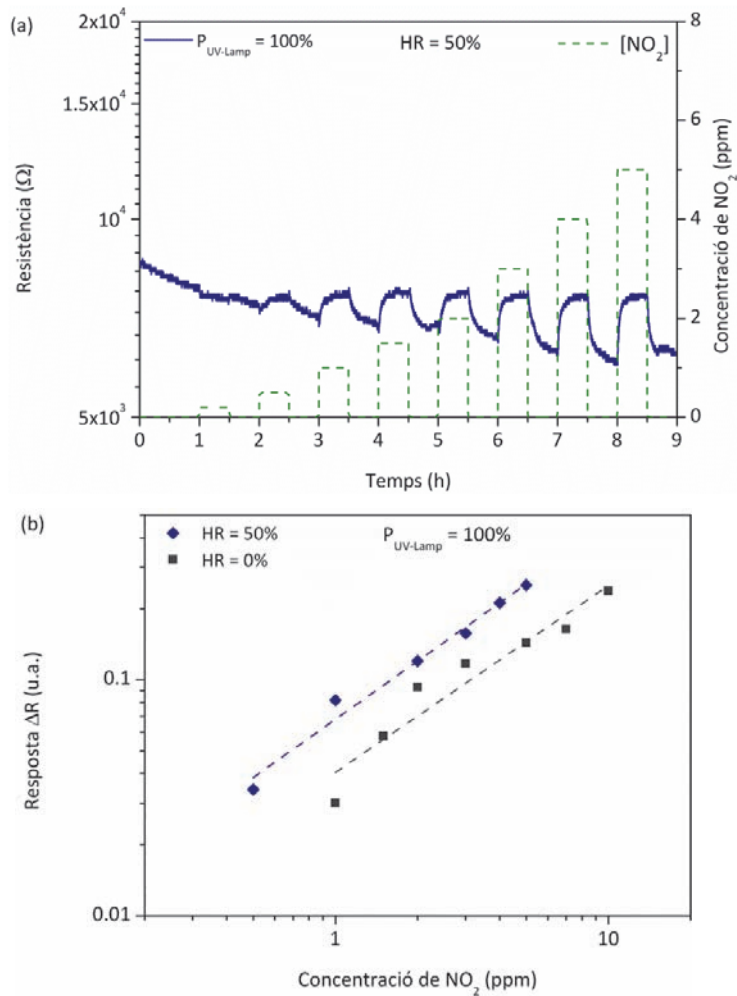


Figura 3.18 (a) Variació de la resistència i (b) resposta d'un sensor basat en nanofil·ls de SnO_2 exposat a diferents polsos de NO_2 quan mantenim la potència de la làmpada UV al màxim però augmentem la humitat al 50%. En (b) es mostra l'ajust lineal (valors mostrats en la Taula 3.4) obtingut en aquestes condicions i es compara amb el resultat obtingut quan la humitat era del 0% (veure Figura 3.17). (Condicions de les mesures: temperatura ambient)

Amb aquesta finalitat, exposem de nou els sensors SnO₂-NF-A a una seqüència de polsos de NO₂, mantenint la potència de la UV-Lamp al màxim, però aquesta vegada la humitat relativa HR és del 50%. La reacció d'un dels sensors a aquests polsos així com la resposta en funció de la concentració de NO₂ es mostren en la Figura 3.18. En particular, a la Figura 3.18 (b) s'hi ha afegit la resposta obtinguda quan no hi ha humitat (i que ja es mostrava en la Figura 3.17 (b)) per poder comparar més fàcilment ambdós casos. Veiem que, quan hi ha una atmosfera amb humitat, la resposta és lleugerament més gran i que el llindar de detecció també disminueix una mica, és a dir, que es poden detectar concentracions més petites del gas objectiu. En canvi observem que els pendents (i.e., la sensibilitat) de les rectes obtingudes a partir dels corresponents ajustos lineals són pràcticament idèntics (Taula 3.4).

Taula 3.4 Valors de les sensibilitats *S* dels sensors obtingudes a partir dels ajustos lineals de la resposta en funció de la concentració de NO₂ (mostrats en les Figures 3.17 i 3.18) quan es varien les condicions de irradiància i humitat relativa.

Condicions de les mesures		Sensibilitat <i>S</i> (ppm ⁻¹)	R ²
Potència UV-Lamp (%)	Humitat relativa HR (%)		
50	0	0.45 ± 0.06	0.923
80	0	1.00 ± 0.08	0.977
100	0	0.80 ± 0.10	0.921
100	50	0.82 ± 0.06	0.981

Finalment, també volem comparar el comportament dels nanofils de SnO₂ com a sensors en funció de si els activem lumínicament o tèrmica. En concret, volem comparar les respostes obtingudes quan el sensor s'exposa a un pols de 10 ppm de NO₂.

La Figura 3.19 (a) mostra la variació de la resistència del sensor quan està fotoactivat. Per poder-ho comparar amb l'activació tèrmica, el primer pas ha estat trobar la temperatura òptima de treball del sensor, que sabem serà superior a 150°C [54], probablement entre 300°C i 500°C [55]. Per trobar aquesta temperatura, la metodologia emprada es basa en establir el sensor a una temperatura donada i exposar-lo al pols de NO_2 per poder-ne avaluar la resposta. Aquesta seqüència es repeteix incrementant progressivament la temperatura fins a cobrir el rang de temperatures desitjat. En el nostre cas, s'ha iniciat el test amb una temperatura de 175°C , que s'ha anat incrementant en 25°C en cada iteració fins a arribar als 450°C . Per a temperatures inferiors o iguals a 350°C no s'ha detectat cap variació en la resistència del sensor, mentre que la resposta màxima s'ha trobat per una temperatura de 425°C .

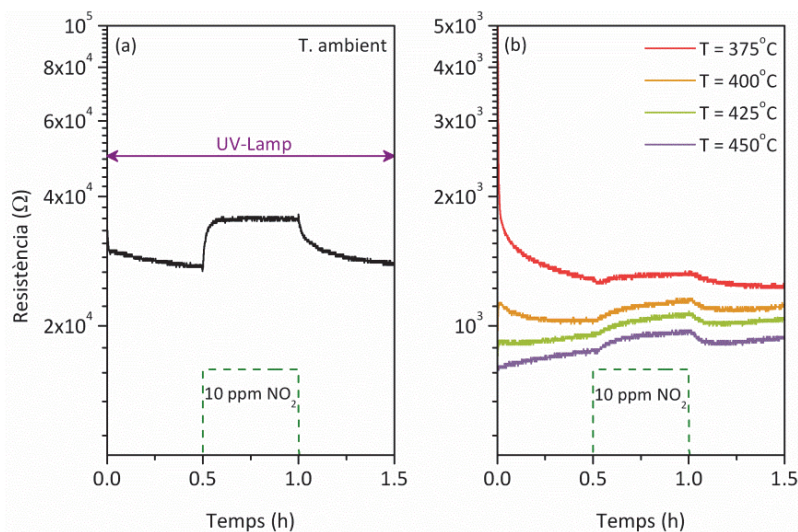


Figura 3.19 Variació de la resistència d'un sensor basat en nanofils de SnO_2 exposat a pols de 10 ppm de NO_2 quan (a) il·luminem amb llum UV a temperatura ambient i (b) incrementem la temperatura de treball mantenint el sensor a les fosques.

La Figura 3.19 (b) mostra els senyals obtinguts per a les temperatures compreses entre 375°C i 450°C. Comparant ambdues gràfiques (Figures 3.19 (a) i (b)) veiem que la resposta en el cas del sensor fotoactivat és clarament més gran que quan l'activem tèrmicament. En concret, el valor de la resposta en el primer cas és de ≈ 0.30 , 2.7 vegades superior a la resposta màxima obtinguda amb temperatura.

Resposta a gasos reductors (CO)

Per completesa, s'ha comprovat el comportament dels sensors quan s'exposen a un gas reductor com el CO.

Com en el cas dels gasos oxidants, verificarem les variacions de la resistència dels sensors SnO₂-NF-A quan estan fotoactivats i les compararem amb les variacions obtingudes quan excitem el sensors tèrmicament.

La temperatura òptima de treball per detectar el CO no necessàriament ha de coincidir amb la de detecció del NO₂, però el procediment per trobar-la és anàleg: implementem una seqüència de polsos de 500 ppm de CO, i en cada iteració augmentem la temperatura en 25°C fins a trobar la màxima resposta. En aquest cas s'ha cobert un rang de temperatures entre 275°C i 475°C, trobant que la resposta és màxima a una temperatura de treball de 450°C.

Un cop trobada la temperatura de treball passem a avaluar el funcionament dels sensors en les dues situacions que havíem plantejat prèviament: activats amb la UV-Lamp (a temperatura ambient) i activats tèrmicament (a les fosques). En el primer cas el sensor s'ha exposat a diferents concentracions de CO compreses entre 20 i 1000 ppm, mentre que en el segon cas les concentracions van dels 50 als 1000 ppm. La Figura 3.20 mostra els

resultats obtinguts, que són coherents amb els mecanismes de detecció exposats fins ara.

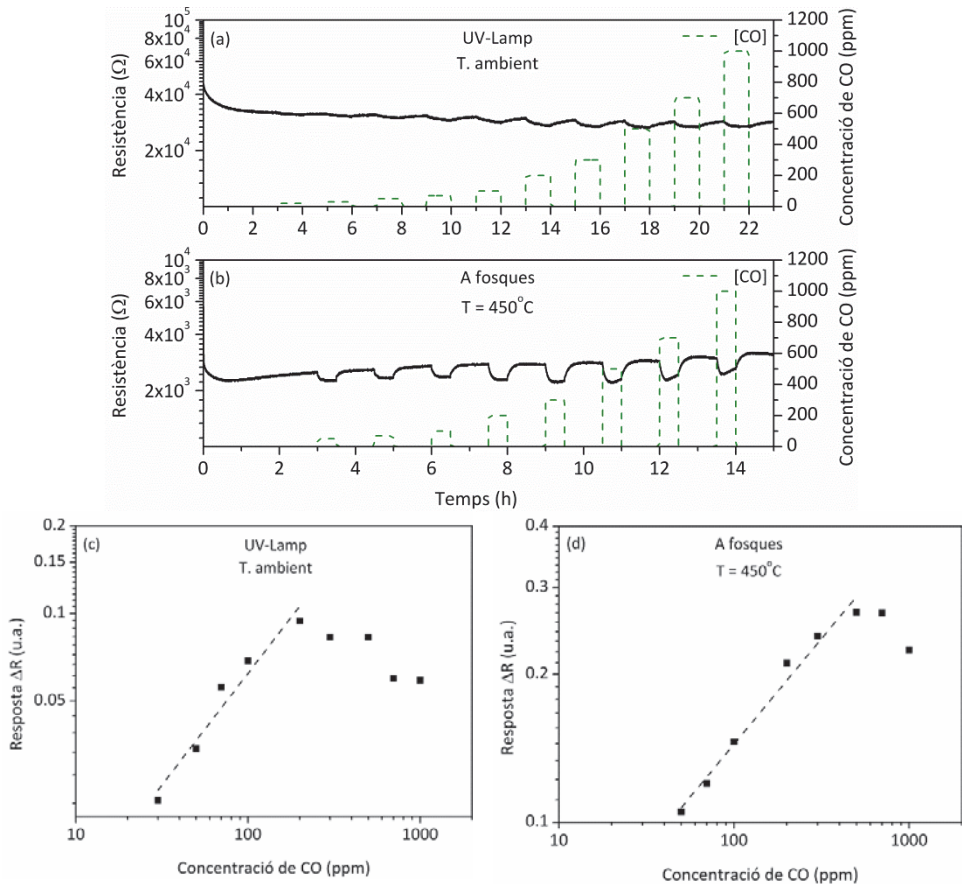


Figura 3.20 Variació de la resistència en el temps d'un sensor basat en nanofil·ls de SnO₂ exposat a diferents concentracions de CO (a) il·luminat amb la UV-Lamp i treballant a temperatura ambient i (b) a les fosques i a una temperatura de treball de 450°C. (c) i (d) mostren les respostes en funció de la concentració de CO corresponents a les condicions (a) i (b), respectivament. Les línies discontinües corresponen als ajustos en les zones lineals.

Veiem doncs com, contràriament al que havíem observat amb el NO₂ (i.e., gas oxidant), aquesta vegada el sensor té un millor comportament quan s'activa tèrmicament (Figura 3.20 (b)) que no pas quan l'il·luminem (Figura 3.20

(a)). Aquesta observació es fa més evident quan representem la resposta¹³ en funció de la concentració de CO. La resposta del sensor quan està fotoactivat (Figura 3.20 (c)) és un ordre de magnitud inferior a la que s'obté quan treballa a una temperatura de 450°C (Figura 3.20 (d)). Per contra, la sensibilitat (S) resultant d'ajustar la zona lineal de la resposta (seguint l'Equació (2.14)) és més gran en el primer cas ($S = 0.8 \pm 0.1$) que no pas en el segon ($S = 0.43 \pm 0.03$).

També veiem que, en ambdós casos, després de la zona lineal la resposta presenta un màxim per a una concentració donada de CO (200 ppm i 500 ppm segons si l'activació és lumínica o tèrmica, respectivament), seguit d'un decaïment.

3.4.4 Discussió

Els resultats presentats en l'apartat anterior mostren com els tres òxids metàl·lics –SnO₂, In₂O₃, WO₃– emprats com a sensors, independentment de la seva estructura o del suport en què es trobin, exhibeixen comportaments força similars, més enllà de les particularitats de cadascun d'ells. Tot seguit passem a comentar aquests resultats.

Detecció de gasos oxidants: NO₂

Per tots els materials avaluats s'observa una clara influència de la potència de la llum emprada (i.e., del flux de fotons incidents sobre el semiconductor) sobre el comportament dels sensors donat que la densitat de portadors fotogenerats és proporcional al flux de fotons. En particular, veiem

¹³ Recordem que, segons s'ha definit prèviament en l'Equació (2.13), la resposta d'un sensor a gasos reductors es defineix com $\Delta R = (R_0 - R_{Red})/R_{Red}$.

com afecta als paràmetres principals que caracteritzen un sensor: l'estabilitat de la línia base, la magnitud i linealitat de la resposta, el llindar i el rang de detecció, i els temps característics. Aquest fenomen ja s'havia observat en el cas de dispositius basats en nanofils individuals de SnO₂ [24], però en general la literatura se centra en les millores dels dispositius fotoactivats respecte del seu funcionament a les fosques [32, 56-58] o comparant el seu comportament en variar la longitud d'ona (i.e. l'energia dels fotons) de la font de llum emprada [31, 54, 59].

En primer lloc, es fa palesa una millora de la línia base (Figures 3.9 (a), 3.10 (a), 3.11 (a) i (b)), el que implica una millora en l'estabilitat del sensor.

En segon lloc, també constatem una millora en els temps de resposta i de recuperació, així com un increment en el rang de detecció (Figures 3.9 (b), 3.10 (b), 3.11 (c)).

Aquestes millores es poden explicar fàcilment pel canvi en la potència de la llum tenint en compte els paràmetres que regeixen la fotocàlisi heterogènia¹⁴: el flux de fotons modifica el ritme d'adsorció i desorció dels gasos sobre la superfície dels òxids metàl·lics [38, 60]. En augmentar el nombre de fotons incidents s'afavoreix la desorció de les espècies $O_{2,ads}^-$ (ja sigui per un canvi en l'equilibri de les Equacions (3.7) i (3.8) com per un augment en la fotoreducció del material) i, per tant, s'incrementa el nombre de llocs actius disponibles en la superfície del semiconductor. En conseqüència, el nombre de molècules de NO₂ que poden adsorbir-se en aquests llocs abans de que quedin tots ocupats (saturació) també s'incrementa i podem mesurar fins a concentracions més grans; és a dir, el rang de detecció s'amplia.

¹⁴ Veure Capítol 1, Apartat 1.3 – Efectes de la il·luminació: fotocàlisi heterogènia.

Així mateix, la modificació de l'equilibri d'adsorció/desorció entre l'oxigen i el diòxid de nitrogen també afecta als temps característics. Per una banda, amb un flux de fotons més elevat l'equilibri s'ateny més ràpidament, donant lloc a un temps de resposta (τ_{90}) inferior. De l'altra banda, de la mateixa manera que un augment en el nombre de fotons incidents ajuda a desorbir els oxígens de la superfície, també incrementarà el ritme de desorció de les molècules de NO_2 , el que es tradueix en un temps de recuperació (τ_{10}) més curt en quan s'acaba el pols de gas. Aquesta disminució del temps de recuperació amb l'augment de la irradiància es veu clarament a la Figura 3.12 (c).

El comportament observat a la Figura 3.16 ens permet corroborar que el mecanisme de detecció es basa en la competència entre el O_2 i el NO_2 per adsorbir-se en els mateixos llocs actius de la superfície [24, 61-64], i que la fotoactivació en modifica l'equilibri. Primer, quan els sensors està a les fosques, tots els llocs actius estan ocupats per oxígens adsorbits en la superfície. Quan es produeix el pols de NO_2 , al no haver-hi cap tipus d'activació (ni tèrmica ni lumínica) sobre el semiconductor, els oxígens hi romanen adsorbits impedit la interacció de les molècules de NO_2 i, per tant, la seva detecció. En canvi, quan il·luminem el sensor, el ritme de desorció dels oxígens s'incrementa de forma que l'equilibri entre els oxígens adsorbits i els desorbits permet l'existència de llocs actius buits. Com que, a temperatura ambient, el diòxid de nitrogen s'adsorbeix més àvidament sobre el SnO_2 que l'oxigen [24, 65], és en aquests llocs actius on les molècules de NO_2 poden adsorbir-se i interactuar amb l'òxid metàl·lic (Equacions (3.3) i (3.4)), donant lloc a la variació de la resistència que registrem. Finalment, quan tornem a apagar la llum, el valor de la resistència no recupera el seu valor inicial perquè, tal com exposàvem en la Secció 3.3.2 sobre la fotoconductivitat persistent, sense una certa activació tèrmica l'oxigen no

pot readsorbir-se i neutralitzar les vacants que s'han generat a causa de la fotoreducció del material. En canvi, el NO_2 sí que s'adsorbeix en aquestes vacants quan es produeix el pols, donant lloc al lleuger increment de la resistència que es detecta. Tanmateix, com en els cas de l'oxigen, el diòxid de nitrogen necessita també una energia d'activació mínima per desorbir-se [61, 66, 67], i per aquest motiu la resistència no es recupera en acabar el pols de gas.

En tercer lloc, s'observa una modificació en la magnitud de la resposta en funció de la potència de la llum emprada. La primera constatació a nivell qualitatiu la tenim quan, en el cas dels materials mesoporosos (tant pel In_2O_3 com pel WO_3), passem d'il·luminar-los amb el LED-340 a il·luminar-los amb la UV-Lamp (Figures 3.9, 3.10 i 3.11): en augmentar la potència de la font de llum, la magnitud de la resposta disminueix notablement (entre 1 i 2 ordres de magnitud). En fer un estudi més detallat sobre l'evolució de la resposta amb la irradiància veiem que no pateix un decaïment progressiu (com succeeix amb el valor de τ_{10}), sinó que presenta un màxim (Figures 3.12 (a) i (b)). De nou, aquest fenomen s'explica a partir de la competència entre les molècules d'oxigen i les de diòxid de nitrogen per ocupar els mateixos llocs. Amb un flux de llum petit, el ritme de desorció del O_2 és molt baix i no es generen prou llocs actius com per què el NO_2 es pugui adsorbir, el que es tradueix en una resposta feble. En canvi, si la irradiància és massa elevada, el ritme de desorció del NO_2 s'incrementa de tal manera que la resposta empitjora. Per tant, podem dir que existeix una potència òptima per a la qual un sensor fotoactivat treballa al seu màxim rendiment. Segons la literatura, però, aquesta potència òptima depèn de la concentració del gas que es vol detectar [24].

Cal esmentar aquí que, en el cas dels sensors basats en nanofil·ls de SnO_2 , la millor resposta s'ha trobat quan la UV-Lamp treballa al 100% de la seva capacitat. Per tant, la irradiància òptima pot ser que es doni per un flux de fotons superior, però no s'ha pogut comprovar ja que no es disposava d'una font de llum amb una potència superior. No obstant, sí que s'ha constatat que la màxima sensibilitat s'obté quan la potència de la UV-Lamp és del 80%.

Finalment, per acabar aquesta part de la discussió, comentarem algunes diferències observades entre els diferents sensors emprats en aquest estudi. Per una banda, a igualtat de condicions de mesura (mateix tipus de substrat, potència de llum, etc.), la magnitud de la resposta dels sensors basats en nanofil·ls de SnO_2 (Figura 3.17 (b)) és força inferior (aproximadament dos ordres de magnitud) a la dels sensors de WO_3 o de In_2O_3 mesoporosos (Figura 3.11 (c) i 3.10 (b), respectivament). A més, a diferència dels nanofil·ls, els materials mesoporosos permeten detectar concentracions de NO_2 per sota de 1 ppm; és a dir, tenen un llindar de detecció més baix. Segurament aquest millor comportament dels semiconductors amb estructura mesoporosa es deu a la seva elevada superfície específica. De l'altra banda, però, els nanofil·ls han demostrat ser molt més estables en el temps, i no pateixen de la degradació que afecta els sensors de WO_3 i de In_2O_3 . Amb les dades que tenim no podem dilucidar el perquè d'aquesta millor estabilitat dels nanofil·ls: no sabem si és a causa de l'estructura o de la natura del propi òxid.

Efecte de la humitat

La presència o absència de humitat juga un paper fonamental en els mecanismes de detecció dels sensors de gasos, ja que la molècula d'aigua competeix amb la d'oxigen per adsorbir-se a la superfície dels òxids metàl·lics.

Els mecanismes, proposats a la literatura, pels quals l'aigua s'adsorbeix sobre el semiconductor són diversos [5, 68, 69], però tots tenen un denominador comú, que és un increment en la conductivitat del semiconductor. Més enllà del detall del mecanisme implicat, sembla que no és l'adsorció de l'aigua molecular, sinó la seva dissociació en grup hidroxils el que allibera electrons a la banda de conducció, donant lloc a l'augment de la conductivitat observat. A més, aquest procés seria energèticament més favorable, motiu pel qual alguns autors suggereixen que l'adsorció de l'aigua pot desplaçar els oxígens preadsorbits [5, 68].

En el present treball, però, estudiem el funcionament dels sensors fotoactivats i, per tant, hem de fixar-nos en la fotoconductivitat. Encara que alguns autors informen d'un empitjorament de la fotoconductivitat en presència de humitat [37], no s'ha observat aquest comportament en els sensors aquí estudiats. Ans el contrari, més aviat s'ha detectat una disminució de la resistència base dels sensors quan introduïm humitat, com es pot veure comparant les Figures 3.13 (a) i (b) o les Figures 3.17 i 3.18 en el cas dels sensors tipus WO₃-KIT-M i SnO₂-NF-A, respectivament. De fet, tant la fotodesorció dels oxígens adsorbits en superfície com la fotoreducció de l'òxid metàl·lic produïts per la il·luminació poden afavorir encara més l'adsorció de l'aigua i la seva posterior dissociació en grups hidroxils.

A part de l'efecte sobre la fotoconductivitat, també s'observen diferents efectes sobre el funcionament dels sensors. Pels sensors tipus WO₃-KIT-M, veiem com millora l'estabilitat de la línia base i la linealitat de la resposta (Figura 3.13), així com els temps de resposta i de recuperació (Figura 3.14). En el cas dels sensors tipus SnO₂-NF-A, obtenim una millora en la

resposta i una disminució del llindar de detecció (Figura 3.18), permetent la detecció de concentracions més petites de NO₂.

Així doncs, segons els resultats obtinguts en aquest treball, la humitat afavoreix el funcionament general del sensor a l'hora de detectar un gas oxidant com el diòxid de nitrogen, encara que a priori hom podria pensar que l'adsorció d'aquest gasos són processos competius. No obstant, alguns autors suggereixen que la coadsorció de l'aigua pot influir en l'adsorció d'altres adsorbats que poden ser acceptadors d'electrons [5], com ara el NO₂, facilitant que les reaccions (3.3) i (3.4) tinguin lloc.

Efecte de la temperatura

Tal com esmentàvem en la introducció, en aquest capítol volíem estudiar la viabilitat dels sensors de gasos fotoactivats; és a dir, la possibilitat de substituir la temperatura de treball habitual d'aquest dispositius per una font de llum. Fins ara, i en concordança amb la literatura existent [31, 42, 70], hem comprovat que els sensors poden, efectivament, operar a temperatura ambient quan els activem amb una font de llum apropiada.

Ara bé, també hem realitzat algunes proves per verificar si el comportament del sensor fotoactivat és millor, equivalent o pitjor que en el cas d'una activació tèrmica. En algun cas s'han fet estudis en què s'ha comprovat l'equivalència entre un sensor activat tèrmicament o lumínica [54], però en general aquesta comprovació no es realitza.

Per al sensors tipus SnO₂-NF-A, hem vist que el funcionament del sensor fotoactivat és clarament millor que el del sensor operant a les temperatures habitual de treball (Figura 3.19). Aquest fet obre la porta a emprar aquest sistema d'activació dels sensors no només en entorns en què la

seguretat ho requereixi (p.e., ambients explosius), sinó a fer extensiu el seu ús en qualsevol situació.

D'altra banda, també hem testejat l'efecte que tindria una coexistència dels dos mètodes d'excitació del material. És a dir, què passa si l'òxid metàl·lic semiconductor que conforma la capa sensible del detector es veu sotmès no només a una activació lumínica sinó que també treballa a una certa temperatura. Dels resultats obtinguts (Figura 3.15) podem concloure no només que la doble excitació no millora la resposta del sensor, sinó que l'empitjora. De fet aquest comportament corrobora la teoria segons la qual els efectes positius de la fotocàlisi poden minvar amb un augment de la temperatura [38], concepte que introduïem en el *Capítol 1* d'aquesta tesi.

Per acabar aquesta secció, comentar que, en la presentació de resultats, també esmentàvem que un augment de la temperatura per sobre dels 50°C, combinat amb l'activació lumínica, portava a que el senyal elèctric registrat fos només soroll. Aquesta ràpida degradació del material podria indicar que l'acció combinada de llum i temperatura produeix una reducció excessiva i irreversible del semiconductor, encara que aquesta hipòtesi s'hauria de verificar en experiments futurs. No obstant, és important tenir en compte aquesta degradació si l'entorn en què volem emprar un sensor fotoactivat pot patir pujades de temperatura iguals o superiors a 50°C.

Detecció de gasos reductors: CO

Contràriament al que succeeix amb els gasos oxidants, en el cas dels gasos reductors els resultats obtinguts indiquen que la fotoactivació del sensor empitjora la seva resposta, essent el comportament del dispositiu molt millor quan treballa a una temperatura de 450°C (Figura 3.20).

De fet, si acceptem com a vàlids els mecanismes de detecció del CO i del NO₂ exposats a la introducció d'aquest capítol (Equacions (3.1)–(3.4)), veiem que els mateixos motius pels quals la irradiació de l'òxid metàl·lic semiconductor afavoreix la detecció del NO₂ resulta en un empitjorament en la detecció del CO. Tal com s'ha explicat a la Secció 3.2.2, la radiació produeix tant la desorció dels O_{ads}^- de la superfície (Equacions (3.7) i (3.8)) com la generació de vacants d'oxigen (Equacions (3.9) i (3.10)). Això és contraproduent per a la detecció del CO perquè s'eliminen els llocs actius propicis per a l'adsorció d'aquest gas. En canvi, un increment de la temperatura per sobre dels 200°C facilita la readsorció dels oxígens necessaris per la detecció del CO sobre la superfície de l'òxid metàl·lic (Figura 3.1).

3.5 Conclusions

En aquest capítol s'ha estudiat l'efecte que té la llum UV sobre els sensors de gasos basats en òxids metàl·lics semiconductors i com repercuteix en el procés de detecció operant a temperatura ambient. S'han emprat tres òxids – WO_3 , In_2O_3 i SnO_2 – amb diferents estructures –mesoporós KIT-6 i nanofil·ls– dipositats tant en substrats d'alúmina com en micromecanitzats. Aquesta disparitat en els materials, les estructures i els suports permet extreure conclusions generals que puguin ser aplicables a qualsevol sensor més enllà de les particularitats de cadascun dels òxids. També s'han emprat dues fonts de llum de longituds d'ona semblants (ambdues en el rang del UVA, amb espectres centrats a 340 nm i 365 nm) però de potències notablement diferents que ens ha permès veure l'efecte de la irradiància en la detecció del gas objectiu.

Sobre la fotoconductivitat i la seva persistència

Per començar, s'ha analitzat el comportament dels sensors quan s'il·luminen en una atmosfera d'aire sintètic sec, sense exposar-los a cap altre

gas. Tal com s'esperava, quan l'energia dels fotons incidents és suficient per excitar els electrons de la banda de valència a la de conducció, la resistència del semiconductor disminueix de forma notable degut principalment a la generació de parells electró-forat, donant lloc a la fotoconductivitat. No obstant, quan apaguem el llum la resistència no recupera el seu valor inicial. Aquest fenomen rep el nom de fotoconductivitat persistent (*PPC*, de l'anglès *Persistent Photoconductivity*) i és indicativa de que la fotoconductivitat no es produeix només de la generació de portadors de càrrega.

Seguidament, per tal de dilucidar l'origen de la fotoconductivitat i de la PPC, s'han realitzat una sèrie de proves: anàlisi de XPS del semiconductor abans i després d'il·luminar-lo per comprovar-ne l'estat d'oxidació, test d'evolució de la resistència segons la concentració de O₂ i test de recuperació de la resistència inicial sotmetent els sensors a polsos de temperatura. A partir dels resultats obtinguts, arribem a les següents conclusions:

- 1) La fotoconductivitat és conseqüència no només de la generació de parells electró-forat a causa de la llum UV, sinó que també és conseqüència de la desorció directa dels oxígens adsorbits en superfície i de la fotoreducció de l'òxid semiconductor.
- 2) La PPC té el seu origen en les vacants d'oxigen ja que, dels tres processos que donen lloc a la fotoconductivitat, la fotoreducció és l'únic que no és reversible –a curt termini– a temperatura ambient. La neutralització de les vacants requereix de temperatures elevades per tal de dissociar l'oxigen molecular adsorbit a la superfície del semiconductor i permetre així l'ocupació d'aquestes vacants.

Sobre la detecció de gasos oxidants (NO₂)

Quant a la detecció de gasos oxidants com ara el NO₂, s'ha observat que el comportament general de tots tres materials –WO₃, In₂O₃ i SnO₂– és força similar.

Els paràmetres principals que caracteritzen un sensor (resposta, estabilitat, temps característics, etc.) milloren considerablement quan, a temperatura ambient, el sensor està il·luminat. S'atribueix aquesta millora a que la llum, ja sigui a través de la desorció dels oxígens adsorbits en superfície com de la fotoreducció del material, afavoreix la disponibilitat de llocs actius on poden adsorbir-se les molècules de NO₂.

També s'ha establert una relació entre el flux de fotons i el comportament dels sensors. El temps de recuperació, per exemple, disminueix quan la irradiància augmenta. Per contra, a mesura que incrementem la potència de la font de llum, el valor de la resposta inicialment augmenta però arriba a un màxim a partir del qual disminueix de nou.

Finalment, s'ha estudiat l'efecte tant de la humitat com de la temperatura en la detecció dels gasos. Per una banda, la humitat millora el comportament dels sensors, ja sigui augmentant la seva resposta com disminuint el llindar de detecció. De l'altra banda, una activació simultània del sensor amb llum i temperatura empitjora la resposta del sensor. De fet s'ha comprovat que, en el cas dels gasos oxidants, la fotoactivació del dispositiu és millor que l'activació tèrmica.

Sobre la detecció de gasos reductors (CO)

Per completar el treball, s'ha comprovat el comportament dels sensors davant la presència de gasos reductors. Al contrari que en el cas dels gasos

oxidants, la fotoactivació, en comparació amb l'activació tèrmica, empitjora la resposta dels sensors.

Reflexions finals

Al començament d'aquest capítol, ens fixàvem com a objectiu comprovar si es podia reemplaçar l'activació tèrmica per la fotoactivació en la detecció de gasos. En vistes dels resultats obtinguts i exposats fins ara podem dir que l'objectiu s'ha acomplert de forma parcial ja que, a priori, la fotoactivació no sembla una alternativa adequada en el cas dels gasos reductors. Caldria, però, estudiar el comportament dels sensors fotoactivats si el semiconductor emprat fos de tipus p enlloc de tipus n .

Si ens fixem exclusivament en els gasos oxidants, l'activació dels detectors de gasos mitjançant llum és un sistema molt prometedor per tres motius principals:

- 1) La fotoactivació no és només equivalent sinó que millora el funcionament general dels sensors respecte del funcionament habitual a temperatures de treball elevades.
- 2) En treballar a temperatura ambient es poden implementar aquest dispositius en entorns potencialment perillosos per risc d'explosions (p.e., en presència de volàtils o ignífugs)
- 3) Si s'empren díodes LED com a font de llum es pot assegurar un consum energètic raonable comparat amb el consum necessari per calefactar els quimiresistors convencionals.

Referències

- [1] A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman, *Chemical sensors definitions and classification*, Pure and Applied Chemistry, vol. 63 (1991) pp. 1247-1250. doi: 10.1351/pac199163091247.
- [2] J. A. Rodríguez and M. F. García (Eds.), *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, United States (2007). ISBN: 9780471724056.
- [3] X. Liu, et al., *A Survey on Gas Sensing Technology*, Sensors, vol. 12 (2012) pp. 9635-9665. doi: 10.3390/s120709635.
- [4] V. E. Bochenkov and G. B. Sergeev, *Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures en Metal Oxide Nanostructures and their Applications*, American Scientific Publishers (2010), pp. 31-52. ISBN: 1-58883-176-0.
- [5] A. Gurlo, N. Bârsan and U. Weimar, *Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides en Metal Oxides: Chemistry and Applications*, Taylor & Francis Group (2006), pp. 683-738. ISBN: 9781420028126.
- [6] O. Wolfbeis, *Chemical sensors — survey and trends*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, vol. 337 (1990) pp. 522-527. doi: 10.1007/bf00322857.
- [7] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*, Springer New York (2013). ISBN: 9781461471653.
- [8] M. E. Franke, T. J. Koplin and U. Simon, *Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?*, Small, vol. 2 (2006) pp. 36-50. doi: 10.1002/sml.200500261.
- [9] *2013 Key World Energy Statistics*, International Energy Agency (IEA), Paris Cedex 15, France, 2013.
- [10] R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, *Combustion Fundamentals en Fundamentals of air pollution engineering*, Prentice Hall (1988), pp. 59-166. ISBN: 9780133325379.
- [11] R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, *Fundamentals of air pollution engineering*, Prentice Hall (1988). ISBN: 9780133325379.
- [12] M. Kampa and E. Castanas, *Human health effects of air pollution*, Environmental Pollution, vol. 151 (2008) pp. 362-367. doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- [13] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), *Documentation for Immediately Dangerous To Life or Health Concentrations (IDLHs)*. <http://www.cdc.gov/niosh/>, accedit el 26/10/2015
- [14] Y.-F. Sun, et al., *Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review*, Sensors, vol. 12 (2012) pp. 2610-2631.
- [15] B. M. Reddy, *Redox Properties of Metal Oxides en Metal Oxides: Chemistry and Applications*, Taylor & Francis Group (2006), pp. 215-246. ISBN: 9781420028126.
- [16] E. Kanazawa, et al., *Metal oxide semiconductor N2O sensor for medical use*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 77 (2001) pp. 72-77. doi: 10.1016/S0925-4005(01)00675-X.
- [17] G. Korotcenkov, *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*, Materials Science and Engineering: B, vol. 139 (2007) pp. 1-23. doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [18] M. Tiemann, *Porous Metal Oxides as Gas Sensors*, Chemistry – A European Journal, vol. 13 (2007) pp. 8376-8388. doi: 10.1002/chem.200700927.

- [19] D.-D. Lee, W.-Y. Chung, M.-S. Choi and J.-M. Baek, *Low-power micro gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 33 (1996) pp. 147-150. doi: 10.1016/0925-4005(96)01822-9.
- [20] J. Puigcorb , *Anàlisi termodinàmica d'estructures micromecanitzades per a sensors de gas*, Ph.D Thesis, Departament d'Electr nica, Universitat de Barcelona, Spain, (2003).
- [21] E. Comini, *Metal oxide nano-crystals for gas sensing*, Analytica Chimica Acta, vol. 568 (2006) pp. 28-40. doi: 10.1016/j.aca.2005.10.069.
- [22] J. Liu, X. Huang and F. Meng, *The Dynamic Measurements of SnO₂ Gas Sensors and their Applications en Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*, Nova Science Publishers, Inc. (2007), pp. 177-214. ISBN: 9781600215148.
- [23] N. Yamazoe and K. Shimano, *Theory of power laws for semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 128 (2008) pp. 566-573. doi: 10.1016/j.snb.2007.07.036.
- [24] J. D. Prades, et al., *A model for the response towards oxidizing gases of photoactivated sensors based on individual SnO₂ nanowires*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 11 (2009) pp. 10881-10889. doi: 10.1039/b915646a.
- [25] A. Gurlo, *Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies*, Nanoscale, vol. 3 (2011) pp. 154-165. doi: 10.1039/c0nr00560f.
- [26] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich and W. G pel, *Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, vol. 365 (1999) pp. 287-304. doi: 10.1007/s002160051490.
- [27] W. G pel and K. D. Schierbaum, *SnO₂ sensors: current status and future prospects*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 26 (1995) pp. 1-12. doi: 10.1016/0925-4005(94)01546-T.
- [28] R. Jiménez Díaz, *Fabrication Technology and Characterisation of Advanced Single Nanowire-based Metal Oxide Gas Sensors on Microhotplates*, Departament d'Electr nica, Universitat de Barcelona, Spain, (2012).
- [29] C. Cantalini, et al., *Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 64 (2000) pp. 182-188. doi: 10.1016/S0925-4005(99)00504-3.
- [30] A. Gurlo, N. B rsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar and W. G pel, *In₂O₃ and MoO₃-In₂O₃ thin film semiconductor sensors: interaction with NO₂ and O₃*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 47 (1998) pp. 92-99. doi: 10.1016/S0925-4005(98)00033-1.
- [31] C. Zhang, et al., *Room temperature responses of visible-light illuminated WO₃ sensors to NO₂ in sub-ppm range*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 181 (2013) pp. 395-401. doi: 10.1016/j.snb.2013.01.082.
- [32] T. Wagner, et al., *Photoreduction of Mesoporous In₂O₃: Mechanistic Model and Utility in Gas Sensing*, Chemistry – A European Journal, vol. 18 (2012) pp. 8216-8223. doi: 10.1002/chem.201103905.
- [33] E. Rossinyol, et al., *Synthesis and Characterization of Chromium-Doped Mesoporous Tungsten Oxide for Gas Sensing Applications*, Advanced Functional Materials, vol. 17 (2007) pp. 1801-1806. doi: 10.1002/adfm.200600722.
- [34] M. Manzanares, et al., *Shrinkage Effects of the Conduction Zone in the Electrical Properties of Metal Oxide Nanocrystals: The Basis for Room Temperature Conductometric Gas Sensor*, Journal of Sensors, vol. 2009 (2009) doi: 10.1155/2009/783675.

- [35] D. Calestani, et al., *Nucleation and growth of SnO₂ nanowires*, Journal of Crystal Growth, vol. 275 (2005) pp. e2083-e2087. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.269.
- [36] D. A. Melnick, *Zinc Oxide Photoconduction, an Oxygen Adsorption Process*, The Journal of Chemical Physics, vol. 26 (1957) pp. 1136-1146. doi: 10.1063/1.1743483.
- [37] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura and Y. Ohya, *Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide Films*, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 33 (1994) pp. 6611-6615. doi: 10.1143/JJAP.33.6611.
- [38] T. Wolkenstein, *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*, Consultants Bureau, New York, United States (1991). ISBN: 9780306110290.
- [39] J. D. Prades, et al., *The effects of electron-hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires*, Nanotechnology, vol. 19 (2008) p. 465501. doi: 10.1088/0957-4484/19/46/465501.
- [40] M. Y. Chuang, et al., *Density-controlled and seedless growth of laterally bridged ZnO nanorod for UV photodetector applications*, Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 202 (2014) pp. 810-819. doi: 10.1016/j.snb.2014.06.004.
- [41] J. Reemts and A. Kittel, *Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films*, Journal of Applied Physics, vol. 101 (2007) pp. -. doi: 10.1063/1.2407264.
- [42] H. Chen, et al., *A comparative study on UV light activated porous TiO₂ and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature*, Ceramics International, vol. 38 (2012) pp. 503-509. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.035.
- [43] K. Huang, Q. Zhang, F. Yang and D. He, *Ultraviolet photoconductance of a single hexagonal WO₃ nanowire*, Nano Research, vol. 3 (2010) pp. 281-287. doi: 10.1007/s12274-010-1031-3.
- [44] V. Brinzari, M. Ivanov, B. K. Cho, M. Kamei and G. Korotcenkov, *Photoconductivity in In₂O₃ nanoscale thin films: Interrelation with chemisorbed-type conductometric response towards oxygen*, Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 148 (2010) pp. 427-438. doi: 10.1016/j.snb.2010.05.015.
- [45] S. Lany and A. Zunger, *Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors*, Physical Review B, vol. 72 (2005) p. 035215. doi: 10.1103/PhysRevB.72.035215.
- [46] S. A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, *Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films*, Journal of Applied Physics, vol. 87 (2000) pp. 2413-2421. doi: 10.1063/1.372194.
- [47] D. Barreca, et al., *A Study of Nanophase Tungsten Oxides Thin Films by XPS*, Surface Science Spectra, vol. 8 (2001) pp. 258-267.
- [48] S. Jeon and K. Yong, *Synthesis and characterization of tungsten oxide nanorods from chemical vapor deposition-grown tungsten film by low-temperature thermal annealing*, Journal of Materials Research, vol. 23 (2008) pp. 1320-1326. doi: 10.1557/JMR.2008.0158.
- [49] F. Gao, N. Chino, S. P. Naik, Y. Sasaki and T. Okubo, *Photoelectric properties of nano-ZnO fabricated in mesoporous silica film*, Materials Letters, vol. 61 (2007) pp. 3179-3184. doi: 10.1016/j.matlet.2006.11.033.
- [50] M. Batzill and U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*, Progress in Surface Science, vol. 79 (2005) pp. 47-154. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [51] B. Pashmakov, B. Clafin and H. Fritzsche, *Photoreduction and oxidation of amorphous indium oxide*, Solid State Communications, vol. 86 (1993) pp. 619-622. doi: 10.1016/0038-1098(93)90826-9.

- [52] F. Hernandez-Ramirez, et al., *Insight into the Role of Oxygen Diffusion in the Sensing Mechanisms of SnO₂ Nanowires*, *Advanced Functional Materials*, vol. 18 (2008) pp. 2990-2994. doi: 10.1002/adfm.200701191.
- [53] E. Brunet, et al., *Comparison of the gas sensing performance of SnO₂ thin film and SnO₂ nanowire sensors*, *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 165 (2012) pp. 110-118. doi: 10.1016/j.snb.2012.02.025.
- [54] J. D. Prades, et al., *Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 140 (2009) pp. 337-341. doi: 10.1016/j.snb.2009.04.070.
- [55] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim and P. Yang, *Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature*, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41 (2002) pp. 2405-2408. doi: 10.1002/1521-3773(20020703)41:13<2405::aid-anie2405>3.0.co;2-3.
- [56] P. Camagni, et al., *Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 31 (1996) pp. 99-103. doi: 10.1016/0925-4005(96)80023-2.
- [57] A. Giberti, C. Malagu and V. Guidi, *WO₃ sensing properties enhanced by UV illumination: An evidence of surface effect*, *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 165 (2012) pp. 59-61. doi: 10.1016/j.snb.2012.02.012.
- [58] Y. S. Kim, et al., *Room-temperature semiconductor gas sensor based on nonstoichiometric tungsten oxide nanorod film*, *Applied Physics Letters*, vol. 86 (2005) pp. -. doi: 10.1063/1.1929872.
- [59] L. Deng, et al., *Visible-light activate mesoporous WO₃ sensors with enhanced formaldehyde-sensing property at room temperature*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 163 (2012) pp. 260-266. doi: 10.1016/j.snb.2012.01.049.
- [60] J.-M. Herrmann, *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99 (2010) pp. 461-468. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012.
- [61] J. D. Prades, A. Cirera and J. R. Morante, *First-Principles Study of NO_x and SO₂ Adsorption onto SnO₂ (110)*, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154 (2007) pp. H675-H680. doi: 10.1149/1.2742295.
- [62] J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, J. M. Pruneda and P. Ordejón, *Ab initio study of NO_x compounds adsorption on SnO₂ surface*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126 (2007) pp. 62-67. doi: 10.1016/j.snb.2006.10.040.
- [63] M. Habgood and N. Harrison, *An ab initio study of oxygen adsorption on tin dioxide*, *Surface Science*, vol. 602 (2008) pp. 1072-1079. doi: 10.1016/j.susc.2008.01.017.
- [64] J. Oviedo and M. J. Gillan, *First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂(1 1 0) surface*, *Surface Science*, vol. 490 (2001) pp. 221-236. doi: 10.1016/S0039-6028(01)01372-3.
- [65] M. Epifani, et al., *The Role of Surface Oxygen Vacancies in the NO₂ Sensing Properties of SnO₂ Nanocrystals*, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112 (2008) pp. 19540-19546. doi: 10.1021/jp804916g.
- [66] E. Leblanc, et al., *NO_x adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO₂-based sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 62 (2000) pp. 67-72. doi: 10.1016/S0925-4005(99)00376-7.
- [67] J. D. Prades, et al., *Photoexcited Individual Nanowires: Key Elements in Room Temperature Detection of Oxidizing Gases*, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1137 (2009) pp. 400-402. doi: 10.1063/1.3156562.

- [68] D. E. Williams, *Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 57 (1999) pp. 1-16. doi: 10.1016/S0925-4005(99)00133-1.
- [69] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seiyama, *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*, Surface Science, vol. 86 (1979) pp. 335-344. doi: 10.1016/0039-6028(79)90411-4.
- [70] T. Wagner, et al., *UV light-enhanced NO₂ sensing by mesoporous In₂O₃: Interpretation of results by a new sensing model*, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 187 (2013) pp. 488-494. doi: 10.1016/j.snb.2013.02.025.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc

Capítol 4

Fotoreducció de CO₂

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en el procés de fotocàlisi per reduir el diòxid de carboni a combustibles reutilitzables així com un estudi de les mostres utilitzades. Inicialment exposarem els motius que ens van dur a la selecció dels materials i el seu procés de síntesi. Es discutiran les seves propietats òptiques i estructurals, els resultats obtinguts de la fotoreducció i els possibles mecanismes involucrats en el procés.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)

4.1 Introducció

En les darreres dècades, la preocupació per l'escalfament global, principalment degut a les emissions antropogèniques de gasos d'efecte hivernacle, ha anat en augment per les conseqüències que pot tenir no només sobre el clima, sinó principalment sobre l'activitat humana [1, 2]. Un dels principals gasos d'efecte hivernacle és el diòxid de carboni generat, sobretot, per l'ús de combustibles fòssils [3]. Per aquest motiu, els esforços a nivell internacional s'estan focalitzant en mitigar les emissions d'aquests gasos a l'atmosfera [4], sigui via el foment d'energies alternatives renovables (com la solar, l'eòlica o la geotèrmica, entre d'altres) o mitjançant la seva captura i emmagatzematge [5].

Com alternativa a l'emmagatzematge geològic, tant des de la indústria com des del món científic s'estan centrant els esforços en trobar noves estratègies de reutilització del CO₂. Els possibles camps d'aplicació són molt amplis, i van des del seu ús en processos de síntesi [6] fins aplicacions alimentàries [7]. En aquest sentit, la fotoreducció de CO₂, també coneguda com *fotosíntesi artificial*, es presenta com una nova alternativa a

l'emmagatzematge, dotant al diòxid de carboni d'un valor afegit al canviar el seu estatus de residu a matèria prima per a la generació de nous combustibles [8-11]. Des que, al 1979, Inoue *et al.* [12] van demostrar que la conversió fotocatalítica del CO₂ en compostos orgànics és possible, la transformació de CO₂ en combustibles ha esdevingut un camp de recerca molt atractiu i actiu [13-19]. En particular, l'obtenció de CH₄ és de gran interès ja que, essent el component majoritari del gas natural (75-95%), les infraestructures existents (emmagatzematge, distribució, sistemes de combustió) permetrien la seva injecció directa a la xarxa.

La fotoreducció del CO₂ és un procés fotocatalític en el que es pretén emular la fotosíntesi que té lloc a la natura, generant energia química a partir de diòxid de carboni, aigua i llum. Per dur a terme aquesta transformació, però, cal utilitzar un catalitzador, habitualment un semiconductor, que canalitzi les reaccions. Aquest semiconductor ha de complir certs requisits, principalment que les vores de les bandes de conducció (CB) i valència (VB) estiguin en les posicions energètiques adequades per permetre els processos de transferència de càrrega implicats en la fotosíntesi artificial. Entre els diferents semiconductors que compleixen aquest requeriment (com el ZnO, CdS, GaP, ZrO₂ [12, 20-22]), el diòxid de titani és un dels candidats més prometedors [23-30] degut, principalment, a la seva alta estabilitat enfront la corrosió química i la fotocorrosió, el seu baix preu i la seva baixa toxicitat (tant pels humans com pel medi ambient), esdevenint un material de referència en el camp de la fotocatalisi (Figura 4.1).

El TiO₂ pot trobar-se principalment en tres tipus d'estructures cristal·logràfiques diferents: l'anatasa (estructura tetragonal), la brookita (estructura ortoròmbica) i el rútil (estructura tetragonal). L'estabilitat de

cadascuna de les fases depèn en gran mesura de la mida de les partícules [28, 31]. Quan se sotmeten a tractaments tèrmics, la mida de les partícules augmenta i les fases anatasa i brookita evolucionen progressivament a la fase rútil, que és la fase més estable des del punt de vista termodinàmic i la que presenta

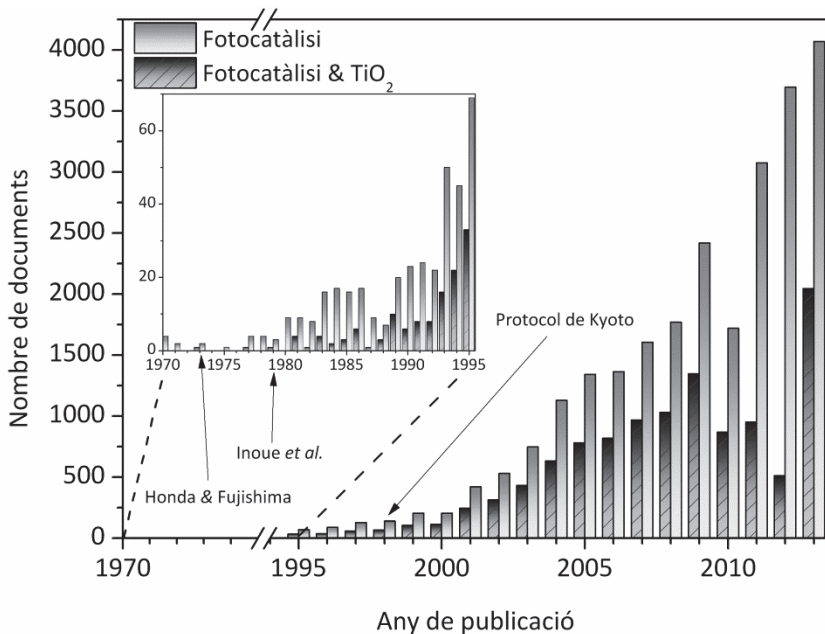


Figura 4.1 Evolució del nombre de treballs publicats relacionats amb la fotocatalàlisi i el TiO₂ contextualitzada amb la publicació de Honda i Fujishima [32], Inoue *et al.* [12], i del protocol de Kyoto [4]. Font: Scopus. Cerca per “*photocataly**” i “*photocataly* AND TiO₂*”.

Tradicionalment, les fases anatasa i el rútil han estat les més estudiades i emprades en el camp de la fotocatalàlisi, essent l’anatasa considerada com la fase més fotoactiva [33-38], tot i que alguns catalitzadors compostos d’una barreja d’ambdues fases (amb petits percentatges de rútil) semblen mostrar una activitat més gran [39-43]. No obstant, en els darrers anys també s’ha comprovat que la brookita pot jugar un paper interessant en els processos

fotocatalítics [44-47]. Malgrat tot és difícil correlacionar la fase cristal·logràfica amb l'activitat fotocatalítica del diòxid de titani ja que existeixen molts altres paràmetres que poden influir-hi, com ara la morfologia del material (macro-estructures *versus* meso- o nano-estructures), la presència o no d'algun suport (zeolites, matrius de SiO₂, etc.) o, fins i tot, el propi disseny del muntatge experimental.

Com ja hem esmentat, els valors dels potencials de reducció de les reaccions així com les seves posicions respecte de la banda de conducció i valència del semiconductor són un factor limitant a l'hora de triar el catalitzador. Si tenim una espècie acceptadora d'electrons (A) i una altra donadora (D), en una reacció d'oxidació/reducció (redox):

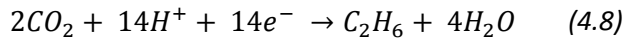
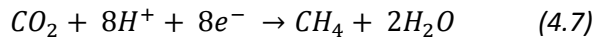
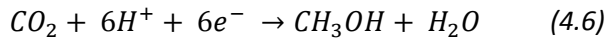
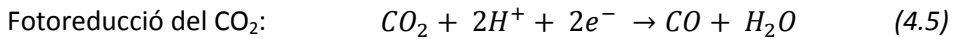
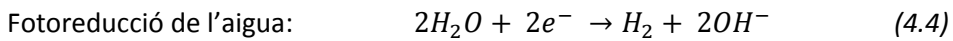
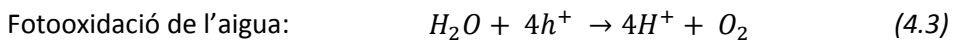
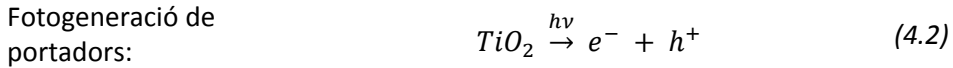


les vores de les bandes de conducció i valència a la superfície del catalitzador han de ser més negatives i positives, respectivament, que els potencials redox $E(A/A^-)$ i $E(D/D^+)$ de les corresponents semireaccions.

Per tant, a partir d'aquestes consideracions termodinàmiques, es pot avaluar si un catalitzador podrà donar lloc a una reacció redox en concret o no. A mode d'exemple, a la Figura 4.2 es mostren les posicions de les CB i VB de tres semiconductors, així com els potencials de reducció¹ d'alguns dels processos que poden tenir lloc en la fotoreducció del CO₂, referits a l'elèctrode d'hidrogen (NHE) en condicions normals (25°C, 1 atm) i a un pH=7. Com es pot observar, el TiO₂ compleix els requisits necessaris per poder dur a terme la reducció catalítica del CO₂. És més, termodinàmicament parlant, la facilitat amb la qual s'obtidran cadascun dels subproductes seguiria la relació decreixent:

¹ Els detalls dels càlculs dels potencials termodinàmics de reducció poden trobar-se al *Capítol 2*, dins l'apartat *Estació de fotoreducció del CO₂*.

competitives entre elles i, des del punt de vista d'intercanvi d'electrons, hom pot pensar que aquelles reaccions en què estan involucrats menys electrons seran més probables, energèticament parlant, que aquelles que en requereixen un elevat nombre.



Malgrat el que s'ha exposat fins ara, el TiO₂, com altres semiconductors utilitzats en fotocatàlisi, presenten alguns inconvenients que duen a baixes eficiències en la conversió del CO₂ a combustibles.

Per un costat, l'amplada de la banda prohibida, d'uns 3.2 eV per l'anatasa, limita l'absorció de radiació al rang de l'ultraviolat (UV), aprofitant-se només el 4.6% de la radiació solar total². En aquest sentit, diversos autors han intentat ampliar el rang d'absorció del TiO₂ al visible, ja sigui mitjançant l'ús de colorants [48, 49] o modificant-lo amb dopants no-metàl·lics com el bor, el nitrogen o el sofre [50, 51].

D'una altra banda, la ràpida recombinació dels forats i els electrons fotogenerats disminueix la concentració de portadors i, per tant, la probabilitat

² Veure càlculs al Capítol 2 – Estació de fotoreducció del CO₂.

de que les reaccions d'oxidació i reducció puguin tenir lloc, ja que els temps característics d'aquests processos són més grans que el de la recombinació de càrregues [27]. La fotooxidació de l'aigua és d'especial rellevància ja que requereix de quatre forats per poder dur-se a terme i la longitud de difusió dels forats és aproximadament un ordre de magnitud inferior a la dels electrons, fent d'aquesta reacció el factor limitant tant de la fotoreducció de l'aigua com del diòxid de carboni [52]. Aquesta problemàtica s'ha abordat tradicionalment modificant el diòxid de titani amb diferents metalls (p.e. Ag, Rh, Cu, Pt, Pd, Ru, Cr, etc.) que actuen com a trampes d'electrons i inhibeixen així la recombinació de càrregues [25, 29, 30].

Molts autors han intentat també millorar l'activitat fotocatalítica del TiO₂ compensant la seva baixa eficiència mitjançant tècniques molt diverses com ara:

- Augmentant la superfície activa del catalitzador, ja sigui dispersant-lo en suports altament porosos (zeolites, matrius de silici, etc.) [53, 54] o bé modificant directament els mètodes de síntesis per obtenir nanoestructures (nanotubs, nanofils, etc.) [55, 56].
- Utilitzant agents reductors (capturadors dels forats fotogenerats) diferents a l'aigua, com ara hidrogen o alcohols [21, 57].
- Il·luminant amb làmpades UV amb elevades potències de irradiació [58, 59], sense tenir en compte que la radiació UV representa una fracció molt petita de l'espectre solar total.

Totes aquestes modificacions i aproximacions experimentals han permès estudiar el funcionament dels catalitzadors i aprofundir en el coneixement del seu paper en la fotocàlisi. No obstant, tot sovint es fa difícil

discernir quin, entre tots els catalitzadors emprats, presenta una millor activitat fotocatalítica ja que la multiplicitat de paràmetres involucrats (font de radiació, àrea exposada, tipus/geometria del reactor, condicions de treball, estructura del catalitzador, etc.) dificulten l'anàlisi i comparació dels resultats obtinguts. A mode d'exemple, i fixant-nos en els tipus de reactors, podem trobar reactors trifàsics, en el qual el catalitzador es troba en una suspensió en què es bombolleja el CO_2 , o reactors bifàsics, on el catalitzador està suportat sobre un sòlid. Dins d'aquest segon grup de reactors també es distingeix entre els que treballen en règim dinàmic (pas continu del gas) o en règim estàtic (un cop purgat el reactor, es tanquen l'entrada i la sortida) [29, 30, 60].

En aquest treball s'ha emprat un muntatge experimental basat en un reactor bifàsic treballant en estàtic i en condicions normals de pressió i temperatura, emprant aigua (en forma d'humitat) com a agent reductor i un simulador solar com a font de llum. Els detalls experimentals del sistema poden trobar-se al *Capítol 2*. L'objectiu principal és poder estudiar l'efecte que tenen alguns additius en la productivitat i/o selectivitat dels combustibles obtinguts. Els elements seleccionats per modificar el diòxid de titani són el platí, l'indi, el magnesi i el calci.

El platí és un element àmpliament emprat i estudiat en la dissociació de l'aigua per generar hidrogen [61] i, per tant, un referent també utilitzat en el camp de la fotosíntesi artificial [62, 63] ja que la seva capacitat d'atrapar electrons ajuda a prevenir la recombinació de les càrregues fotogenerades [64]. Per la seva banda, l'indi també ha estat utilitzat en la producció d'hidrogen, tant en la seva forma d'òxid binari (In_2O_3) [65] com formant part d'un òxid mixt (InTaO_4) [66]. A més, el In_2O_3 , a diferència del TiO_2 , presenta un comportament bàsic [67] que pot ajudar a una millor adsorció del CO_2 sobre el catalitzador. Tal

com s'ha explicat prèviament, la fotoreducció del CO₂ és un procés multieletrònic i, per tant, uns temps d'adsorció més llargs incrementen les probabilitats de que puguin donar-se les reaccions abans senyalades (Equacions 4.5 a 4.8).

No obstant, tant el Pt com l'In presenten un gran inconvenient, que és el seu elevat cost degut principalment a que no són elements molt abundants. Tenint en compte els criteris econòmics i de disponibilitat, i alhora buscant elements alternatius que, com l'In, també presentin un caràcter bàsic en la seva forma oxidada, es va optar per dos elements del grup dels alcalinoterris: el magnesi i el calci. Per una banda, la literatura reporta l'activitat fotocatalítica dels alcalinoterris [68-70], encara que no hagin estat tant àmpliament estudiats com altres elements. D'altra banda, gràcies a la seva capacitat d'adsorció, el Mg i el Ca s'empren específicament en el camp de la captura i emmagatzematge del CO₂ [71, 72], característica que ens interessa per augmentar el temps de residència del diòxid de carboni sobre la superfície del catalitzador. En particular, el MgO s'empra en el reformat del metà [73] i en la metanització del CO₂ [74] ja que el seu caràcter bàsic millora aquests processos catalítics.

Finalment, a més d'estudiar els efectes dels co-catalitzadors en els mecanismes de la fotoreducció, es vol avaluar si la fotosíntesi artificial és o no factible amb sistemes senzills i escalables que puguin ser atractius per la indústria.

4.2 Nanopartícules de TiO₂ pur

4.2.1 Mètode de síntesi del TiO₂

Les nanopartícules de diòxid de titani s'han sintetitzat modificant un mètode sol-gel basat en síntesis realitzades amb anterioritat al Departament d'Electrònica (Universitat de Barcelona) [75, 76].

Es parteix d'una solució 0.5 M d'isopropòxid de titani (Alfa Aesar, 97+% – CAS 546-68-9) en isopropanol (Panreac, QP – CAS 67-63-0) a la que, sota agitació, s'afegeix aigua desionitzada prèviament acidificada a pH 3 amb HNO₃ (VWR, 69% – CAS 7697-37-2), mantenint-ho sota agitació durant tota la nit per tal d'assolir una hidròlisi completa. Després de filtrar-lo i netejar-lo diverses vegades amb aigua desionitzada per tal d'eliminar les restes d'orgànics, el gel resultant es dispersa de nou en aigua desionitzada amb pH fixat a 3. La solució és transferida a un autoclau d'acer inoxidable revestit de tefló, on se sotmetrà a un tractament hidrotermal a 150°C durant 3 hores i amb agitació. Després del tractament hidrotermal, la dispersió resultant és assecada a l'estufa a 120°C fins a la total evaporació del dissolvent i posteriorment calcinada en aire durant

3 hores amb una rampa de temperatura de 10°C/minut per afavorir la cristal·lització del material.

Per tal de decidir la temperatura òptima de calcinació, es van fer proves amb diòxid de titani pur calcinat a diverses temperatures: 400, 500, 600, 650, 700 i 800°C. Els espectres de XRD d'aquestes mostres i d'una mostra sense calcinar (SC) es mostren a la Figura 4.3, juntament amb els patrons JCPDS de les diferents fases cristal·logràfiques del TiO₂. Com es pot veure, la mostra obtinguda directament del tractament hidrotermal que no ha patit el procés de calcinació (SC) ja presenta un cert grau de cristal·lització; tanmateix, malgrat que la fase dominant és l'anatasa, l'abundància de brookita és gairebé del 30%. A mesura que incrementem la temperatura de calcinació, el material cada vegada és més cristal·lí i les mides dels dominis cristal·logràfics augmenten. Paral·lelament, l'abundància relativa de la fase anatasa agafa cada vegada més pes, fins a arribar a un màxim per una temperatura de calcinació de 600°C, moment en què apareix la fase rútil. A partir d'aquest punt el material pateix un canvi brusc cap a l'evolució de la fase rútil en detriment de la fase anatasa, que disminueix ràpidament, mentre que la fase brookita ha desaparegut totalment a 650°C. Els percentatges de les abundàncies relatives de cadascuna de les fases, així com les mides dels dominis cristal·logràfics calculades a partir de l'equació de Scherrer es mostren a la Taula 4.1³.

L'evolució amb la temperatura de calcinació dels diferents polimorfes del TiO₂ coincideix amb les observacions reportades per Zhang i Banfield [31].

³ Els detalls dels càlculs poden trobar-se al *Capítol 2 – Difracció de raigs X*.

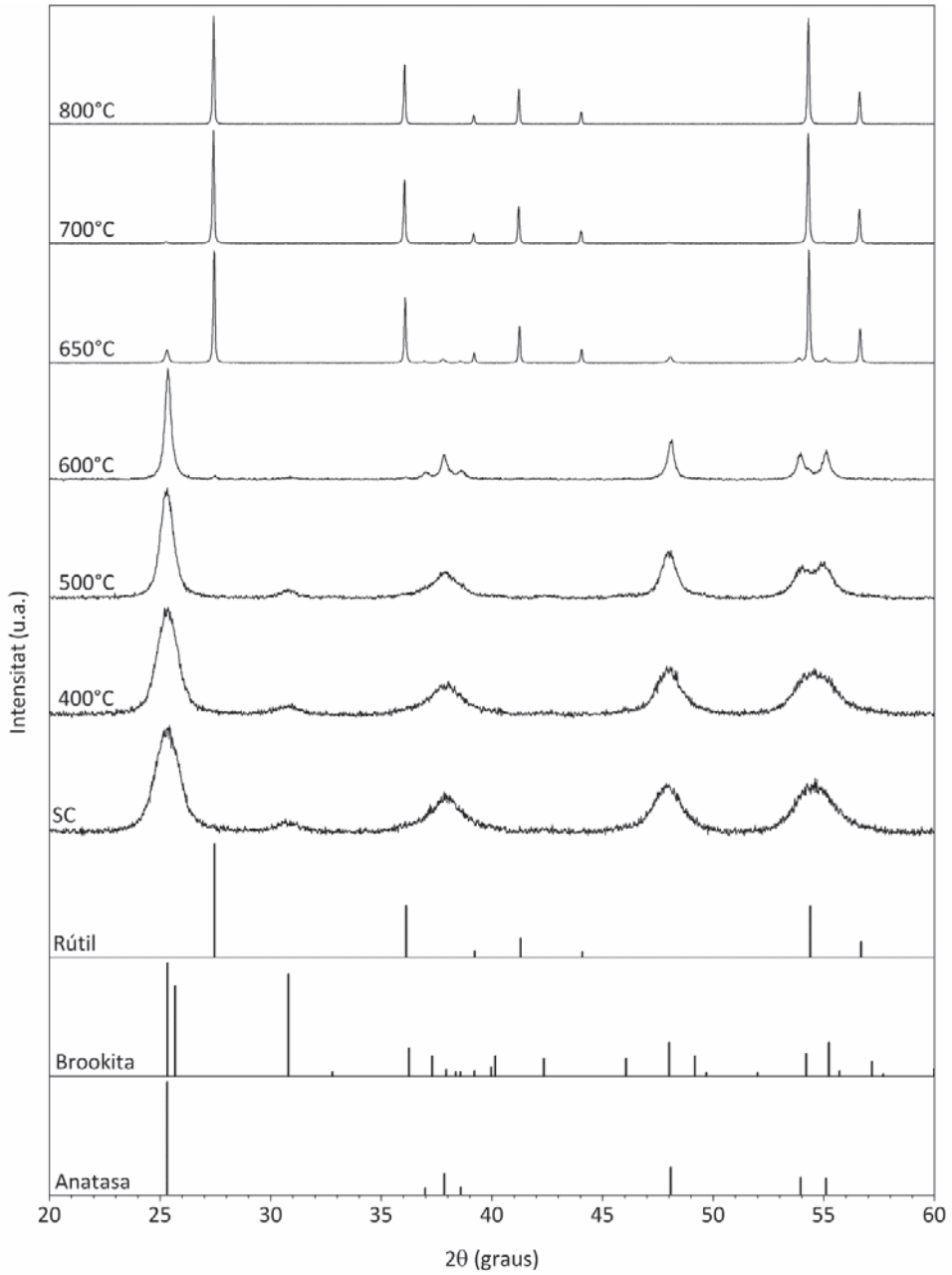


Figura 4.3 Espectres XRD de les nanopartícules de TiO₂ pur calcinades a diferents temperatures, juntament amb els patrons JCPDS de les fases anatasa (84-1286), brookita (29-1360) i rutil (73-1765).

Taula 4.1 Abundància relativa i mida del domini cristal·logràfic (segons equació de Scherrer) de les fases anatasa (A), brookita (B) i rútil (R) del TiO₂ per diferents temperatures de calcinació (SC – sense calcinar).

Temperatura de calcinació	Abundància relativa de les fases (%)			Mida domini cristal·logràfic (nm)		
	A	B	R	A	B	R
SC	71.8	28.2	0.0	6.5±0.1	6.6±0.4	–
400°C	74.9	25.1	0.0	7.8±0.1	7.1±0.4	–
500°C	81.0	19.0	0.0	12.2±0.1	10.6±0.8	–
600°C	85.1	12.3	2.6	31±1	11±1	44±5
650°C	15.2	0.0	84.8	41±1	–	89±2
700°C	3.3	0.0	96.7	44±5	–	91±3
800°C	0.0	0.0	100.0	–	–	96±5

Tal com s’ha comentat prèviament en la introducció d’aquest capítol, la idoneïtat de cadascuna de les fases per aplicacions fotocatalítiques és un tema recurrent en la literatura. Tenint en compte les propietats atribuïdes a les diferents fases, hem optat per una temperatura de calcinació de 600°C ja que, a banda del màxim de la fase anatasa, presenta també petites quantitats de rútil i brookita que poden ajudar en els processos fotocatalítics.

Tanmateix, a fi de confirmar aquest extrem, s’ha procedit a realitzar un test de degradació de blau de metilè (MB)⁴ a les mostres calcinades a 500, 600 i 650°C.

L’absorbància relativa s’obté normalitzant el valor de l’absorbància mesurada amb el de l’absorbància inicial de la forma següent:

$$\frac{A}{A_0} \cdot 100 \quad (4.9)$$

on A és l’absorbància mesurada a un temps donat t i A₀ és l’absorbància inicial a t=0.

⁴ Per a més detalls sobre el procediment, consultar la secció 2.1.8. – Test de degradació del blau de metilè

Anàlogament, la degradació es calcula com un percentatge que respon a l'expressió:

$$\left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \cdot 100 \tag{4.10}$$

A mode de mesura de control, també s'ha il·luminat una solució de MB sense catalitzador. Com es pot veure a la Figura 4.4, l'absorbància de la solució gairebé no pateix variacions ($\approx 4\%$), indicant que la degradació fotocatalítica del MB es pot considerar no rellevant en el temps de durada de l'experiment. Per contra, en presència dels catalitzadors, la degradació és gairebé completa després de 3 hores d'il·luminació. No obstant, també s'aprecien clares diferències entre els diferents materials. Amb la mostra de $\text{TiO}_2\text{-}600^\circ\text{C}$, s'aconsegueix un 90% de degradació en 1.5 hores; en canvi, les mostres calcinades a 500 i 650°C necessiten una hora més d'il·luminació per arribar al mateix grau de degradació.

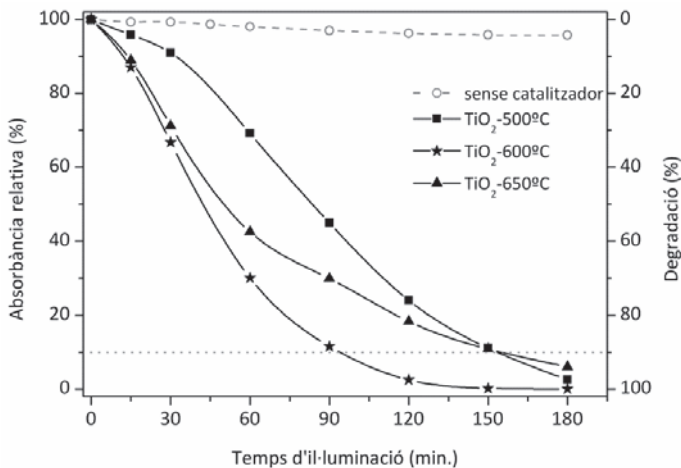


Figura 4.4 Variació en l'absorbància relativa i en el percentatge de degradació del blau de metilè per a tres mostres de TiO_2 pur calcinat a temperatures diferents. Com a control, es verifica la no-degradació del colorant en absència de catalitzador. (La línia discontinua marca una degradació del 90%.)

Per tant, en vistes de les dades obtingudes tant per XRD com mitjançant la degradació del MB, seleccionem la temperatura de 600°C com l'òptima per a la calcinació de les mostres.

4.2.2 Caracterització òptica i estructural

Un cop determinats i estandarditzats els paràmetres emprats en les síntesis, es procedeix a la caracterització del material.

Propietats òptiques

Per tal de caracteritzar òpticament el material, s'ha obtingut l'espectre d'absorció del diòxid de titani mitjançant l'espectroscòpia per reflectància difusa (DRS) en la zona UV-visible (Figura 4.5 (a)). En primera aproximació, el valor de la banda prohibida (E_g) es pot obtenir extrapolant el pendent de la vora d'absorció fins al zero de l'eix d'ordenades. En el nostre cas, s'obté una longitud d'ona de tall al voltant de 399 nm, corresponent a una energia de 3.10 eV.

D'altra banda, si representem la funció de Kubelka-Munk ($F(R)$)⁵ en front de les energies (Figura 4.5 (b)), podem extreure un valor una mica més acurat de E_g , amb precisió suficient per aplicacions en fotocàlisi [77]. A través d'aquest mètode, s'obté un valor de banda prohibida de 3.22 eV. Tenint en compte que les nostres mostres estan compostes majoritàriament per la fase anatasa, aquest resultat s'ajusta al valor comunament acceptat en la literatura existent [36, 78, 79], tot i que diversos autors reporten discrepàncies en els

⁵ Veure Capítol 2 – Espectroscòpia de reflectància difusa UV-Visible, Equació (2.3):
 $F(R) = (1-R)^2/2R$.

valors de E_g en funció de la metodologia emprada en el càlcul, l'estructura de la mostra, la coexistència de diferents fases, etc. [46, 80, 81].

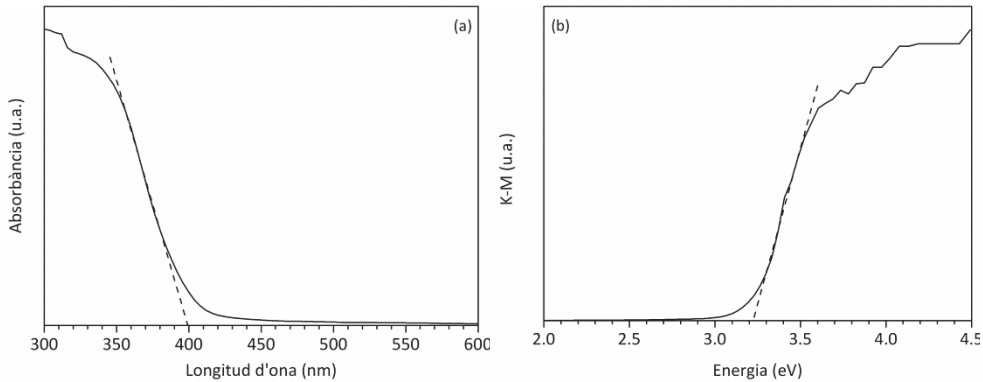


Figura 4.5 (a) Espectre d'absorció UV-visible de les nanopartícules de TiO₂ pur i (b) la corresponent funció de Kubelka-Munk. Les línies discontinües mostren la recta resultant dels ajustos en la zona lineal propera a la banda prohibida. La seva intersecció amb l'eix d'abscisses correspon al valor de E_g

Propietats estructurals

Tal com s'ha avançat en l'apartat 4.2.1, els espectres de XRD revelen que les nanopartícules de TiO₂ sintetitzades a 600°C cristal·litzen majoritàriament en fase anatasa (83.2%), amb petites quantitats de brookita (13.9%) i rútil (2.9%). A més, s'ha mostrat que les mides dels dominis cristal·logràfics difereixen bastant en funció de la fase (aproximadament 31±1, 11±1 i 44±5 nm per l'anatasa, la brookita i el rútil, respectivament) ateses les diferents evolucions que tenen amb la temperatura. També s'han calculat els paràmetres de xarxa per la fase majoritària, l'anatasa⁶, i els valors trobats s'ajusten raonablement bé als valors teòrics (Taula 4.2).

⁶ Els detalls dels càlculs poden consultar-se al *Capítol 2 – Difracció de raigs X*.

Taula 4.2 Paràmetres de xarxa de l'anatasa.

Paràmetre	Valor experimental (nm)	Valor teòric (nm) [JCPDS 84-1286]
$a = b$	0.378(2)	0.37822
c	0.949(3)	0.95023

Mitjançant l'espectroscòpia Raman podem verificar l'estructura cristal·logràfica del nostre material ja que cadascuna de les fases té els seus propis modes de vibració. En concret, l'anatasa presenta sis modes de vibració permesos a 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) i 639 cm^{-1} (E_g) [82, 83]; el rútil en presenta quatre a 143 cm^{-1} (B_{1g}) (solapat amb el pic de l'anatasa a 144 cm^{-1}), 235 cm^{-1} (E_g), 447 cm^{-1} (E_g) i 612 cm^{-1} (A_{1g}) [83, 84]; i, finalment, la brookita que, en ser menys simètrica i tenir una cel·la unitària més gran, presenta un espectre molt més complex, del que podem destacar les bandes que es troben a 125 cm^{-1} (A_{1g}), 152 cm^{-1} (A_{1g}), 194 cm^{-1} (A_{1g}), 246 cm^{-1} (A_{1g}), 324 cm^{-1} (B_{1g}), 412 cm^{-1} (A_{1g}) i 640 cm^{-1} (A_{1g}) [85].

En el cas que ens ocupa, s'han ajustat les contribucions principals de l'espectre (Figura 4.6) mitjançant funcions Lorentzianes, obtenint unes posicions de pics a 139.9 cm^{-1} , 394.0 cm^{-1} , 516.9 cm^{-1} i 638.2 cm^{-1} , que corresponen amb els modes de vibració de l'anatasa, tot i que s'observa un desplaçament cap a freqüències més baixes. Aquest desplaçament, així com la lleugera asimetria dels pics que s'observa, poden venir donats per múltiples factors com ara el confinament dels fonons degut a la mida de les partícules, la inhomogeneïtat en la distribució de mides, les tensions, els defectes, la presència d'altres fases cristal·logràfiques i la relació no-estequiomètrica del material [82, 86-88].

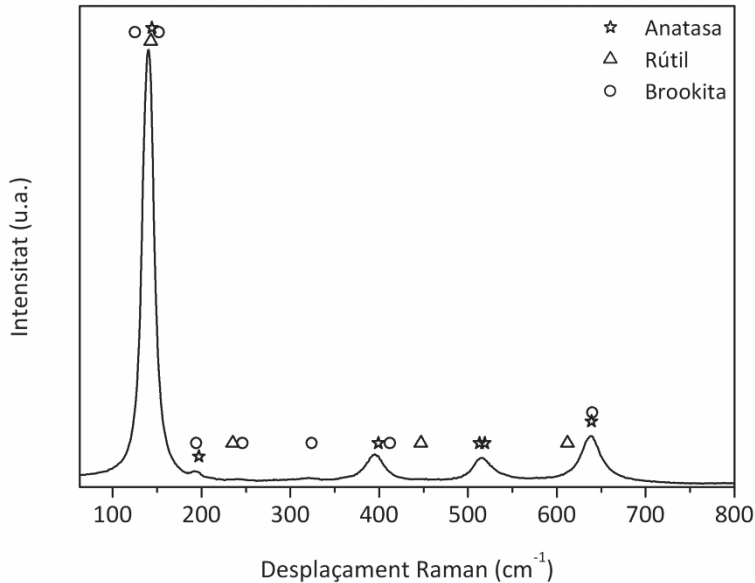


Figura 4.6 Espectre Raman de les nanopartícules de TiO₂ pur.

Alguns autors proposen mètodes semi-quantitatius per avaluar l'abundància relativa de les diferents fases a partir de la relació d'intensitats dels pics Raman [83, 84, 86], d'una forma semblant a com es fa a partir dels pics XRD. En el nostre cas no es poden aplicar aquestes tècniques ja que els espectres Raman només ens permeten discernir clarament les contribucions principals de l'anatasa, probablement a causa de que les quantitats de rútil i brookita són molt baixes i a que l'anatasa dona lloc a pics molt intensos comparats amb els altres polimorfes del TiO₂.

Les imatges de microscòpia electrònica, tant de rastreig (SEM) com de transmissió (TEM), han permès veure que les partícules formen grans aglomerats. D'altra banda, les imatges d'alta resolució (HR-TEM) confirmen la cristal·linitat del material (Figura 4.7).

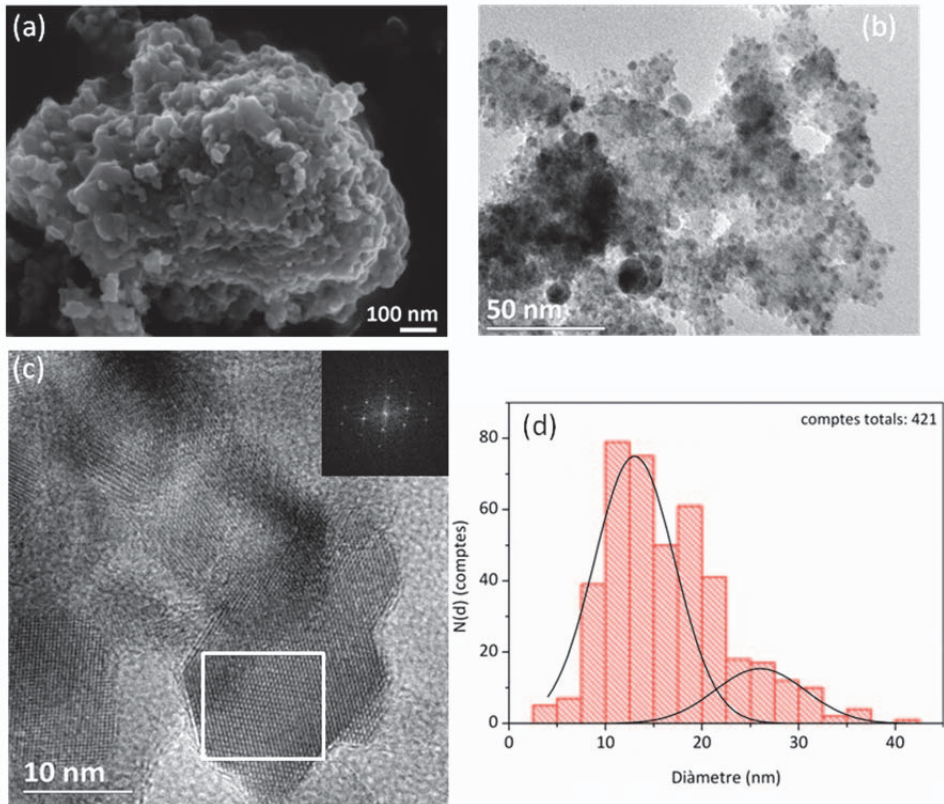


Figura 4.7 Imatges de (a) SEM, (b) TEM, (c) HR-TEM amb el patró de difracció del TiO₂ pur (SAED, cantonada superior dreta), i (d) distribució $N(d)$ dels diàmetres (d) de les partícules.

S'ha fet un comptatge del nombre de partícules en funció de les seves mides i la distribució obtinguda és força ampla ja que les diferents fases tenen mides molt diferents. A més, en estar les partícules aglomerades, només es poden identificar clarament les que es troben a les vores i, sobretot, les de dimensions petites. Això fa que el nombre de partícules amb mides corresponents a l'anatasa sembli inferior a les corresponents a la brookita, tot i que sabem per l'XRD que l'anatasa és clarament majoritària. No obstant, ajustant a dues gaussianes la distribució obtinguda (el contingut en rútil és

massa baix per tenir-lo en consideració aquí) recuperem uns valors mitjans de mida de partícula (26 nm per l'anatasa i 13 nm per la brookita) que s'ajusten força bé a les calculades mitjançant l'equació de Scherrer a partir dels espectres de XRD.

També s'ha fet un estudi de la superfície específica mitjançant el mètode BET. Els resultats indiquen que la superfície específica de les nanopartícules de TiO_2 pur és $39.4 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Finalment, s'ha dut a terme una caracterització de la superfície del material mitjançant un anàlisi de XPS. La Figura 4.8 mostra l'espectre general de la mostra, en què es poden identificar els pics de titani i oxigen, així com un pic assignat al carboni adventici, provinent de l'exposició de la mostra a l'ambient [89], i que s'empra com a referència per fer la correcció de càrrega de les mostres. No s'observa cap contribució deguda a altres elements, el que ens permet corroborar la composició de la mostra com a mínim en superfície i dins del límit de resolució de la tècnica analítica.

Un cop realitzada la correcció de càrrega ajustant el pic de $\text{C } 1s^7$, es pot dur a terme un estudi més detallat dels estats superficials del material a partir dels espectres d'alta resolució dels pics corresponents al $\text{Ti } 2p$ i $\text{O } 1s$. A causa del procés de síntesis (sol-gel), es d'esperar la formació de defectes superficials [90], com ara els Ti^{3+} i les vacants d'oxigen ionitzades (V_{O}^{\cdot}), que poden ser neutralitzades via la formació de grups hidroxils.

⁷ La metodologia emprada per realitzar l'ajust pot consultar-se al *Capítol 2 – Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X*.

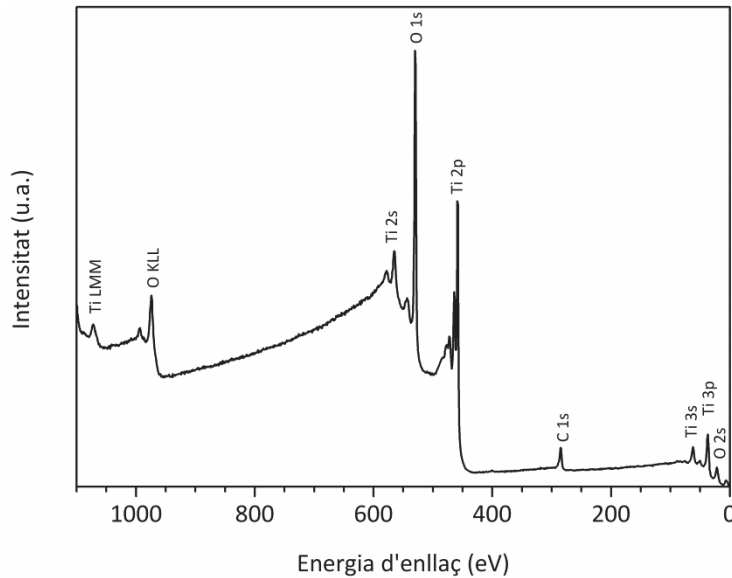


Figura 4.8 Espectre general de XPS de la mostra de TiO₂ pur.

El senyal del Ti 2*p* s'ha ajustat amb quatre contribucions diferents (Figura 4.9 (a)), les dues principals corresponents al doblet de Ti⁴⁺ 2*p*_{3/2} i 2*p*_{1/2} (situats a 458.7 i 464.4 eV, respectivament), i dues contribucions menors atribuïdes al doblet de Ti³⁺ 2*p*_{3/2} i 2*p*_{1/2} (situats a 457.7 i 463.4 eV, respectivament) [91, 92]. A l'hora de fer l'ajust s'ha tingut en compte que la distància entre les dues components del doblet ha de ser aproximadament 5.7 eV i que la relació entre àrees està fixada a 2:1 (2*p*_{3/2}:2*p*_{1/2}) atès l'acoblament spin-òrbita, mentre que la separació entre els dos estats d'oxidació està al voltant de 1.0 eV.

D'altra banda, el pic de O 1*s* mostra un espectre asimètric (Figura 4.9 (b)) més ample a causa de les contribucions corresponents a diferents estats químics reportats en la literatura [93, 94]: un pic principal originat pels oxígens que conformen la xarxa de l'òxid metàl·lic (O_L) a 529.9 eV; una segona

contribució atribuïble a grups hidroxils (O_{-OH}) situada al voltant dels 530.9 eV; i una petita contribució d'oxígens formant enllaços C-O a 532.4 eV formats com a conseqüència de la contaminació de carboni procedent de l'atmosfera.

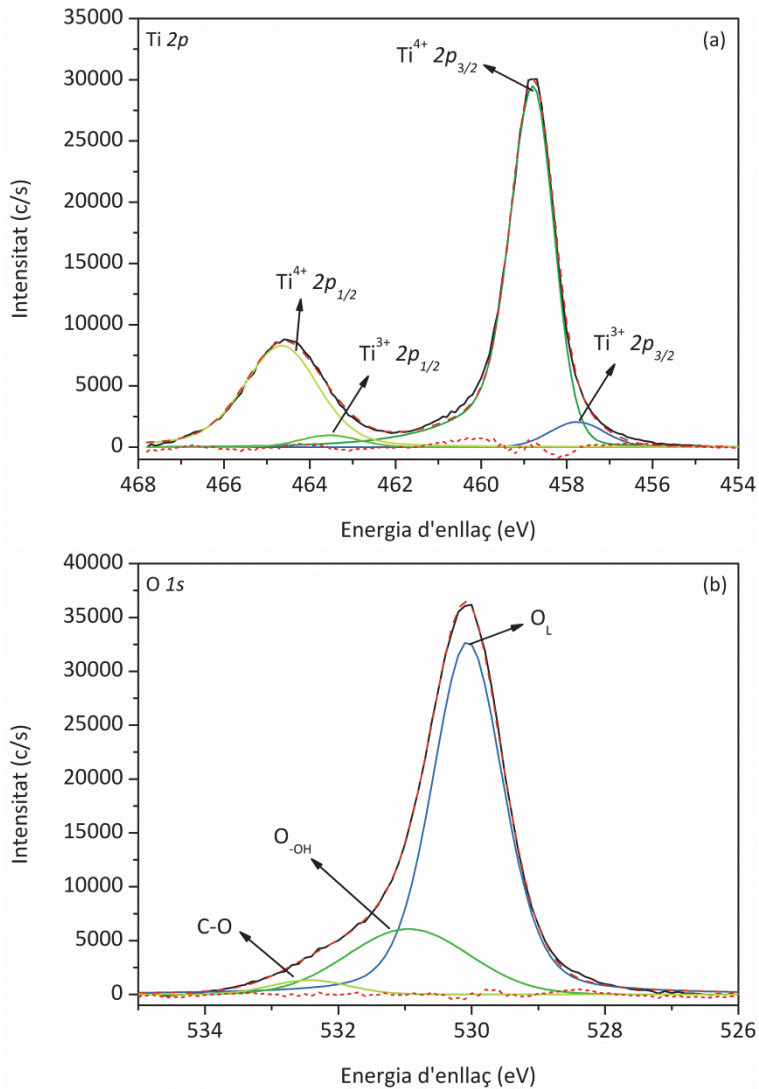


Figura 4.9 Deconvolució en les diferents contribucions dels espectres de XPS del TiO_2 pur per (a) el doblet de $Ti\ 2p$ i (b) el pic de $O\ 1s$.

De resultes d'aquests ajustos es poden calcular les abundàncies relatives dels oxígens en superfície (O_{-OH}) i del titanis reduïts (Ti³⁺) com la relació de les àrees obtingudes de les deconvolucions respecte de les àrees totals dels pics corresponents (O_{-OH}/O i Ti³⁺/Ti, respectivament). Així, obtenim que els O_{-OH} representen el 18.9% del total d'oxígens mentre que l'abundància de Ti³⁺ és del 3.3%.

4.2.3 Fotoreducció del CO₂

Després de fer la caracterització òptica i estructural del material, s'ha passat a avaluar la seva activitat com a fotocatalitzador per a la reducció del CO₂ a hidrocarburs, alcohols i/o hidrogen sota radiació solar en un sistema bifàsic sòlid-gas, analitzant els subproductes generats (H₂, CO, hidrocarburs i alcohols) mitjançant cromatografia de gasos i després de 3 hores d'il·luminació. Els detalls del sistema experimental utilitzat, així com els paràmetres i les condicions dels experiments poden trobar-se al *Capítol 2 – Muntatges experimentals*.

Proves de blanc

Malgrat que fa un parell de dècades que la comunitat científica treballa en el camp de la fotoreducció del CO₂, en els darrers anys diversos autors [95-97] han plantejat la necessitat d'assegurar que la font de carboni dels productes generats en el procés de fotocatalàlisi és, efectivament, el diòxid de carboni, i no àtoms de carboni adventici procedents dels dissolvents emprats en la síntesis o en el dipòsit del material sobre els substrats.

Per salvar aquest punt i assegurar-nos de l'origen de les productivitats obtingudes, s'han realitzat una sèrie de proves de blanc amb les mostres, purgant el reactor amb Ar humit (enlloc de CO₂) i mantenint la resta de paràmetres experimentals. Es van obtenir quantitats residuals de compostos de carboni (de l'ordre de $10^{-3} \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), en el límit de detecció del GC, atribuïbles a dipòsits residuals sobre la superfície del material com a conseqüència de l'exposició atmosfèrica. Aquest resultat estaria en consonància amb l'estudi de XPS, que ja ens mostrava la presència de petites quantitats de carboni adventici en la superfície. És més, al repetir l'experiment purgant de nou el reactor amb Ar, desapareix tota traça de compostos de carboni. En canvi, si s'obre el reactor, s'exposa el material a l'ambient i es repeteix l'experiment, es tornen a observar unes productivitats residuals, el que confirmaria l'origen atmosfèric d'aquests dipòsits de carboni, i no una contaminació intrínseca del material que pogués portar a una interpretació errònia de les productivitats.

Paral·lelament, s'han registrat els espectres de XPS del pic de C 1s abans i després de sotmetre el material a un bombardeig de ions Ar⁺ durant un minut per tal de netejar-ne la superfície. La desaparició quasi total del pic de carboni amb el bombardeig (Figura 4.10) confirma els resultats obtinguts amb les proves de blanc [89, 98].

Mitjançant les proves descrites, podem assegurar que els productes de carboni (siguin CO, hidrocarburs o alcohols) que s'obtinguin de la fotocatalisi tenen el seu origen en la reducció del CO₂, i que el carboni adventici no donarà lloc a una sobreestimació significativa de les productivitats.

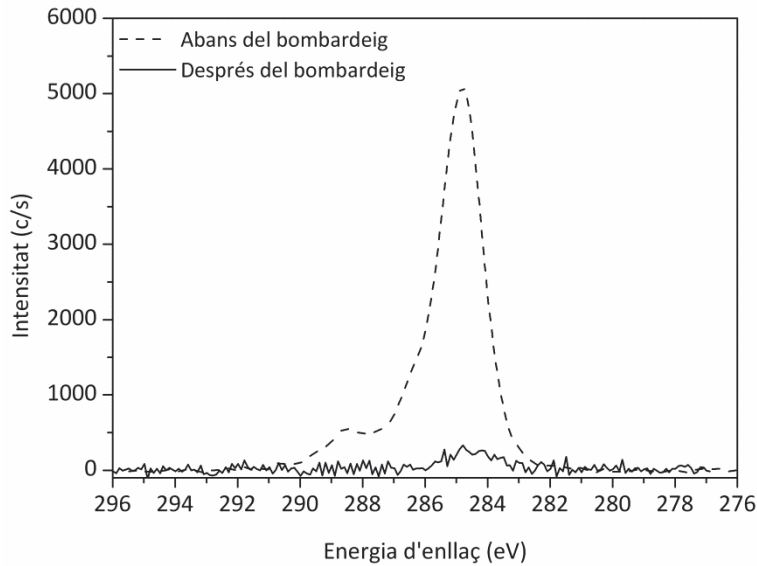


Figura 4.10 Espectre XPS del pic de C 1s abans i després del bombardeig amb ions Ar⁺.

Resultats de les mesures

De la fotoreducció de CO₂ amb nanopartícules de TiO₂ pur s'obté que el producte principal és el CH₄ (0.22 μmol/(h·g)), seguit del CO i l'H₂ (ambdós 0.16 μmol/(h·g)), i amb una productivitat residual de C₂H₆ (0.04 μmol/(h·g)).

Per tal de contextualitzar els resultats obtinguts, s'ha cercat en la literatura els resultats obtinguts per altres grups d'investigadors, centrant-nos en les productivitats del CH₄. Atesa la disparitat en el sistemes experimentals i catalitzadors emprats [29, 30] (tipus de reactor, morfologia/suport del catalitzador, condicions de pressió i temperatura, font de radiació, unitats de les productivitats, etc.), la comparativa objectiva de productivitats resulta extremadament complexa. Per intentar minimitzar aquest efecte, s'ha acotat la cerca a aquells articles que presenten més similituds al nostre sistema; a saber,

sistemes en què s'han emprat TiO_2 pur i H_2O com a fotocatalitzador i agent reductor respectivament, i en què un dels productes principals de la fotoreducció del CO_2 sigui el CH_4 .

La Taula 4.3 mostra un compendi de les productivitats del CH_4 en diferents treballs. En alguns casos en que es donen les evolucions de les productivitats amb el temps d'il·luminació, s'han normalitzat els valors a hores per tal de poder-los comparar amb les productivitats obtingudes en aquest treball. Com es pot veure, i tenint en compte les diferents condicions experimentals, les quantitats de CH_4 produïdes estan dins del rang de valors referida a la literatura. Fins on sabem, la literatura en què, a més, s'utilitzi un reactor bifàsic i radiació solar com a font de llum es molt escassa. D'altra banda, també cal esmentar que alguns autors reporten productivitats nul·les o quasi nul·les amb diòxid de titani pur, com a mínim amb temps d'irradiació relativament curts [99-101].

Taula 4.3 Recull bibliogràfic de productivitats de CH₄ obtingudes de la fotoreducció de CO₂ utilitzant TiO₂ pur com a catalitzador i H₂O com agent reductor en reactors bifàsics.

Característiques fotocatalitzador	Pretractament	Productivitats			Ref.	
		de CH ₄ ($\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$)	Font de llum	P (atm)		T (°C)
Immobilitzat sobre substrat de vidre	-	0.22	simulador solar amb 100 mW/cm ² en el pla de treball	1	33	Aquest treball
Sol precursor dipositat per immersió	Reducció en H ₂ a 220°C i 0.3 atm durant 2 hores	3.5	100 W làmpada alta pressió de Hg (UV)	0.89	80–85	[96]
Nanotubs sintetitzats per tractament hidrotermal	-	0.49	100 W làmpada de Hg (365 nm)	1	28	[56]
Immobilitzat sobre Vycor	Calcinat en O ₂ a 450°C durant 2 h	0.17	75 W làmpada alta pressió de Hg ($\lambda > 280$ nm)	(sense dades)	50	[102]
Pastilles cilíndriques de Degussa P25	Degassificat en dessecador de buit i purgat amb CO ₂	0.003	làmpada UVC	1	38	[103]
Degussa P25 immobilitzat sobre esferes de Pyrex	-	1.64	15 W x 4 làmpades de llum negra (espectre amb $\lambda_{\text{màx}} = 365$ nm)	1.1	43	[21]
Degussa P25	-	0.19	100 W làmpada de Hg (365 nm)	1	28	[104]
CristalACTIV™ G5 immobilitzat sobre microfibra de vidre	-	0.26	8 W làmpada de llum negra (espectre amb $\lambda_{\text{màx}} = 369$ nm)	1.97	50	[105]

4.3 Nanopartícules de TiO₂ modificat amb Mg, Ca, In i Pt

4.3.1 Síntesi del TiO₂ modificat

El mètode de síntesi utilitzat per obtenir les nanopartícules de TiO₂ modificat és essencialment el mateix que pel cas del TiO₂ pur, descrit prèviament a l'apartat 4.2.1. La quantitat desitjada d'additiu s'afegeix al gel obtingut a partir de l'hidròlisi de l'isopropòxid de titani quan el dispersem novament en aigua acidificada just abans de fer-li el tractament hidrotermal. La resta del procés roman inalterat. Totes les mostres es calcinen a 600°C.

Les especificacions dels productes utilitzats per realitzar les modificacions estan detallats a la Taula 4.4. Les quantitats afegides s'han calculat per obtenir entre un 0.2 i un 2.0 wt% dels diferents metalls (Mg, Ca, In o Pt) sobre el total de TiO₂. Les mostres modificades amb Mg, Ca i In són totalment blanques, com el TiO₂ pur, no apreciand-se cap coloració; en canvi les mostres modificades amb Pt presenten una tonalitat marronosa.

Taula 4.4 Especificacions dels productes utilitzats coma a additius.

Additiu	Compost	Puresa	Proveïdor	Número CAS
<i>Ca</i>	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	99%	Alfa Aesar	13477-34-4
<i>In</i>	InCl ₃ ·4H ₂ O	97%	Aldrich	22519-64-8
<i>Mg</i>	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	98.0-102.0%	Alfa Aesar	13446-18-9
<i>Pt</i>	PtCl ₄	99.9%	Alfa Aesar	13454-96-1

4.3.2 Caracterització òptica i estructural

La caracterització òptica i estructural de les nanopartícules modificades s'ha dut a terme anàlogament a la caracterització del diòxid de titani pur descrita a la secció 4.2.2.

Propietats òptiques

Mitjançant DRS en el rang de l'UV-visible, s'ha comprovat si els additius modifiquen l'espectre d'absorció del material. Com es pot veure a la Figura 4.11, en el cas del Mg, Ca i In els espectres són pràcticament iguals a l'espectre del TiO₂ pur (indicat amb una línia discontinua), encara que s'aprecia un petit desplaçament de la vora d'absorció òptica cap al blau (longituds d'ona més curtes). En canvi, el Pt sí que mostra diferències significatives. En primer lloc, es produeix un desplaçament en sentit contrari que pels altres additius, és a dir, cap al vermell (longituds d'ona més llargues). En segon lloc, es pot apreciar l'aparició d'un petit pic d'absorció al voltant dels 500 nm (≈ 2.5 eV), degut probablement a que el Pt pot generar un subnivell energètic dins de la banda prohibida del TiO₂ [106]. En darrer lloc, es pot veure com aquestes mostres sí presenten absorció en el rang del visible, fet d'altra banda esperat ja que les mostres modificades amb Pt són les úniques que presenten coloració. No

obstant, aquesta absorció òptica no té perquè traduir-se en una millor activitat fotocatalítica, sinó que pot perdre's en forma de calor.

A partir de la representació de la funció K-M, obtenim gràficament els valors de les amplades de les bandes prohibides per tots els materials. Com ja s'intuïa dels espectres d'absorció, les bandes prohibides del materials modificats amb Mg, Ca o In tenen un valor lleugerament més alt que pel material sense modificar, mentre que en el cas del Pt els valors són més baixos. Els valors de E_g obtinguts poden trobar-se a la Taula 4.6 (Secció 4.4).

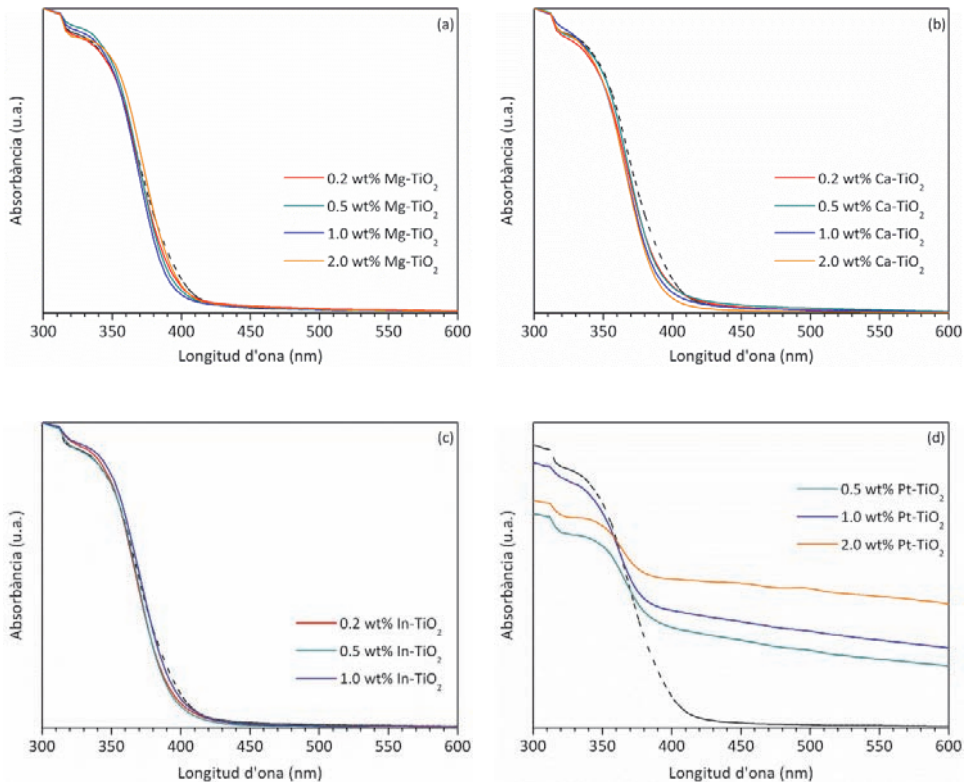


Figura 4.11 Espectres d'absorció UV-visible de les nanopartícules de TiO₂ modificades amb (a) Mg, (b) Ca, (c) In i (d) Pt. Com a referència, es mostra l'espectre del TiO₂ pur (línia discontinua).

Propietats estructurals

Per tal de verificar si els additius introduïts en el diòxid de titani han modificat d'alguna manera la seva estructura cristal·logràfica, s'han analitzat les mostres mitjançant XRD (Figura 4.12).

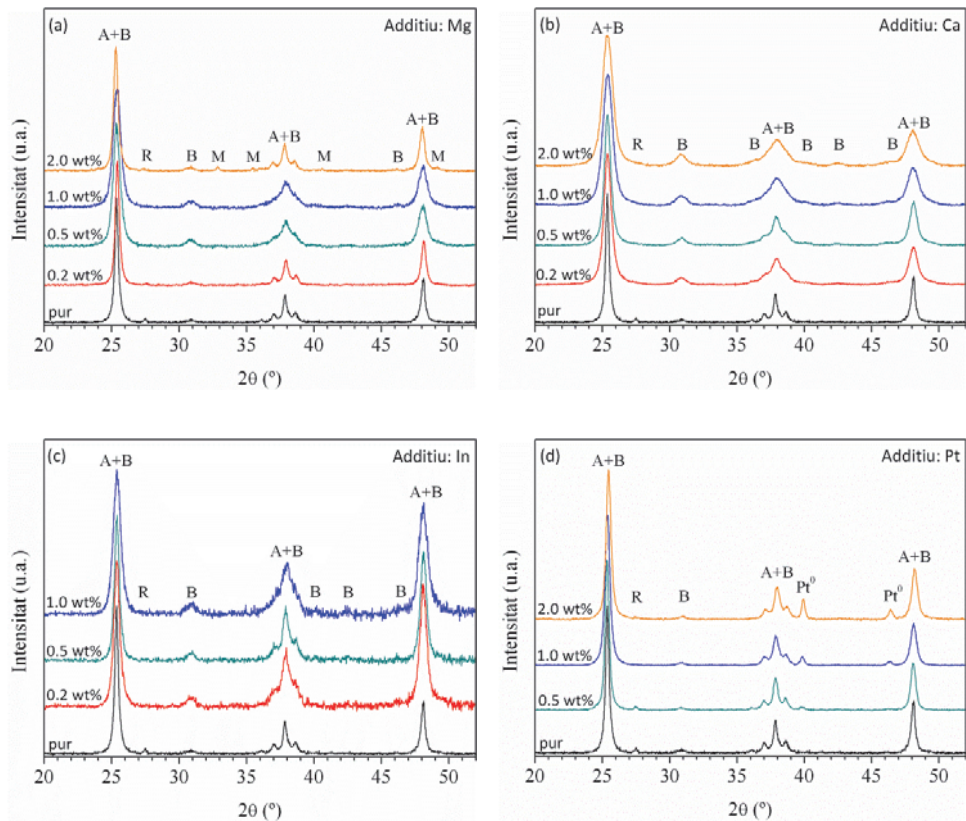


Figura 4.12 Espectres XRD de les mostres modificades amb (a) Mg, (b) Ca, (c) In i (d) Pt. (A: Anatasa; B: Brookita; R: Rútíl; M: MgTiO₃; Pt⁰: Platí metàl·lic)

Ja a simple vista es pot veure com, efectivament, els difractograms presenten alguns canvis, com ara un cert eixamplament i desplaçament dels pics així com una inhibició del creixement de la fase rútil, mantenint l'anatasa

com a fase dominant. Tenint sempre en compte que les quantitats introduïdes són molt petites i que entra aquí en joc el llindar de detecció de la tècnica analítica, es poden observar algunes diferències substancials pel que fa a la incorporació dels diferents additius estudiant els espectres cas per cas. Així doncs, per exemple, per la quantitat més gran d'additiu de Mg, s'observa l'aparició d'una nova fase tipus perovskita (MgTiO_3) que no correspon a cap dels polimorfs de diòxid de titani, mentre que la presència del Pt es detecta per a totes les concentracions.

Per aprofundir una mica en les diferències i/o similituds generades pels diferents additius, s'han calculat les abundàncies relatives de les fases del TiO_2 (anatasa, brookita i rútil), les mides dels seus dominis cristal·logràfics i els paràmetres de xarxa de l'anatasa⁸, de la mateixa manera que en el cas del TiO_2 pur. Amb els resultats obtinguts, els valors principals dels quals es mostren a la Taula 4.5, es poden diferenciar tres comportaments diferents segons si les mostres estan modificades amb (i) Mg, (ii) Ca o In, o (iii) Pt, i que passarem a discutir amb detall més endavant. No obstant, tots ells tenen en comú una disminució de les mides cristal·logràfiques de l'anatasa i el rútil, el que suggereix una inhibició del creixement de les partícules. Com a conseqüència, la formació del rútil es veu reduïda i, fins i tot, impedida, ja que aquesta fase és estable amb mides de dominis cristal·logràfics més grans que l'anatasa o la brookita [31]. Un altre aspecte en comú és que el paràmetre de xarxa a de l'anatasa no presenta variacions significatives i roman pràcticament igual en tots els casos (les variacions detectades es troben dins de l'error experimental), mentre que l'eix c de la cel·la unitària sí que es veu afectat en major o menor mesura, com veurem més endavant. En el cas dels alcalinoterris, tant la

⁸ Els detalls dels càlculs poden consultar-se al *Capítol 2 – Difracció de raigs X*.

inhibició del creixement de la mida de gra com la distorsió de la cel·la unitària venen reportats a la literatura [68, 107].

Taula 4.5 Abundàncies relatives i mides dels dominis cristal·logràfics pels diferents polimorfes presents en les mostres de TiO₂ modificat. S'inclou, a mode de referència, els valors obtinguts pel TiO₂ pur. (A: Anatasa; B: Brookita; R: Rútil)

Mostra	Abundància relativa de les fases (%)			Mida domini cristal·logràfic (nm)		
	A	B	R	A	B	R
<i>TiO₂ pur</i>	83.2	13.9	2.9	31±1	11±1	44±5
<i>0.2 wt% Mg</i>	88.5	10.9	0.6	24.1±0.2	13.0±0.8	35±4
<i>0.5 wt% Mg</i>	84.2	15.8	-	13.5±0.2	10.4±0.4	-
<i>1.0 wt% Mg</i>	83.5	16.5	-	13±1	9.6±0.4	-
<i>2.0 wt% Mg</i>	87.1	11.2	1.7	21.8±0.2	11.0±0.7	15±3
<i>0.2 wt% Ca</i>	80.1	19.9	-	13.7±0.4	9.7±0.2	-
<i>0.5 wt% Ca</i>	82.3	17.7	-	15.8±0.4	11.3±0.3	-
<i>1.0 wt% Ca</i>	80.3	19.7	-	10.2±0.1	8.8±0.2	-
<i>2.0 wt% Ca</i>	75.7	24.3	-	9.5±0.1	9.1±0.2	-
<i>0.2 wt% In</i>	71.3	28.7	-	18.0±0.6	9.8±0.6	-
<i>0.5 wt% In</i>	68.4	31.6	-	20.5±0.9	12±1	-
<i>1.0 wt% In</i>	66.2	33.8	-	14.1±0.5	8.6±0.7	-
<i>0.5 wt% Pt</i>	90.5	8.0	1.5	23±2	13±1	38±5
<i>1.0 wt% Pt</i>	92.5	7.5	-	20.2±0.8	11.9±0.5	-
<i>2.0 wt% Pt</i>	92.2	7.8	-	20.3±0.3	13±1	-

Centrant-nos en el cas del Mg, la seva incorporació inicial (concentració del 0.2 wt%) produeix un petit augment en l'abundància de la fase anatasa, així com una marcada disminució del paràmetre de xarxa *c*. En aquesta fase inicial, i a causa que el radi iònic del Mg²⁺ (0.720 Å) és similar al del Ti⁴⁺ (0.605 Å) [108], el magnesi podria incorporar-se a la xarxa del TiO₂ en posició substitucional del titani. Ara bé, la condició de neutralitat elèctrica requereix una contracció de l'entorn per compensar el desequilibri de càrrega, donant lloc als reajustaments de la xarxa observats. A mesura que s'augmenta la concentració de Mg, es produeix una relaxació progressiva de la xarxa (Figura 4.13), reflectida en un

augment gradual del valor de c i de l'abundància relativa de la fase brookita. Aquest canvi de tendència podria venir donat per un canvi en el mecanisme d'incorporació del Mg, que també podria introduir-se en posicions intersticials. En tot cas, s'ha de tenir present l'existència d'un polimorf del titanat de magnesi, el MgTi_2O_5 (JCPDS 35-0792), que pertany al sistema cristal·logràfic ortoròmbic, com la brookita. Podria ser que una incipient formació d'aquesta fase amb estructura de pseudobrookita fos responsable de l'augment detectat de l'abundància relativa de la brookita. En qualsevol cas, l'absència de pics de difracció associats al magnesi indica que aquest està altament dispersat en el diòxid de titani. Finalment, tal com ja hem esmentat, per la concentració més gran de Mg (2.0 wt%) apareixen uns nous pics amb valors de 2θ de 32.9° , 35.5° , 40.6° i 49.2° que corresponen a l'estructura cristal·logràfica del titanat de magnesi MgTiO_3 (JCPDS 6-0494). Juntament amb aquesta segregació de fase, es produeix una reaparició de la fase rútil, un estrenyiment de les FWHM dels pics, i una recuperació de les abundàncies relatives dels diferents polimorfs del TiO_2 a valors similars als de la mostra sense modificar.

Quant a les mostres modificades amb Ca o In, no s'observen pics de difracció relacionats amb aquests dos elements, ja sigui en forma metàl·lica, cas en què els pics principals haurien d'aparèixer per valors de 2θ iguals a 27.62° (JCPDS 23-0430) i 32.97° (JCPDS 5-0642) pel Ca i l'In, respectivament, o d'òxid (tant binari com mixt), per cap de les concentracions. De nou, aquesta manca de pics observables suggereixen una alta dispersió dels additius en la matriu de TiO_2 . De fet, les variacions en el paràmetre de xarxa c de l'anatasa, encara que no tant pronunciades com en el cas del Mg, posen en relleu una distorsió de l'estructura cristal·logràfica. El fet que la cel·la unitària pateixi una dilatació en l'eix c (contràriament al que succeïa amb el Mg) pot ser conseqüència de que

els radis iònics del Ca²⁺ (1.000 Å) i de l'In³⁺ (0.800 Å) [108] són més grans que el del Mg i, en introduir-se en posició substitucional del Ti⁴⁺, la compensació del desequilibri de càrrega no pot en aquests casos contrarestar l'efecte de les dimensions dels àtoms. D'altra banda, com en el cas del Mg, també existeixen titanats de Ca (CaTiO₃, JCPDS 22-0153) i In (In₂TiO₅, JCPDS 01-082-0326) amb estructures cristal·logràfiques de pseudobrookita que podrien explicar de la mateixa forma el clar increment de la fase brookita (fins a un 33.8% per la mostra 1.0 wt% In) en aquestes mostres. Malgrat que s'observa, com en el cas del Mg, una certa relaxació de la xarxa (Figura 4.13), el fet de que no arribem a veure una segregació dels titanats de calci o d'indi pot ser a causa de que, a mateix percentatge en pes d'additiu, el nombre d'àtoms introduït és molt menor ja que el pes atòmic d'aquest dos elements és superior al del magnesi.

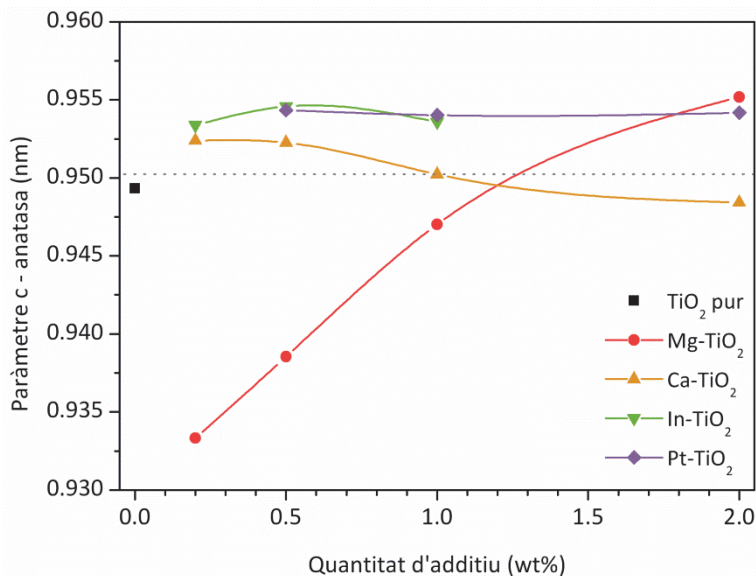


Figura 4.13 Evolució del paràmetre c de la cel·la unitària de l'anatasa per diferents materials. La línia de punts indica el valor teòric pel TiO₂ pur (JCPDS 84-1286).

Finalment, els espectres de XRD de les mostres modificades amb Pt mostren, per a totes les concentracions, els pics de difracció (111) i (200) corresponents al platí metàl·lic (JCPDS 4-0802) en les posicions 2θ de 39.77° i 46.24° , indicant la formació de clústers. Tanmateix, els efectes que s'observen sobre els polimorfs del TiO_2 suggereixen que, si bé els espectres de XRD mostren una evident segregació del Pt^0 , una petita part d'aquest Pt roman dispersa dins de l'estructura del TiO_2 , probablement en posició substitucional del Ti ja que el radi iònic del Pt^{4+} (0.625 \AA) és pràcticament igual al del Ti^{4+} [108]. A mode d'exemple d'aquests efectes observables, i marcant una tendència contrària que per la resta d'additius presentats fins ara, la fase promocionada en aquest cas és l'anatasa, arribant a un percentatge del 92.5%. Paral·lelament, l'eix c de la cel·la unitària de l'anatasa també pateix variacions (Figura 4.13), augmentant el seu valor inicialment i romanent estable a continuació. D'altra banda, s'ha aprofitat que els pics de difracció del platí són clars per extreure'n més informació. Mitjançant l'equació de Scherrer, s'han calculat les mides dels dominis cristal·logràfics per a les diferents concentracions, i s'han obtingut uns valors de 16 ± 2 , 23.2 ± 0.5 i 28.7 ± 0.4 nm per a les mostres modificades amb 0.5, 1.0 i 2.0 wt% Pt respectivament, el que indicaria que, a més quantitat d'additiu, es promou el creixement dels clústers de Pt, però no es produeixen més modificacions en la xarxa de TiO_2 . A més, tenint en compte la simetria cúbica de la cel·la unitària ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) i la Llei de Bragg, s'ha trobat que els paràmetres de xarxa del platí es mantenen gairebé constants ($0.391(7)$, $0.391(8)$ i $0.391(1)$ nm per 0.5, 1.0 i 2.0 wt% Pt respectivament) i amb un valor en concordança amb el valor teòric (0.39231 nm). Així doncs, semblaria que una petita part del platí indueix una distorsió en la matriu de TiO_2 mentre que

la major part se segrega mantenint intacta la seva pròpia estructura cristal·logràfica.

Per tal de confirmar o descartar la formació dels clústers de Pt, s'han pres imatges de TEM de camp fosc (Figura 4.14 (b)). Efectivament, aquestes imatges confirmen la segregació del Pt i la formació de clústers. Tanmateix, també s'observen partícules en què s'intueix la incorporació d'una part del Pt en el TiO₂.

A part del que s'acaba d'exposar en relació a la formació de clústers de Pt, les imatges de TEM de les nanopartícules modificades no mostren diferències substancials respecte de les nanopartícules de TiO₂ pur: les partícules segueixen estant aglomerades i se'n pot comprovar la cristal·linitat a partir de les imatges de HR-TEM. Per corroborar els valors de les mides de partícula calculats segons l'equació de Scherrer, s'han obtingut els histogrames de les distribucions de mides a partir de les fotomicrografies realitzades, trobant una bona concordança entre les dades obtingudes d'ambdues maneres. Cal esmentar que s'han observat dos tipus d'histogrames diferenciats i dels que se'n mostren uns exemples en la Figura 4.15: uns de més amples, semblants a l'obtingut pel diòxid de titani pur, i que es poden ajustar mitjançant dues gaussianes, i uns altres d'estrets. El primer tipus respon a aquelles mostres en què les mides de les fases anatasa i brookita són molt diferents, permetent la identificació de les dues distribucions per separat. En el segon cas, les mides d'ambdues fases són molt més semblants, impeding-nos la seva diferenciació. Com era d'esperar, l'ajust de la distribució ens dona un valor promig entre les mides de les dues fases.

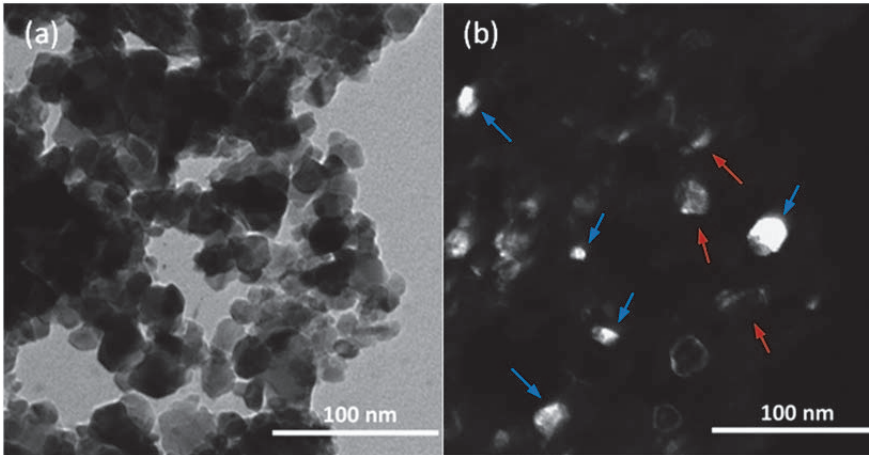


Figura 4.14 Imatge de TEM de (a) camp clar i (b) camp fosc de la mateixa zona de la mostra 1.0 wt% Pt-TiO₂. Alguns clústers de Pt estan senyalats amb fletxes blaves. Les fletxes vermelles indiquen partícules en què el Pt sembla estar incorporat en la xarxa de TiO₂.

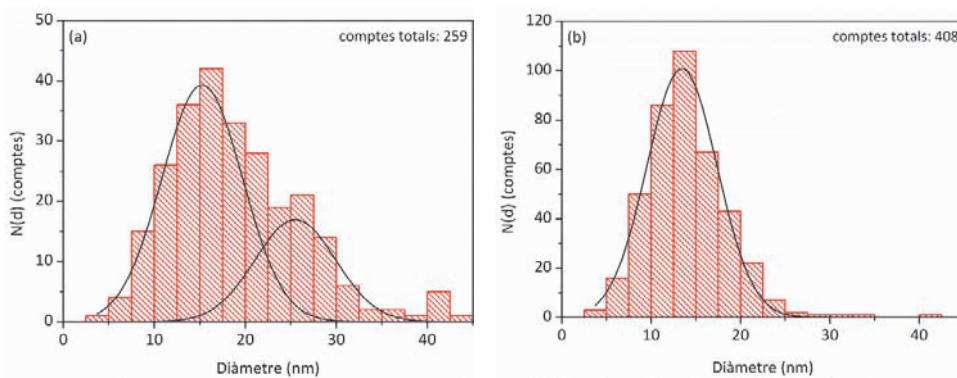


Figura 4.15 Distribucions $N(d)$ dels diàmetres (d) de les partícules per les mostres (a) 0.2 wt% Mg-TiO₂ i (b) 1.0 wt% In-TiO₂

Un dels efectes que produeixen els canvis en les mides de les partícules és la variació en la seva superfície específica [109, 110]. Per tal de verificar aquest efecte, s’han realitzat mesures de BET i s’ha comprovat que la superfície específica efectivament augmenta en disminuir les dimensions de les nanopartícules. Tenint en compte que les mides de la fase brookita no pateixen

grans modificacions i que la fase majoritària és l'anatasa, podem considerar que els canvis en els valors de superfície específica es deuen principalment a les variacions en les mides de la fase anatasa. De fet, tal com mostra la Figura 4.16, si representem les mides promig de les partícules d'anatasa en front de la superfície específica veiem que segueix un comportament decreixent: a menor mida de partícula, més gran és la superfície específica, i a l'inversa.

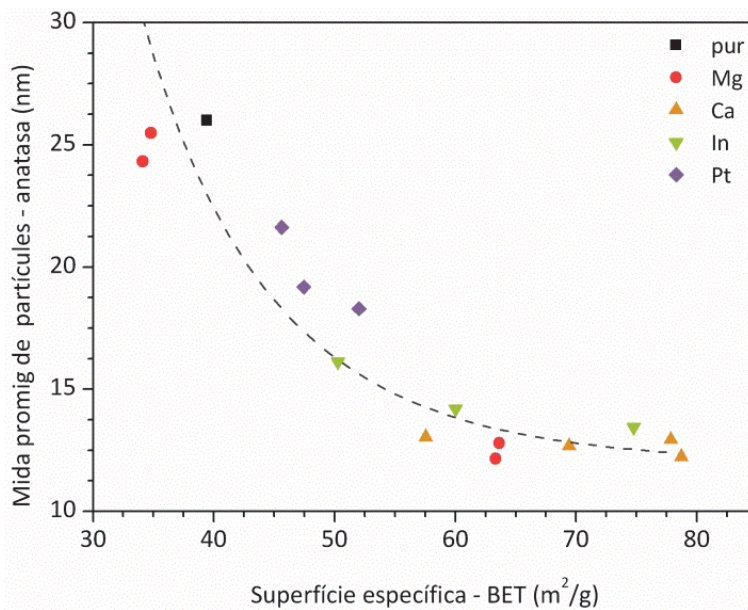


Figura 4.16 Mida promig de les partícules d'anatasa pels diferents materials (observades per TEM) versus les respectives superfícies específiques (BET). La línia de punts marca la tendència decreixent.

Per finalitzar la caracterització estructural de les mostres, s'ha estudiat la seva superfície a partir de les anàlisis de XPS. Els espectres generals mostren que la composició superficial, dins dels límits de resolució de la tècnica, correspon a allò que s'esperava. Tots els espectres tenen en comú la presència de Ti, O i C, i cadascuna de les mostres presenta també els pics característics dels additius afegits en cada cas. Aquest fet ens confirma la seva incorporació, i

és d'especial rellevància en aquells casos en què no se'n podia confirmar la presència a partir dels espectres de XRD. No s'observen pics provinents d'altres elements que puguin fer pensar en possibles contaminacions. A partir dels espectres d'alta resolució, i un cop realitzada la correcció de càrrega⁹, es poden estudiar amb més detall els senyals corresponents als diferents elements, a saber: Ti 2*p*, O 1*s*, Mg 1*s*, Ca 2*p*, In 3*d* i Pt 4*f*.

En primer lloc, ens centrarem en els pics corresponents als additius. Vist que, en les modificacions realitzades, s'han emprat quantitats molt baixes d'additiu, els espectres obtinguts tenen una relació soroll-senyal relativament elevada. En conseqüència, no es pot fer un ajust fi de les corbes que ens aportí informació detallada dels estats d'oxidació d'aquests elements. Particularment complicat és el cas del platí, en què la separació entre els dos pics que conformen el doblet, de 3.3 eV, coincideix amb les diferències en les energies d'enllaç (BE) entre els estats d'oxidació +4 i 0, de forma que les contribucions de Pt⁴⁺ 4*f*_{5/2} i Pt⁰ 4*f*_{7/2} se superposen. Malgrat tot, els espectres són prou clars per poder assegurar que els senyals registrats es corresponen als additius introduïts ja que tant pel singlet de Mg, com pels doblets de Ca, In i Pt, les posicions dels pics s'ajusten als valors de BE reportats en la literatura [89, 91].

D'altra banda, mitjançant el programari d'anàlisi dels espectres de XPS, també s'ha realitzat un estudi de les concentracions atòmiques d'aquests additius en superfície per comparar-les amb els valors nominal (valors teòrics) de concentració a tot el volum. Com es pot veure en la Figura 4.17, el valors de les concentracions de Mg en la superfície són gairebé el doble del valor esperat, suggerint una acumulació dels ions de magnesi en la superfície dels nanocristalls. Així mateix, les concentracions de Ca i In, tot i que més properes a

⁹ Veure Capítol 2 – Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X.

la proporció 1:1, també es mantenen per sobre de la línia que marca aquesta relació, indicant un comportament similar al cas del Mg. Aquest fenomen de segregació en les nanopartícules de TiO₂ ja havia estat observat per altres additius [111]. Finalment, els valors de les concentracions atòmiques superficials del Pt es queden lleugerament per sota dels valors teòrics, el que podria indicar una certa pèrdua de platí en el procés de síntesi o la difusió d'una part de l'additiu cap a l'interior del TiO₂.

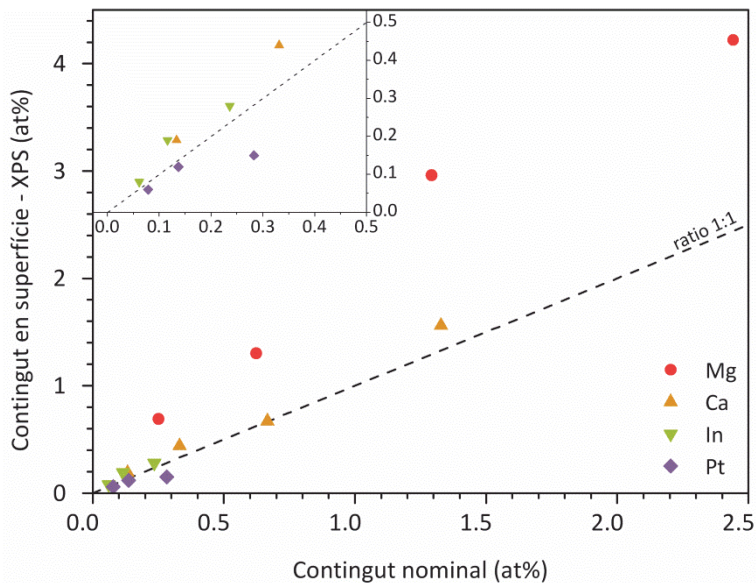


Figura 4.17 Concentracions atòmiques en superfície del additiu *versus* les concentracions nominals en el volum total. La línia de punts marca una relació de 1:1. El requadre mostra una ampliació de la zona compresa entre 0.0 i 0.5 at%.

Tot seguit analitzarem el senyal del Ti 2*p* de la mateixa manera que s'ha fet pel TiO₂ pur, ja que els espectres són molt similars i no sembla que hi hagi contribucions diferents a les anteriorment exposades. Així doncs, els espectres s'han ajustat amb dues contribucions principals assignades al doblet de Ti⁴⁺ 2*p*_{3/2} i 2*p*_{1/2}, i dues contribucions menors atribuïdes al doblet de Ti³⁺ 2*p*_{3/2} i 2*p*_{1/2}.

Els percentatges de Ti^{3+} calculats per les diferents mostres es mostren a la Taula 4.6. Com es pot veure, els valors màxims de Ti^{3+} s'obtenen per les quantitats d'additiu més baixes, disminuint progressivament a mesura que augmentem el wt% afegit, a excepció del Pt, que marca un mínim per l'1.0 wt% incrementant lleugerament pel 2.0 wt%.

En últim terme, passem a estudiar els pics de O 1s. Aquí observem dues casuístiques diferents: les mostres modificades amb Mg, Ca o In donen lloc a uns espectres similars a l'obtingut per la mostra de TiO_2 pur, mentre que en el cas de les mostres modificades amb Pt la forma del espectres varia notablement.

En el primer cas, el procediment seguit per a fer el tractament de l'espectre és el mateix que l'emprat pel TiO_2 pur. El senyal s'ha deconvolucionat tenint en compte les tres contribucions esmentades en l'apartat 4.2.2: un pic principal pels oxígens de la xarxa (O_L), un pic secundari assignat als grups hidroxils (O_{-OH}) i una darrera contribució residual atribuïda als oxígens que formen enllaços amb els carbonis provinents de la contaminació atmosfèrica. Seguint la mateixa tendència que pels Ti^{3+} , les abundàncies relatives de O_{-OH} presenten un màxim pels percentatges d'additiu més baixos, i posteriorment es van reduint amb l'increment del wt% d'additiu incorporat (veure Taula 4.6).

En el cas del Pt- TiO_2 , els espectres s'ajusten també amb tres contribucions, però la interpretació canvia a causa de la variació en la forma de l'espectre anteriorment esmentada i del que se'n mostra un exemple en la Figura 4.18. Es manté inalterada l'assignació dels pics situats aproximadament a 529.9 i 530.9 eV als O_L i O_{-OH} respectivament. No obstant, la tercera contribució, centrada a 532.4 eV, ja no pot ser assignada als enllaços C-O derivats de la contaminació de carboni deguda a l'exposició de la mostra a

l'atmosfera. Per una banda, la intensitat del pic és ara molt més elevada, passant a ser la segona contribució en importància per davant de la dels grups hidroxils. D'altra banda, ni els espectres generals ni els espectres d'alta resolució del pic C 1s d'aquestes mostres donen peu a pensar que la contaminació de carboni hagi augmentat dràsticament, sinó que es manté en el mateix rang que per les mostres de TiO₂ pur i modificat amb Mg, Ca i In. Tot plegat ens du a pensar que aquesta tercera contribució, en el cas de les mostres de Pt-TiO₂, correspon a un altre estat químic de l'oxigen. Tal com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, el Pt actua com a trampa d'electrons [64]. És plausible pensar que aquests electrons capturats són transferits a oxígens moleculars adsorbits en la superfície, donant lloc a superòxids (O_2^-) [112, 113]. Per tant, atribuïm la tercera contribució del pic O 1s de les mostres de Pt-TiO₂ als oxígens O_2^- , confirmant, al mateix temps, l'efectivitat del Pt en la separació de càrregues.

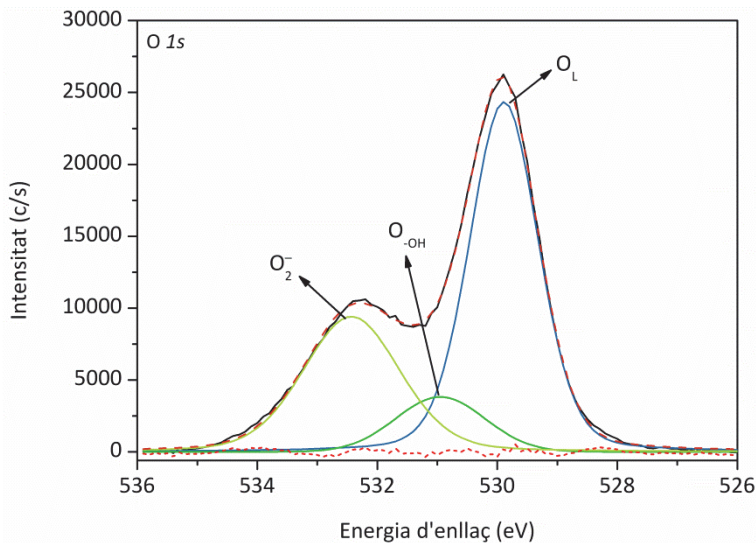


Figura 4.18 Pic O 1s i deconvolució de l'espectre de XPS de la mostra 2.0 wt% Pt-TiO₂.

4.3.3 Fotoreducció del CO₂

Per avaluar l'activitat fotocatalítica de les diferents mostres modificades s'ha procedit de la mateixa manera que en el cas del material sense modificar.

En aquest punt, però, caldria discutir l'origen de l'autoescalfament de les mostres induït per la font de llum. Tal com s'apunta en l'apartat de *Muntatges experimentals (Capítol 2)*, les mostres blanques (és a dir, TiO₂ pur i modificat amb Mg, Ca o In) s'estabilitzen a una temperatura de treball de 33°C. Probablement, aquest fenomen es dona ja que, donat un fotó amb energia suficient per excitar un electró, aquest electró emprarà només l'energia equivalent a E_g per promocionar-se des de la banda de valència a la banda de conducció, mentre que l'excedent d'energia s'allibera en forma de calor. En el cas de les mostres modificades amb Pt, la temperatura s'estabilitza a 37°C ja que, a més de l'efecte esmentat anteriorment, es produeix una absorció òptica en la zona del visible que es tradueix en aquest augment afegit de 4°C en la temperatura. Per tant, sembla que aquesta millora en l'absorció no es traduirà en una millora de la fotoactivitat sinó que es transforma en energia calòrica.

En qualsevol cas, aquestes temperatures de treball no són suficientment elevades com per afectar significativament al procés de catàlisi.

Resultats de les mesures

Com en el cas del TiO₂ pur, els productes principals obtinguts de la fotocatàlisi després de 3 hores d'il·luminació són el CH₄, el CO i l'H₂, amb petites quantitats de C₂H₆, tot i que en alguns casos també s'han observat traces d'altres subproductes, com ara el CH₃OH o el C₃H₈.

La Figura 4.19 mostra gràficament les productivitats obtingudes pels diferents materials emprats normalitzades per gram de catalitzador i temps d'il·luminació. Així mateix, els valors exactes d'aquestes productivitats estan compilats a la Taula 4.6.

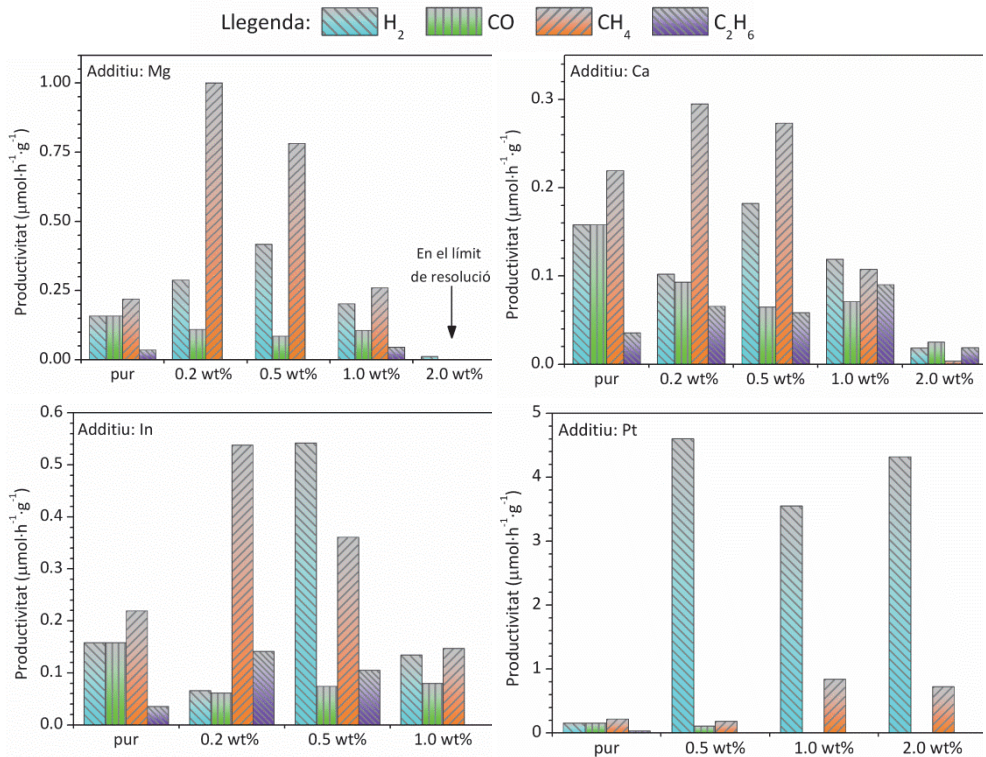


Figura 4.19 Productivitats obtingudes de la fotoreducció del CO₂ amb les nanopartícules modificades de TiO₂. En tots els casos es mostren les productivitats obtingudes amb el TiO₂ pur com a referència. Temps d'il·luminació: 3 hores.

El que a primera vista destaca més són les altes productivitats de les mostres de Pt-TiO₂, comparades tant amb el TiO₂ pur com amb el modificat amb la resta d'additiu, fet que confirma l'increment de la fotoactivitat induïda per l'ús del Pt com a cocatalitzador reportat a la literatura [61]. De fet, si ens fixem només en la productivitat total, de tots els altres materials únicament les

mostres modificades amb 0.2 i 0.5 wt% de Mg i In presenten valors superiors a la mostra sense modificar; la resta de materials presenten valors similars o, fins i tot, significativament menors pels casos de 2.0 wt% Mg i Ca, en què es pot considerar que el catalitzador està desactivat.

No obstant, si ens fixem en les productivitats de cadascun dels subproductes per separat, la visió canvia notablement.

Les mostres modificades amb Mg, Ca i In presenten unes selectivitats cap a productes procedents de la fotoreducció del CO₂ (sigui CO, hidrocarburs o alcohols) que varien entre el 50 i el 92% de la productivitat total. En particular, aquelles mostres amb les quantitats més baixes d'additiu mostren millores en la productivitat de CH₄ en comparació de la mostra de TiO₂ sense modificar, sobretot en el cas de les mostres 0.2 i 0.5 wt% Mg-TiO₂, on la productivitat arriba a multiplicar-se per 4.5 i 3.5, respectivament. Quant a les mostres amb Ca i In, encara que la millora en la generació de CH₄ no sigui tant significativa, obtenim un augment en la productivitat de C₂H₆ (exceptuant les mostres 1.0 wt% In-TiO₂ i 2.0 wt% Ca-TiO₂).

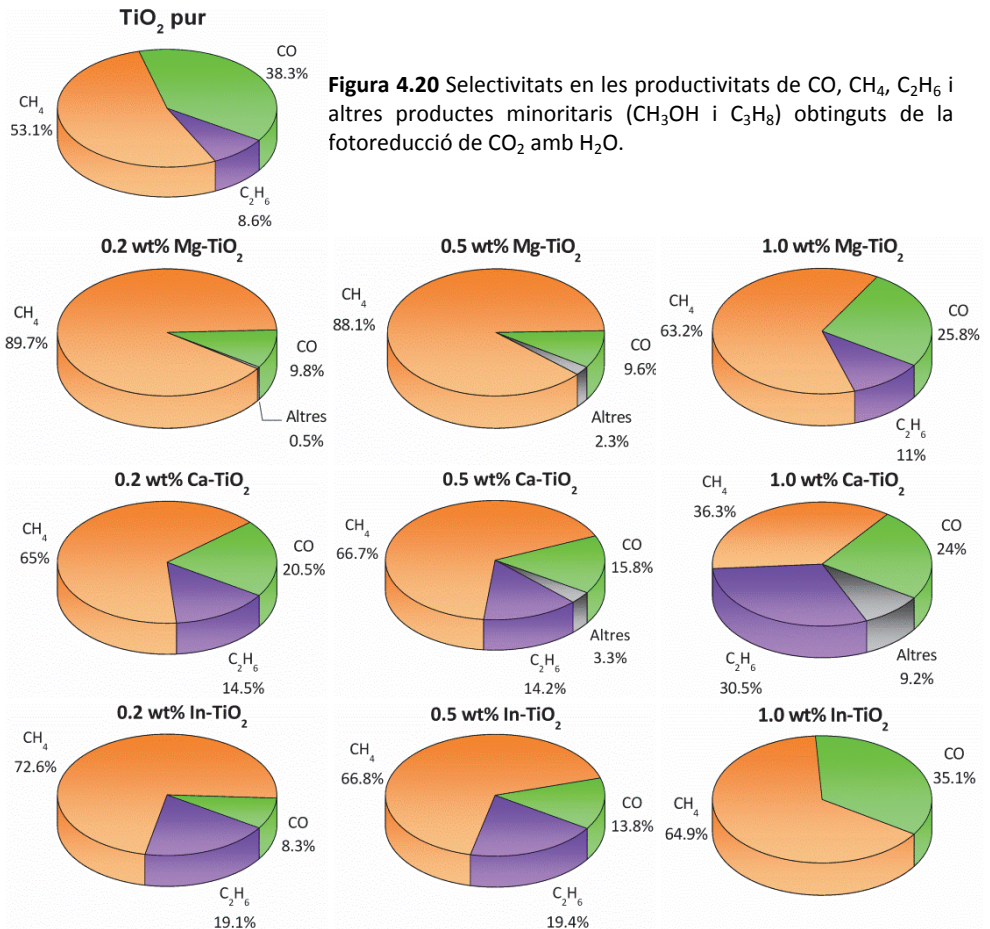
Per tal de fer més evidents aquestes diferències de rendiment en l'obtenció dels productes derivats exclusivament de la reducció fotocatalítica del CO₂ definim una selectivitat de compostos que continguin carboni (S_C) segons l'expressió següent:

$$S_C(\%) = \frac{p_i}{\sum_i p_i} \cdot 100 \quad (4.11)$$

on p_i és la productivitat, en $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, dels diferents productes analitzats, a saber, CO, CH₄, C₂H₆ i la resta de productes minoritaris esmentats a l'inici d'aquesta secció i englobats sota el terme "Altres".

Les selectivitats obtingudes amb la relació (4.11) es mostren en la Figura 4.20. Sota aquesta òptica, es veu com els catalitzadors en què s'han emprat el Mg, Ca i In com additius, en línies generals i comparant amb la mostra de TiO₂ pur, mostren les tendències següents:

- La selectivitat a CO perd pes en benefici dels hidrocarburs.
- El magnesi millora substancialment la selectivitat a CH₄.
- El calci i l'indi indueixen un creixement notable en la selectivitat a C₂H₆.



En contrast, quan s'empra platí com additiu del diòxid de titani s'observa un comportament totalment diferent. Efectivament, les mostres de Pt-TiO₂ mostren una clara selectivitat cap a la formació de H₂, acaparant entre el 80% i el 94% (segons la quantitat d'additiu) de la productivitat total. Dit d'una altra manera, el Pt és un excel·lent cocatalitzador per al trencament de la molècula d'aigua i la generació d'hidrogen (processos de fotooxidació i fotoreducció de l'aigua), però no és tant efectiu en la fotoreducció del diòxid de carboni. Certament, també es generen productes derivats de la reducció fotocatalítica del CO₂, com el CH₄, que en valors absoluts arriben a ser comparables als generats en el cas de les mostres de Mg-TiO₂. No obstant, l'alta selectivitat cap a la producció d'H₂ fa de la resta dels productes es puguin considerar com a secundaris.

4.4 Taula de resultats

La Taula 4.6 que aquí es presenta pretén ser un compendi dels resultats més importants obtinguts tant de la caracterització òptica i estructural dels materials emprats com de les mesures de la reducció fotocatalítica del CO₂.

Taula 4.6 Compendi de paràmetres, valors característics i productivitats dels materials catalítics emprats (TiO₂ pur i modificat) en la fotoreducció del CO₂.

Additiu	E _g (eV)	Abundància fase anatasa (%)	Paràmetres de xarxa anatasa (nm)		Mida cristall anatasa (nm)	Àrea específica BET (m ² /g)	Estats superficials (%)			Productivitats (μmol/(h·g))			
			a = b	c			Ti ³⁺	O-OH	O ₂ ⁻	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆
TiO ₂ pur	3.22	85.1	0.378(2)	0.949(3)	31±1	39.4 ± 0.2	3.3	18.9	-	0.16	0.16	0.22	0.04
0.2wt% Mg	3.25	88.5	0.377(8)	0.933(3)	24.1±0.2	34.8 ± 0.3	7.8	21.8	-	0.29	0.11	1.00	0.00
0.5wt% Mg	3.28	84.2	0.378(4)	0.938(5)	13.5±0.2	63.6 ± 0.2	4.9	20.4	-	0.42	0.09	0.78	0.00
1.0wt% Mg	3.29	83.5	0.378(2)	0.947(0)	13±1	63.3 ± 0.3	3.8	19.7	-	0.20	0.11	0.26	0.05
2.0wt% Mg	3.25	87.1	0.378(3)	0.955(2)	21.8±0.2	34.1 ± 0.2	2.8	18.6	-	0.01	0.00	0.00	0.00
0.2wt% Ca	3.28	80.1	0.378(3)	0.952(4)	13.7±0.4	69.4 ± 0.3	3.94	20.3	-	0.10	0.09	0.29	0.07
0.5wt% Ca	3.27	82.3	0.378(3)	0.952(3)	15.8±0.4	57.5 ± 0.2	3.85	19.9	-	0.18	0.06	0.27	0.06
1.0wt% Ca	3.30	80.3	0.378(4)	0.950(2)	10.2±0.1	78.7 ± 0.2	2.91	19.4	-	0.12	0.07	0.11	0.09
2.0wt% Ca	3.29	75.7	0.378(6)	0.948(4)	9.5±0.1	77.8 ± 0.3	1.96	18.8	-	0.02	0.02	0.00	0.02
0.2wt% In	3.28	71.3	0.378(3)	0.953(4)	18.0±0.6	60.0 ± 0.2	5.7	20.2	-	0.07	0.06	0.54	0.14
0.5wt% In	3.26	68.4	0.378(2)	0.954(6)	20.5±0.9	50.3 ± 0.2	4.4	19.9	-	0.54	0.07	0.36	0.11
1.0wt% In	3.25	66.2	0.378(3)	0.953(6)	14.1±0.5	74.8 ± 0.2	2.6	19.2	-	0.13	0.08	0.15	0.00
0.5wt% Pt	3.15	90.5	0.378(3)	0.954(3)	23±2	45.6 ± 0.2	15.1	2.6	44.1	4.60	0.11	0.18	0.00
1.0wt% Pt	3.21	92.5	0.378(2)	0.954(0)	20.2±0.8	52.0 ± 0.2	5.9	11.2	25.6	3.55	0.00	0.84	0.01
2.0wt% Pt	3.00	92.2	0.377(6)	0.954(2)	20.3±0.3	47.4 ± 0.2	8.2	10.7	31.5	4.32	0.00	0.73	0.00

4.5 Discussió

Un cop presentats els resultats obtinguts tant de la caracterització dels diversos materials com de les seves productivitats en la fotoreducció del CO₂ (Taula 4.6), passarem a discutir quines poden ser les possibles causes de les diferents fotoactivitats obtingudes.

Tal com s'ha comentat a la introducció del capítol, en aquest estudi es va optar per una quantitat fixada de catalitzador testejada en un reactor treballant en estàtic, a temperatura ambient i pressió atmosfèrica. Per tant, paràmetres macroscòpics com la massa, la temperatura, la pressió o el flux, que poden afectar a la reactivitat, estan en aquest cas fixats i no poden ser responsables de les variacions observades entre els diferents catalitzador analitzats. És a dir, els canvis observats en les productivitats vindran donats per les propietats intrínseques dels materials.

El següent aspecte en que hom fixa la seva atenció és en la proporció de cocatalitzador introduïda en el TiO₂. Tal com s'ha exposat en l'apartat anterior, les millors productivitats totals, quan s'empra magnesi, calci o indi, s'obté per les quantitats més baixes d'additiu, és a dir, pel 0.2 wt% i el 0.5 wt%.

En el cas del platí, les diferències en les productivitats no són massa grans sigui quina sigui la quantitat d'additiu afegida. Aquest comportament ens fa pensar que les productivitats totals no depenen directament del percentatge d'additiu afegit, sinó de com aquest additiu modifica el TiO_2 .

El pas següent és verificar si existeix alguna dependència entre els paràmetres principals (E_g , superfície específica, abundància relativa i mida del domini cristal·logràfic de l'anatasa) que caracteritzen l'estructura de les diferents mostres i les productivitats totals obtingudes. Com es pot veure a la Figura 4.21, si representem aquestes productivitats en front dels paràmetres esmentats obtenim una dispersió de punts que no semblen seguir cap tendència clara. Aquest fet seria indicatiu de que l'activitat fotocatalítica de les diferents mostres tampoc depèn de les variacions en aquests paràmetres estructurals induïdes per la introducció dels additius. No obstant, el que sí podem veure és la separació dels punts en dos grups: per una banda, trobem les mostres de TiO_2 pur i modificades amb Mg, Ca o In; de l'altra banda, i clarament separades de les anteriors, les mostres de Pt- TiO_2 .

Al llarg del capítol ja hem anat veient com les mostres de Pt- TiO_2 presentaven unes característiques i un comportament diferents respecte de la resta de mostres. En particular, hem vist com la incorporació del Pt promou la fase anatasa, com es produeix una segregació (com a mínim de part del material) en clústers de Pt^0 , o com presenta uns estats superficials relacionats amb l'oxigen inequívocament diferents. Paral·lelament, també hem observat com la selectivitat d'aquest material es decanta cap a la generació d'hidrogen, és a dir, és més eficient en el procés de fotoreducció de l'aigua que en el del diòxid de carboni. De fet, hom pot trobar certa correlació entre la producció de H_2 i l'abundància relativa d'estats superficials O_2^- : a més superòxids, més H_2 , i

viceversa (Taula 4.6). En qualsevol cas, atès que l'objectiu d'aquest treball no era la producció d'hidrogen, sinó l'obtenció de combustibles provinents del diòxid de carboni, no s'ha anat més enllà en l'estudi d'aquest material.

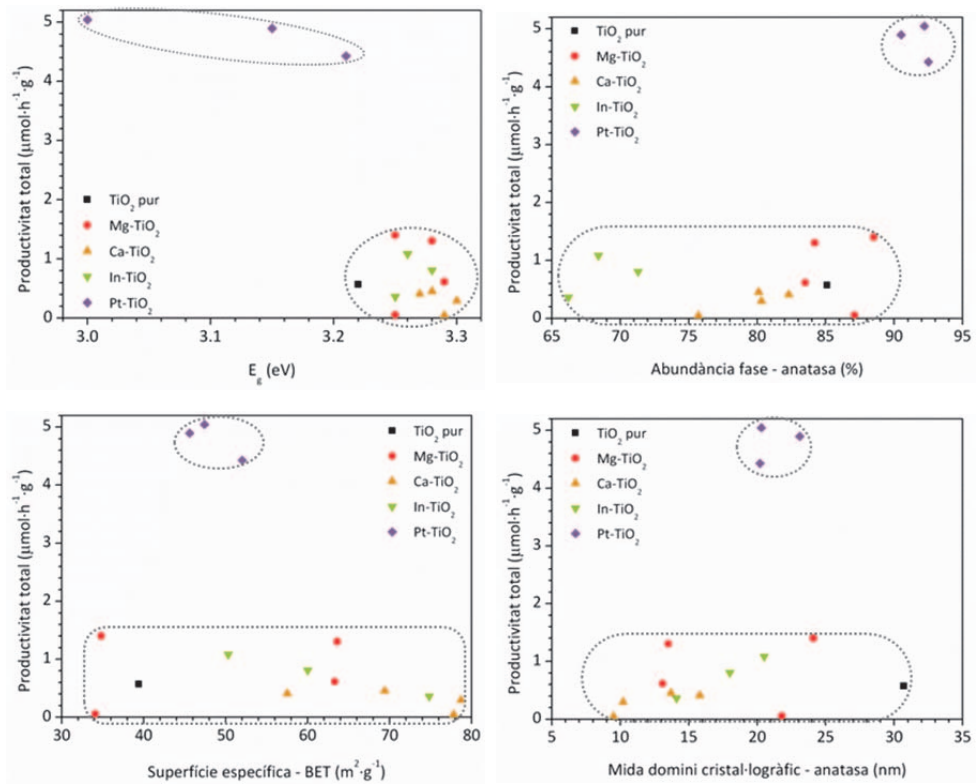


Figura 4.21 Representacions de les productivitats totals obtingudes de la fotoreducció de CO₂ amb els diferents materials *versus* alguns dels paràmetres estructurals.

Un cop discutits els resultats obtinguts per les mostres modificades amb Pt, passarem a estudiar les mostres de Mg-, Ca- i In-TiO₂.

Més enllà dels valors absoluts de les productivitats presentats en l'apartat anterior, és interessant estudiar què passa amb les productivitats

CAPÍTOL 4

ponderades¹⁰, és a dir, les productivitats obtingudes tenint en compte el nombre d'electrons involucrats en les reaccions de fotoreducció del CO₂ i de l'H₂O que donen lloc als diferents subproductes detectats i que són competitives entre elles. Des d'aquest punt de vista es poden avaluar els diferents materials posant l'accent en l'eficiència i la selectivitat que presenten en produir les diferents molècules.

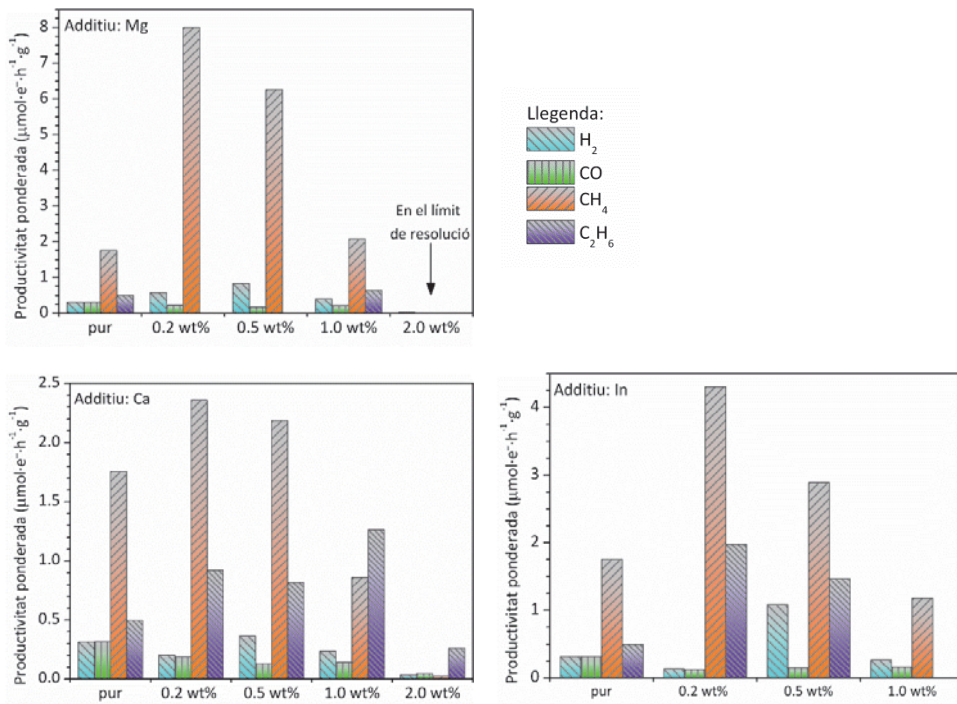


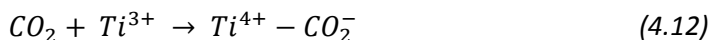
Figura 4.22 Productivitats ponderades obtingudes amb les nanopartícules modificades de TiO₂ tenint en compte el nombre d'electrons involucrats en les reaccions de fotoreducció. Es mostren les productivitats obtingudes amb el TiO₂ pur com a referència. (Temps d'il·luminació: 3 hores.)

¹⁰ Veure Capítol 2 – Estació de fotoreducció del CO₂, Equació (2.16)

Des d'aquesta òptica, i tal com es veu a la Figura 4.22, s'observa com, per tots els cocatalitzadors, es produeix una millora en les productivitats per les quantitats d'additiu més baixes (0.2 wt% i 0.5 wt%). És a dir, tenim millors materials fotocatalítics ja que són capaços d'aprofitar un nombre més gran de fotoelectrons per dur a terme les reaccions de fotoreducció.

Tal com es posava de manifest a la secció 4.3.3. d'aquest capítol, les nanopartícules de diòxid de titani pur i les modificades amb Mg, Ca o In mostren, contràriament al que passava amb les mostres modificades amb Pt, una selectivitat més alta cap a productes originats pel trencament de la molècula de CO₂ que no pas cap a H₂. Si ens fixem en la productivitat ponderada del productes derivats del CO₂ (P_{CO_2}), veiem que existeix una correlació entre l'esmentada productivitat i l'abundància d'estats superficials Ti³⁺ i O_{-OH} calculats a partir de les anàlisis de XPS (Figura 4.23). Tenint en compte que la catàlisi és un fenomen de superfície, és lògic que l'activitat fotocatalítica estigui estretament lligada a l'estructura química dels estats superficials del catalitzador. L'alta dependència de la productivitat amb el percentatge de Ti³⁺ i de O_{-OH} suggereix que els estats superficials intervenen en la transferència de e^- i h^+ en les reaccions d'oxidació i reducció.

Per una banda, els Ti³⁺ actuen com a trampes d'electrons, inhibint-ne la seva recombinació, facilitant el seu traspass a les molècules adsorbides en la superfície del catalitzador (Equació 4.12) i millorant així la productivitat [114, 115].



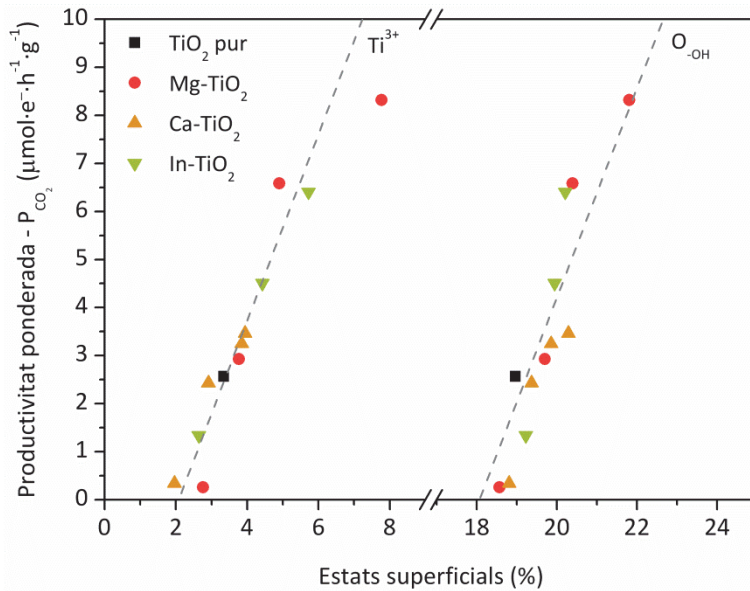


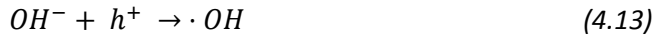
Figura 4.23 Productivitat ponderada del productes originats pel trencament de la molècula de CO_2 (P_{CO_2}) versus l'abundància d'estats superficials Ti^{3+} i $\text{O}_{-\text{OH}}$ calculats mitjançant XPS.

A més, alguns estudis de desorció tèrmica programada (TPD) realitzats utilitzant CO_2 com a molècula sonda indiquen que el CO_2 s'adsorbeix més fortament sobre els Ti^{3+} que sobre els Ti^{4+} [116], a causa segurament de les diferències en l'electronegativitat entre ambdós cations. És més, alguns autors apunten a que la transferència d'electrons entre l'anatasa estequiomètrica i el CO_2 és energèticament desfavorable, indicant que la formació dels anions CO_2^- [27, 96, 117], pas previ a la dissociació de la molècula, és possible només mitjançant els defectes superficials.

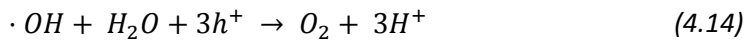
De l'altra banda, els $\text{O}_{-\text{OH}}$ també juguen un paper fonamental en l'activitat fotocatalítica.

En primer lloc, els grups hidroxils de la superfície actuen com a trampa del forats fotogenerats [118] de forma similar a com els Ti^{3+} ho fan amb els

electrons, formant radicals ·OH (equació 4.13) i contribuint d'aquesta manera a disminuir la recombinació de portadors.

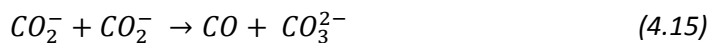


En segon lloc, també poden intervenir en el procés de fotooxidació de l'aigua [119] seguint la reacció (4.14), alliberant H⁺ que podran formar part d'altres reaccions.



Tal com ja s'ha exposat anteriorment, la fotooxidació de l'aigua és la reacció limitant tant en la generació de H₂ com en el procés de fotoreducció del CO₂. Per tant, és d'esperar que qualsevol factor que faciliti l'oxidació esmentada donarà lloc, al seu torn, a una millora en la fotoactivitat global.

Per últim, els radicals ·OH també poden intervenir en la transformació inicial del CO₂ combinant-se amb aquest per formar bicarbonats (4.14). Els bicarbonats, juntament amb els anions CO₂⁻ i els carbonats (4.15), es consideren intermediaris primaris en el procés de fotoreducció del CO₂ amb H₂O [96, 120]. En el cas que ens ocupa, però, hem vist com les mostres modificades amb Mg, Ca o In presenten una disminució de la producció de CO respecte del TiO₂ pur, suggerint que segurament el camí indicat per l'equació (4.15) no és tan favorable en aquests casos.



Si el nombre de radicals ·H disponibles, formats a partir de la captura d'un electró per part d'un catió hidrogen (4.16), és suficient, aquests intermediaris poden patir hidrogenacions consecutives donant lloc als diferents subproductes detectats en la reducció fotocatalítica del CO₂. No obstant, també

cal tenir en compte que els radicals $\cdot H$ poden recombinar entre ells per generar H_2 (4.17), procés competitiu amb la formació de CO i hidrocarburs.



En suma, els estats superficials, tant si es tracta de Ti^{3+} com de O_{OH} , beneficien mitjançant múltiples mecanismes la reducció fotocatalítica del CO_2 en presència de H_2O . Tot i que a la literatura els mecanismes proposats pel procés de fotoreducció de CO_2 són molt diversos i altament dependents de les condicions en què es realitza el procés [11, 21, 97, 102], en el cas que ens ocupa suggerim les rutes mostrades en la Figura 4.24 com algunes de les possibles vies.

A més de les millores induïdes per la modificació dels estats químics superficials, cal recordar també que la selecció del Mg, el Ca i l'In com a additius ve originada pel seu caràcter bàsic. En efecte, el CO_2 s'absorbeix sobre el MgO, el CaO i el In_2O_3 formant bicarbonats i/o carbonats [121, 122] i, per tant, facilitant al seu torn les reaccions de reducció de la molècula de diòxid de carboni. No obstant, la formació de bicarbonats i/o carbonats en excés pot dur a una desactivació del catalitzador, ja que si aquests intermediaris no arriben a ser transformats, romandran sobre la superfície del material (carbonatació) ocupant els estats superficials actius. Aquest fenomen explicaria perquè, en els nostres experiments de fotoreducció, l'activitat decau en augmentar el percentatge d'additiu introduït, fins a la desactivació del materials, tal com es pot veure pels casos del 2.0 wt% Mg- i Ca- TiO_2 . De fet, Uner *et al.* [96] reporten la reactivació del catalitzador mitjançant la introducció de H_2 en el reactor, provocant així la metanització del residu carbonatats i la neteja de la superfície del catalitzador.

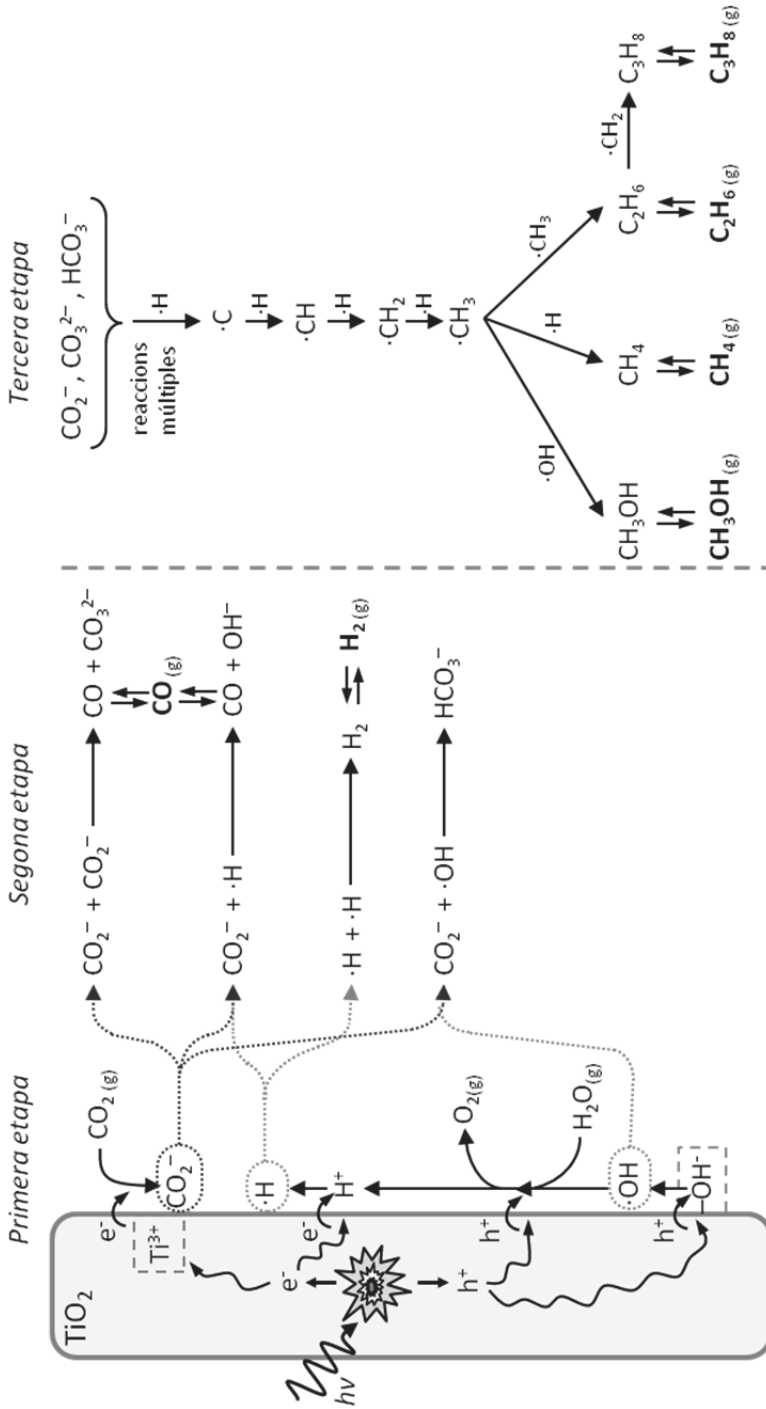


Figura 4.24 Representació esquemàtica d'alguns possibles camins per a la fotoreducció del CO₂. En una primera etapa té lloc la fotogeneració de parells $e^- - h^+$, la seva captura en els estats superficials, l'adsorció del CO₂ i l'oxidació de l'aigua. En una segona etapa, es produeixen H₂ i CO així com els carbonats. Finalment, els intermediaris primaris pateixen múltiples reaccions fins a la formació dels hidrocarburs i alcohols. Es ressalta en negreta els productes detectats per GC en aquest treball. (El subíndex (g) indica que la molècula està desorbida)

Paral·lelament, la basicitat del propi òxid pot afectar a les productivitats ja que, de la mateixa manera que una carbonatació de la superfície inactiva el catalitzador, un òxid metàl·lic excessivament bàsic podria enllaçar les molècules massa fortament, inhibint les desorcions i, per tant, bloquejant els estats superficials que donen lloc a les reaccions redox necessàries. D. W. Smith [67] suggereix una escala numèrica per classificar els òxids en funció d'un paràmetre α d'acidesa. Segons aquesta escala, els valors de α negatius indiquen òxids bàsics, mentre que un paràmetre α positiu indica òxids àcids. En aquesta escala, els valors de α corresponents al TiO_2 , MgO , CaO i In_2O_3 són 0.7, -4.5, -7.5 i -2.4, respectivament. Si representem les P_{CO_2} màximes obtingudes per cadascun d'aquests elements en funció del paràmetre α veiem com la productivitat augmenta amb la basicitat, fins a arribar a un màxim (cas del Mg-TiO_2) per després tornar a decaure (Figura 4.25). Aquest comportament indicaria que, de la mateixa manera que en catàlisi heterogènia hi ha un rang de temperatures òptim per dur a terme les reaccions, aquí tindriem un grau de basicitat òptim.

Fins ara s'ha discutit l'origen de les productivitats obtingudes en la fotoreducció de CO_2 , i de com aquestes estan relacionades amb les modificacions dels estats químics superficials induïdes per la incorporació dels diferents additius. Amb tot, tal i com es posava en relleu en la secció 4.3.3 així com en la Figura 4.22 d'aquesta mateixa secció, també s'ha vist com el Mg propicia la formació de CH_4 (fins a 4.5 vegades el valor obtingut pel TiO_2 pur) mentre que el Ca i l'In promouen la generació de C_2H_6 (fins a un factor 4 per la mostres 1.0 wt% In-TiO_2). En altres termes, les quantitats d'additiu afegits són baixes però suficients per alterar la selectivitat del procés i, per tant, també juguen un paper en la fotoreducció per sí mateixos més enllà dels canvis produïts en les propietats del TiO_2 .

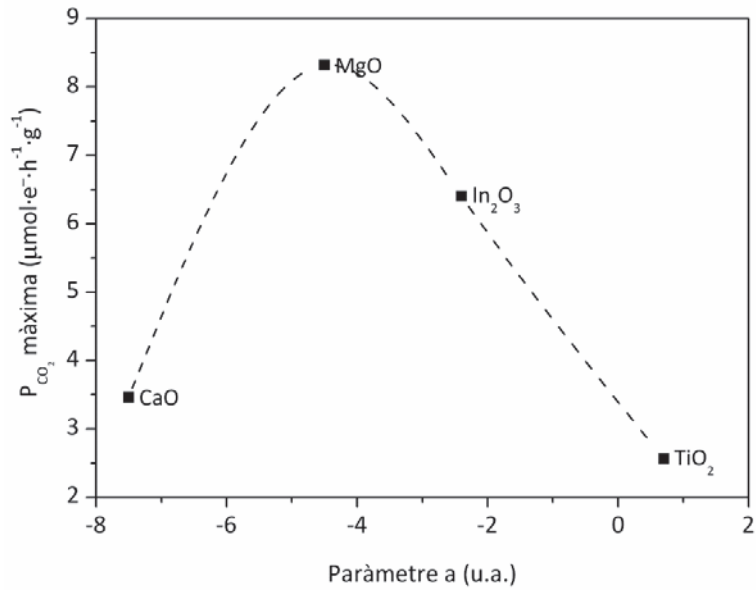


Figura 4.25 Dependència de les productivitats ponderades màximes obtingudes de la reducció del CO_2 per les mostres de TiO_2 pura i modificades amb Mg, Ca o In en funció del caràcter àcid o bàsic (paràmetre a) de l'òxid binari corresponent.

4.6 Conclusions

En aquest capítol hem explicat com s'han sintetitzat, caracteritzat i avaluat, com a catalitzadors en la fotoreducció del CO₂ amb aigua, les nanopartícules de TiO₂ pures i modificades amb diferents additius.

Com a additius, s'han utilitzat Pt, que és un referent en la generació d'hidrogen, i Mg, Ca i In, que tenen un caràcter bàsic.

La caracterització ens ha permès estudiar diferents paràmetres del material sintetitzat, com ara el valor de la banda prohibida, l'estructura cristal·logràfica, l'àrea específica o els estats superficials, i com aquests paràmetres varien amb la introducció dels additius.

Sobre el sistema experimental

L'activitat dels catalitzadors s'ha provat en un reactor bifàsic (sòlid-gas) treballant en estàtic i en condicions normals de pressió i temperatura, i s'ha emprat un simulador solar com a font de llum.

Aquest sistema experimental ha permès avaluar l'activitat fotocatalítica dels materials minimitzant els paràmetres que poden influir-hi. Unes

temperatures i pressions de treball més elevades permetrien millorar les productivitats, però encaririen els costos davant d'una possible aplicació industrial. Així mateix, la radiació lumínica emprada, tot i no ser la més eficient tenint en compte el valor de E_g del TiO₂, vol evidenciar la possibilitat d'utilitzar radiació solar, una font d'energia gratuïta i virtualment il·limitada, per a dur a terme la fotoreducció del CO₂.

D'altra banda, el sistema de dipòsit emprat, l'aerografia, és també poc costós i es pot automatitzar i escalar a nivells industrials fàcilment. Presenta l'inconvenient de que una part del material es perd durant el procés de dipòsit, però aquest aspecte també podria millorar-se implementant un sistema de recollida del material dispersat.

Sobre les mostres de Pt-TiO₂

S'ha vist com les mostres de Pt-TiO₂ mostren unes característiques diferents a la resta de mostres, en especial si ens fixem en els estats químics superficials ja que revelen la presència de superòxids no presents en les altres mostres.

Les mostres de Pt-TiO₂ promouen la formació d'hidrogen, multiplicant la seva productivitat en gairebé un factor 30 respecte de les partícules de TiO₂ pur. La productivitat d'hidrogen sembla estar relacionada amb l'abundància dels superòxids en superfície, i no sembla guardar cap relació amb altres paràmetres estructurals, com ara la superfície específica, l'abundància relativa de les fases cristal·logràfiques o l'energia de l'ampla de banda prohibida.

Malgrat que la producció de metà també augmenta, en vistes de l'alta selectivitat que mostra el Pt cap a la generació d'hidrogen, i tenint en compte

també el seu alt cost econòmic, se suggereix que probablement no sigui l'element més adequat per a aplicacions de fotosíntesi artificial.

Sobre les mostres de Mg-TiO₂, Ca-TiO₂ i In-TiO₂

Les mostres de Mg-TiO₂, Ca-TiO₂ i In-TiO₂, per a les quantitats d'additiu més baixes (0.2 i 0.5 wt%), presenten una millora, en més o menys mesura, de la fotoreducció del CO₂ respecte de les mostres de TiO₂ pur. No s'ha trobat cap correlació entre les productivitats i les abundàncies relatives de les fases cristal·logràfiques, les àrees específiques, els paràmetres de xarxa de la cel·la unitària o les amplades de les bandes prohibides.

En canvi, tenint en compte el nombre d'electrons implicats en les reaccions de reducció del CO₂, s'ha definit una *productivitat ponderada* i s'ha vist com aquestes productivitats totals sí semblen estar relacionades amb els estats superficials dels materials, en especial del Ti³⁺ i del O_{-OH}, les abundàncies dels quals varien amb la introducció dels additius. S'han discutit els mecanismes pels quals aquests estats químics superficials poden intervenir en les reaccions d'oxidació i reducció que tenen lloc en el procés de fotoreducció del CO₂ assistida per aigua, i perquè n'originen una millora.

Així mateix, també s'ha debatut sobre el caràcter bàsic dels òxids binaris formats pels additius (MgO, CaO i In₂O₃) i del possible paper que juguen en l'adsorció del CO₂ en la superfície del material facilitant les transferències multielectròniques necessàries. S'arriba a la conclusió de que existeix un grau de basicitat òptim, per sobre i per sota del qual els ritmes d'adsorció, transformació i desorció no són òptims.

Per acabar, s'ha vist com la introducció de Mg promou principalment la formació de metà, mentre que la de Ca o In també generen età en quantitats

superiors a les obtingudes amb les mostres de diòxid de titani pur. A més, per tots tres additius s'observa una disminució de la producció de monòxid de carboni. Aquest comportament selectiu dels additius hauria de ser estudiat amb més profunditat ja que la selectivitat en els subproductes obtinguts pot ser important en funció de l'ús posterior que se'n vulgui fer.

En vistes dels resultats obtinguts, el Mg es presenta com un bon additiu del TiO₂ per millorar la productivitat global obtinguda de la fotoreducció del CO₂, amb una alta selectivitat cap al metà, que pot ser injectat directament a les xarxes de distribució ja existents. El seu baix cost el podria fer atractiu per a aplicacions industrials. Ara bé, caldria estudiar millorar-ne la seva productivitat, segurament mitjançant canvis en l'estructura del catalitzador o emprant un reactor fluiditzat, opcions que en el present treball de recerca no s'han estudiat.

Referències

- [1] J. Hansen, M. Sato and R. Ruedy, *Perception of climate change*, Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 109 (2012) pp. E2415-E2423. doi: 10.1073/pnas.1205276109.
- [2] United Nations High Commissioner for Refugees (UNHCR), *Climate change*. <http://www.unhcr.org/pages/49e4a5096.html>, accedit el 26/10/2015
- [3] B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave and L. A. Meyer (Eds.), *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press for IPCC (United Nations), Cambridge, United Kingdom and New York, USA (2007). ISBN: 978-0-521-88011-4.
- [4] United Nations, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on climate Change*. http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php, accedit el 26/10/2015
- [5] *The Global Status of CCS: 2013*, Global CCS Institute, Melbourne, Australia (2013). ISBN: 978-0-9871863-2-4.
- [6] M. Mikkelsen, M. Jorgensen and F. C. Krebs, *The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide*, Energy & Environmental Science, vol. 3 (2010) pp. 43-81. doi: 10.1039/b912904a.
- [7] L. F. Vega, *New industrial sustainable uses of CO₂*, SE de Carbueros Metàlics (2012). ISBN: 9788469553916.
- [8] T. Faunce, et al., *Artificial photosynthesis as a frontier technology for energy sustainability*, Energy & Environmental Science, vol. 6 (2013) pp. 1074-1076. doi: 10.1039/c3ee40534f.
- [9] T. A. Faunce, *Future Perspectives on Solar Fuels en Molecular Solar Fuels*, The Royal Society of Chemistry (2012), pp. 506-528. ISBN: 978-1-84973-034-1.
- [10] S. Styring, *Artificial photosynthesis for solar fuels*, Faraday Discussions, vol. 155 (2012) pp. 357-376. doi: 10.1039/c1fd00113b.
- [11] A. D. Handoko, K. Li and J. Tang, *Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system*, Current Opinion in Chemical Engineering, vol. 2 (2013) pp. 200-206. doi: 10.1016/j.coche.2012.12.003.
- [12] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Photoelectrocatalytic reduction of carbon-dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders*, Nature, vol. 277 (1979) pp. 637-638. doi: 10.1038/277637a0.
- [13] M. Aresta and A. Dibenedetto, *Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges*, Dalton Transactions, vol. (2007) pp. 2975-2992. doi: 10.1039/B700658F.
- [14] G. Centi, E. A. Quadrelli and S. Perathoner, *Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries*, Energy & Environmental Science, vol. 6 (2013) pp. 1711-1731. doi: 10.1039/c3ee00056g.
- [15] N. S. Spinner, J. A. Vega and W. E. Mustain, *Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂*, Catalysis Science & Technology, vol. 2 (2012) pp. 19-28. doi: 10.1039/c1cy00314c.

- [16] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong and J. Zhang, *A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels*, Chemical Society Reviews, vol. 43 (2014) pp. 631-675. doi: 10.1039/c3cs60323g.
- [17] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal and J. Perez-Ramirez, *Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes*, Energy & Environmental Science, vol. 6 (2013) pp. 3112-3135. doi: 10.1039/c3ee41272e.
- [18] M. Hernández-Alonso, R. Portela and J. Coronado, *Turning Sunlight into Fuels: Photocatalysis for Energy en Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, Springer London (2013), pp. 67-84. ISBN: 978-1-4471-5060-2.
- [19] Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov and P. P. Edwards, *Turning carbon dioxide into fuel*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 368 (2010) pp. 3343-3364. doi: 10.1098/rsta.2010.0119.
- [20] B.-J. Liu, T. Torimoto and H. Yoneyama, *Photocatalytic reduction of CO₂ using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 113 (1998) pp. 93-97. doi: 10.1016/S1010-6030(97)00318-3.
- [21] C.-C. Lo, C.-H. Hung, C.-S. Yuan and J.-F. Wu, *Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor*, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91 (2007) pp. 1765-1774. doi: 10.1016/j.solmat.2007.06.003.
- [22] K. Sayama and H. Arakawa, *Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst*, The Journal of Physical Chemistry, vol. 97 (1993) pp. 531-533. doi: 10.1021/j100105a001.
- [23] X. Chen and S. S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications*, Chemical Reviews, vol. 107 (2007) pp. 2891-2959. doi: 10.1021/cr0500535.
- [24] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, vol. 48 (2003) pp. 53-229. doi: 10.1016/s0167-5729(02)00100-0.
- [25] K. Koci, L. Obalova and Z. Lacny, *Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts*, Chemical Papers, vol. 62 (2008) pp. 1-9. doi: 10.2478/s11696-007-0072-x.
- [26] M. Pelaez, et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 125 (2012) pp. 331-349. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [27] V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki and H. H. Schobert, *Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook*, Energy & Environmental Science, vol. 2 (2009) pp. 745-758. doi: 10.1039/b822176f.
- [28] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports, vol. 63 (2008) pp. 515-582. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [29] M. Tahir and N. S. Amin, *Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels*, Energy Conversion and Management, vol. 76 (2013) pp. 194-214. doi: 10.1016/j.enconman.2013.07.046.
- [30] G. Liu, N. Høivik, K. Wang and H. Jakobsen, *Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels*, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 105 (2012) pp. 53-68. doi: 10.1016/j.solmat.2012.05.037.

- [31] H. Zhang and J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104 (2000) pp. 3481-3487. doi: 10.1021/jp000499j.
- [32] A. Fujishima and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, *Nature*, vol. 238 (1972) pp. 37-38. doi: 10.1038/238037a0.
- [33] K. Tanaka, M. F. V. Capule and T. Hisanaga, *Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action*, *Chemical Physics Letters*, vol. 187 (1991) pp. 73-76. doi: 10.1016/0009-2614(91)90486-5.
- [34] O.-O. Prieto-Mahaney, N. Murakami, R. Abe and B. Ohtani, *Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Powders*, *Chemistry Letters*, vol. 38 (2009) pp. 238-239.
- [35] T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi and K. Hirao, *Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity*, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109 (2005) pp. 4947-4952. doi: 10.1021/jp044771r.
- [36] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenž and H. J. Scheel, *Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118 (1996) pp. 6716-6723. doi: 10.1021/ja954172l.
- [37] A. Sclafani and J. M. Herrmann, *Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions*, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100 (1996) pp. 13655-13661. doi: 10.1021/jp9533584.
- [38] L. Lucarelli, V. Nadochenko and J. Kiwi, *Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Orange II*, *Langmuir*, vol. 16 (1999) pp. 1102-1108. doi: 10.1021/la990272j.
- [39] E. Pulido Melián, et al., *Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO₂ synthesized by sol-gel method*, *Applied Catalysis A: General*, vol. 411-412 (2012) pp. 153-159. doi: 10.1016/j.apcata.2011.10.033.
- [40] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107 (2003) pp. 4545-4549. doi: 10.1021/jp0273934.
- [41] G. Li and K. A. Gray, *The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials*, *Chemical Physics*, vol. 339 (2007) pp. 173-187. doi: 10.1016/j.chemphys.2007.05.023.
- [42] A. Zachariah, et al., *Synergistic Effect in Photocatalysis As Observed for Mixed-Phase Nanocrystalline Titania Processed via Sol-Gel Solvent Mixing and Calcination*, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112 (2008) pp. 11345-11356. doi: 10.1021/jp712174y.
- [43] Y. V. Kolen'ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles and C. Colbeau-Justin, *Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method*, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 54 (2004) pp. 51-58. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.006.
- [44] J. Xie, X. Lü, J. Liu and H. Shu, *Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications*, *Pure Appl. Chem.*, vol. 81 (2009) pp. 2407-2415. doi: 10.1351/PAC-CON-08-11-12.
- [45] J.-G. Li, T. Ishigaki and X. Sun, *Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties*, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111 (2007) pp. 4969-4976. doi: 10.1021/jp0673258.

- [46] H. Zhao, L. Liu, J. M. Andino and Y. Li, *Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 1 (2013) pp. 8209-8216. doi: 10.1039/c3ta11226h.
- [47] Y. Wang, et al., *TiO₂ (B) nanosheets mediate phase selective synthesis of TiO₂ nanostructured photocatalyst*, Applied Surface Science, vol. 292 (2014) pp. 937-943. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.12.082.
- [48] T.-V. Nguyen, J. C. S. Wu and C.-H. Chiou, *Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight*, Catalysis Communications, vol. 9 (2008) pp. 2073-2076. doi: 10.1016/j.catcom.2008.04.004.
- [49] O. Ozcan, F. Yukruk, E. U. Akkaya and D. Uner, *Dye sensitized artificial photosynthesis in the gas phase over thin and thick TiO₂ films under UV and visible light irradiation*, Applied Catalysis B-Environmental, vol. 71 (2007) pp. 291-297. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.09.015.
- [50] M. Hamadian, A. Reisi-Vanani and A. Majedi, *Preparation and characterization of S-doped TiO₂ nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity*, Materials Chemistry and Physics, vol. 116 (2009) pp. 376-382. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.03.039.
- [51] S. In, et al., *Effective visible light-activated B-Doped and B,N-Codoped TiO₂ photocatalysts*, Journal of the American Chemical Society, vol. 129 (2007) pp. 13790-13791. doi: 10.1021/ja0749237.
- [52] J. Tang, J. R. Durrant and D. R. Klug, *Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO₂. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry*, Journal of the American Chemical Society, vol. 130 (2008) pp. 13885-13891. doi: 10.1021/ja8034637.
- [53] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii and M. Honda, *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: Effects of the structure of the active sites and the addition of Pt*, Journal of Physical Chemistry B, vol. 101 (1997) pp. 2632-2636. doi: 10.1021/jp962696h.
- [54] Y. Shioya, K. Ikeue, M. Ogawa and M. Anpo, *Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique photocatalytic activity for the reduction of CO₂ with H₂O*, Applied Catalysis A: General, vol. 254 (2003) pp. 251-259. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00487-3.
- [55] K. L. Schulte, P. A. DeSario and K. A. Gray, *Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO₂ nanotubes under UV and visible light*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 97 (2010) pp. 354-360. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.04.017.
- [56] B. Vijayan, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh and K. Gray, *Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114 (2010) pp. 12994-13002. doi: 10.1021/jp104345h.
- [57] S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta and T. Mizuno, *Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 115 (1998) pp. 223-226. doi: 10.1016/S1010-6030(98)00274-3.
- [58] Y. Kohno, et al., *Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 126 (1999) pp. 117-123. doi: 10.1016/S1010-6030(99)00113-6.

- [59] M. Tahir and N. S. Amin, *Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO₂ nanocomposites*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 142–143 (2013) pp. 512–522. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.054.
- [60] J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier (2012). ISBN: 9780444533630.
- [61] X. Chen, S. Shen, L. Guo and S. S. Mao, *Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation*, Chemical Reviews, vol. 110 (2010) pp. 6503–6570. doi: 10.1021/cr1001645.
- [62] X. Feng, et al., *Synthesis and deposition of ultrafine Pt nanoparticles within high aspect ratio TiO₂ nanotube arrays: application to the photocatalytic reduction of carbon dioxide*, Journal of Materials Chemistry, vol. 21 (2011) pp. 13429–13433. doi: 10.1039/C1JM12717A.
- [63] O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa and C. A. Grimes, *High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels*, Nano Letters, vol. 9 (2009) pp. 731–737. doi: 10.1021/nl803258p.
- [64] A. Yamakata, T.-a. Ishibashi and H. Onishi, *Water- and Oxygen-Induced Decay Kinetics of Photogenerated Electrons in TiO₂ and Pt/TiO₂: A Time-Resolved Infrared Absorption Study*, The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105 (2001) pp. 7258–7262. doi: 10.1021/jp010802w.
- [65] Y. Sun, et al., *Carbon-doped In₂O₃ films for photoelectrochemical hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33 (2008) pp. 5967–5974. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.100.
- [66] Y.-C. Chiou, U. Kumar and J. C. S. Wu, *Photocatalytic splitting of water on NiO/InTaO₄ catalysts prepared by an innovative sol–gel method*, Applied Catalysis A: General, vol. 357 (2009) pp. 73–78. doi: 10.1016/j.apcata.2009.01.016.
- [67] D. W. Smith, *Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press (1990). ISBN: 9780521337380.
- [68] Y. Li, S. Peng, F. Jiang, G. Lu and S. Li, *Effect of doping TiO₂ with alkaline-earth metal ions on its photocatalytic activity*, J. Serb. Chem. Soc., vol. 72 (2007) pp. 393–402.
- [69] R. Solarzka, et al., *Nanoscale calcium bismuth mixed oxide with enhanced photocatalytic performance under visible light*, Applied Catalysis a-General, vol. 382 (2010) pp. 190–196. doi: 10.1016/j.apcata.2010.04.043.
- [70] N. Venkatachalam, M. Palanichamy and V. Murugesan, *Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol*, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, vol. 273 (2007) pp. 177–185. doi: 10.1016/j.molcata.2007.03.077.
- [71] S. Wang, S. Yan, X. Ma and J. Gong, *Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides*, Energy and Environmental Science, vol. 4 (2011) pp. 3805–3819.
- [72] X. Yang, L. Zhao and Y. Xiao, *Effect of NaNO₃ on MgO–CaCO₃ absorbent for CO₂ capture at warm temperature*, Energy and Fuels, vol. 27 (2013) pp. 7645–7653.
- [73] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu and W. Qian, *Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38 (2013) pp. 9718–9731. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.097.
- [74] H. Y. Kim, H. M. Lee and J.-N. Park, *Bifunctional Mechanism of CO₂ Methanation on Pd–MgO/SiO₂ Catalyst: Independent Roles of MgO and Pd on CO₂ Methanation*, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114 (2010) pp. 7128–7131. doi: 10.1021/jp100938v.

- [75] C. Fàbrega, *Síntesi i caracterització d'òxid de titani nanoestructurat per aplicacions energètiques*, Ph.D Thesis, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Spain, (2011).
- [76] A. M. Ruiz, et al., *Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 103 (2004) pp. 312-317. doi: 10.1016/j.snb.2004.04.061.
- [77] R. López and R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 61 (2012) pp. 1-7. doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [78] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. J. Freeman, *Electronic and optical properties of anatase TiO₂*, *Physical Review B*, vol. 61 (2000) pp. 7459-7465. doi: 10.1103/PhysRevB.61.7459.
- [79] G. Guisbiers, O. Van Overschelde and M. Wautelet, *Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures*, *Applied Physics Letters*, vol. 92 (2008) p. 103121. doi: 10.1063/1.2897297.
- [80] D. Reyes-Coronado, et al., *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*, *Nanotechnology*, vol. 19 (2008) p. 145605.
- [81] N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, *Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?*, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99 (1995) pp. 16646-16654. doi: 10.1021/j100045a026.
- [82] H. C. Choi, Y. M. Jung and S. B. Kim, *Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles*, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 37 (2005) pp. 33-38. doi: 10.1016/j.vibspec.2004.05.006.
- [83] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen and C. Li, *UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk*, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110 (2005) pp. 927-935. doi: 10.1021/jp0552473.
- [84] F. D. Hardcastle, *Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts*, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, vol. 65 (2011) pp. 43-48.
- [85] M. N. Iliev, V. G. Hadjiev and A. P. Litvinchuk, *Raman and infrared spectra of brookite (TiO₂): Experiment and theory*, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 64 (2013) pp. 148-152. doi: 10.1016/j.vibspec.2012.08.003.
- [86] A. Golubović, et al., *Raman study of the variation in anatase structure of TiO₂ nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 49 (2009) pp. 311-319. doi: 10.1007/s10971-008-1872-3.
- [87] M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović and Z. V. Popović, *Temperature dependence of the lowest frequency Eg Raman mode in laser-synthesized anatase TiO₂ nanopowder*, *Applied Physics A*, vol. 86 (2007) pp. 365-371. doi: 10.1007/s00339-006-3775-x.
- [88] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen, *Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33 (2000) p. 912.
- [89] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992). ISBN: 9780962702624.
- [90] K. Suriye, B. Jongsomjit, C. Satayaprasert and P. Praserttham, *Surface defect (Ti³⁺) controlling in the first step on the anatase TiO₂ nanocrystal by using sol-gel technique*, *Applied Surface Science*, vol. 255 (2008) pp. 2759-2766. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.08.051.

- [91] B. V. Crist, *XPS Handbook: Elements & Native Oxides*, XPS International (2007).
- [92] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*, *Applied Surface Science*, vol. 257 (2010) pp. 887-898. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [93] E. McCafferty and J. P. Wightman, *Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method*, *Surface and Interface Analysis*, vol. 26 (1998) pp. 549-564. doi: 10.1002/(sici)1096-9918(199807)26:8<549::aid-sia396>3.0.co;2-q.
- [94] J. G. Yu, X. J. Zhao and Q. N. Zhao, *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*, *Thin Solid Films*, vol. 379 (2000) pp. 7-14. doi: 10.1016/s0040-6090(00)01542-x.
- [95] C.-C. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden, J. C. S. Wu and G. Mul, *Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO₂-Based Catalysts: Fact or Fiction?*, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132 (2010) pp. 8398-8406. doi: 10.1021/ja101318k.
- [96] D. Uner and M. M. Oymak, *On the mechanism of photocatalytic CO₂ reduction with water in the gas phase*, *Catalysis Today*, vol. 181 (2012) pp. 82-88. doi: 10.1016/j.cattod.2011.06.019.
- [97] Y. Izumi, *Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond*, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257 (2013) pp. 171-186. doi: 10.1016/j.ccr.2012.04.018.
- [98] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno and E. Tondello, *TiO₂ thin films by chemical vapor deposition: an XPS characterization*, *Surface Science Spectra*, vol. 14 (2007) pp. 27-33. doi: 10.1116/11.20070902.
- [99] K. Kočí, et al., *Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂*, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89 (2009) pp. 494-502. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.01.010.
- [100] T.-V. Nguyen and J. C. S. Wu, *Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier*, *Applied Catalysis A: General*, vol. 335 (2008) pp. 112-120. doi: 10.1016/j.apcata.2007.11.022.
- [101] Q.-H. Zhang, W.-D. Han, Y.-J. Hong and J.-G. Yu, *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst*, *Catalysis Today*, vol. 148 (2009) pp. 335-340. doi: 10.1016/j.cattod.2009.07.081.
- [102] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi and S. Ehara, *Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium-oxide catalysts*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 396 (1995) pp. 21-26. doi: 10.1016/0022-0728(95)04141-a.
- [103] S. S. Tan, L. Zou and E. Hu, *Photosynthesis of hydrogen and methane as key components for clean energy system*, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 8 (2007) p. 89.
- [104] N. M. Dimitrijevic, et al., *Role of water and carbonates in photocatalytic transformation of CO₂ to CH₄ on titania*, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133 (2011) pp. 3964-3971. doi: 10.1021/ja108791u.
- [105] L. Collado, et al., *Enhancement of hydrocarbon production via artificial photosynthesis due to synergetic effect of Ag supported on TiO₂ and ZnO semiconductors*, *Chemical Engineering Journal*, vol. 224 (2013) pp. 128-135. doi: 10.1016/j.cej.2012.12.053.
- [106] T. Sasaki, N. Koshizaki, J.-W. Yoon and K. M. Beck, *Preparation of Pt/TiO₂ nanocomposite thin films by pulsed laser deposition and their photoelectrochemical*

- behaviors*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 145 (2001) pp. 11-16. doi: 10.1016/S1010-6030(01)00558-5.
- [107] N. I. Al-Salim, et al., *Characterisation and activity of sol-gel-prepared TiO photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives*, Journal of Materials Chemistry, vol. 10 (2000) pp. 2358-2363. doi: 10.1039/b004384m.
- [108] R. D. Shannon, *Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica Section A, vol. 32 (1976) pp. 751-767. doi: 10.1107/s0567739476001551.
- [109] C. B. Almquist and P. Biswas, *Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity*, Journal of Catalysis, vol. 212 (2002) pp. 145-156. doi: 10.1006/jcat.2002.3783.
- [110] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, *Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates*, The Journal of Physical Chemistry, vol. 91 (1987) pp. 4305-4310. doi: 10.1021/j100300a021.
- [111] A. M. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet and J. R. Morante, *Insights into the Structural and Chemical Modifications of Nb Additive on TiO₂ Nanoparticles*, Chemistry of Materials, vol. 16 (2004) pp. 862-871. doi: 10.1021/cm0351238.
- [112] J. A. Rodríguez and M. F. García (Eds.), *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, United States (2007). ISBN: 9780471724056.
- [113] R. W. Joyner and M. W. Roberts, *A study of the adsorption of oxygen on silver at high pressure by electron spectroscopy*, Chemical Physics Letters, vol. 60 (1979) pp. 459-462. doi: 10.1016/0009-2614(79)80612-0.
- [114] M. Anpo and M. Takeuchi, *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*, Journal of Catalysis, vol. 216 (2003) pp. 505-516. doi: 10.1016/s0021-9517(02)00104-5.
- [115] K. Suriye, P. Prasertdam and B. Jongsomjit, *Control of Ti³⁺ surface defect on TiO₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation and its application in photocatalysis*, Applied Surface Science, vol. 253 (2007) pp. 3849-3855. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.08.007.
- [116] L.-B. Xiong, J.-L. Li, B. Yang and Y. Yu, *Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application*, Journal of Nanomaterials, vol. (2012) doi: 10.1155/2012/831524.
- [117] V. P. Indrakanti, H. H. Schobert and J. D. Kubicki, *Quantum Mechanical Modeling of CO₂ Interactions with Irradiated Stoichiometric and Oxygen-Deficient Anatase TiO₂ Surfaces: Implications for the Photocatalytic Reduction of CO₂*, Energy & Fuels, vol. 23 (2009) pp. 5247-5256. doi: 10.1021/ef9003957.
- [118] T. L. Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante and P. Salvador, *Semiconductor Photooxidation of Pollutants Dissolved in Water: A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer. I. Photoelectrochemical Experiments with Polycrystalline Anatase Electrodes under Current Doubling and Absence of Recombination*, The Journal of Physical Chemistry B, vol. 108 (2004) pp. 15172-15181. doi: 10.1021/jp049447a.
- [119] S. S. Tan, L. Zou and E. Hu, *Kinetic modelling for photosynthesis of hydrogen and methane through catalytic reduction of carbon dioxide with water vapour*, Catalysis Today, vol. 131 (2008) pp. 125-129. doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.011.

- [120] L. Liu, H. Zhao, J. M. Andino and Y. Li, *Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry*, ACS Catalysis, vol. 2 (2012) pp. 1817-1828. doi: 10.1021/cs300273q.
- [121] Y. Fukuda and K. Tanabe, *Infrared Study of Carbon Dioxide Adsorbed on Magnesium and Calcium Oxides*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 46 (1973) pp. 1616-1619. doi: 10.1246/bcsj.46.1616.
- [122] J. Ye, C. Liu and Q. Ge, *DFT Study of CO₂ Adsorption and Hydrogenation on the In₂O₃ Surface*, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116 (2012) pp. 7817-7825. doi: 10.1021/jp3004773.

Capítol 5

Conclusions i perspectives futures

En aquest capítol final recopilarem els resultats principals derivats del treball realitzat en aquesta tesi, així com les conclusions més importants a les que s'ha arribat. Per acabar, suggerirem possibles línies de treball que permetin seguir aprofundint en el coneixement de les aplicacions mediambientals i energètiques aquí estudiades.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)

5.1. Conclusions generals

Segons havíem indicat al Capítol 1, aquesta tesi està centrada en l'estudi dels efectes que té la il·luminació sobre els òxids metàl·lics semiconductors i, en particular, de dues aplicacions fotocatalítiques: la fotoactivació de sensors químics de gasos i la fotoreducció del CO₂. L'objectiu final era determinar la viabilitat de substituir la temperatura necessària per a l'activació dels processos catalítics implicats per llum (ja sigui en la detecció de gasos com en la reducció del CO₂).

Un cop analitzats els resultats obtinguts dels experiments realitzats en aquest estudi podem concloure que, en línies generals, es factible substituir l'activació tèrmica per la fotoactivació.

Tot seguit detallarem els principals resultats i conclusions als que hem arribat.

5.1.1 Sobre els sensors de gasos

Per a l'aplicació dels sensors de gasos fotoactivats s'han emprat tres òxids metàl·lics semiconductors diferents: WO_3 i In_2O_3 amb estructura mesoporosa (KIT-6) i nanofils de SnO_2 . Se n'han estudiat la fotoconductivitat i la seva persistència (PPC), així com la resposta a gasos oxidants (NO_2) i reductors (CO), conclouent:

- La fotoconductivitat és conseqüència no només de la generació de parells electró-forat per la incidència dels fotons en el semiconductor sinó també de la desorció directa del oxígens adsorbits en la superfície i de la fotoreducció del material. Ambdós fenòmens injecten electrons addicionals a la banda de conducció del semiconductor, incrementant-ne la conductivitat.
- Dels tres mecanismes esmentats en el punt anterior, la fotoreducció de l'òxid metàl·lic és la responsable la fotoconductivitat persistent. Tant la recombinació de parells com la readsorció d'oxígens a la superfície es produeixen espontàniament, a temperatura ambient, quan apaguem el llum, donant lloc a una recuperació parcial de la resistència. En canvi, la ocupació de les vacants fotogenerades per àtoms d'oxigen requereix d'una activació tèrmica, i s'ha trobat que la temperatura mínima requerida està al voltant dels 200°C .
- La detecció de gasos oxidants (NO_2) es veu afavorida tant per la desorció directa dels oxígens de la superfície com per la presència de vacants d'oxigen. En conseqüència, el funcionament dels sensors fotoactivats a temperatura ambient és millor que el dels sensors activats tèrmicament.

- La potència de la llum (i.e., el flux de fotons) influeix en els paràmetres principals que caracteritzen un sensor (resposta, estabilitat, temps característics, límit i rang de detecció, etc.). Per exemple, el temps de recuperació disminueix a mesura que augmenta la irradiància, mentre que la resposta presenta un màxim.
- La humitat millora el comportament dels sensors incrementant-ne la seva resposta i disminuint-ne el llindar de detecció. Per contra, un augment no massa gran en la temperatura (50°C) empitjora notablement el funcionament dels sensors fotoactivats.
- Provats en les mateixes condicions, els sensors basats en els semiconductors d'estructura mesoporosa presenten unes respostes substancialment més grans (entre un i dos ordres de magnitud) i un llindar de detecció més baix (per sota de 1 ppm) que en el cas dels sensors basats en els nanofils. Per contra, els nanofils són molt més estables en el temps i no es degraden tant ràpidament com els mesoporosos.
- En el cas dels gasos reductors (CO), la fotoactivació empitjora la resposta dels sensors en comparació amb la detecció sota activació tèrmica.

5.1.2 Sobre la fotoreducció de CO₂

Pel que fa a l'estudi de la fotosíntesi artificial, com a catalitzador s'han utilitzat nanopartícules de TiO₂, tant pures com modificades amb diferents additius (Mg, Ca, In i Pt). Les productivitats de cadascun d'aquests materials s'han provat en un reactor bifàsic (sòlid-gas) amb un simulador solar com a font de llum, conclouent:

- El sistema experimental emprat és simple i fàcilment escalable a nivells industrials. Tot i que les eficiències obtingudes ara per ara són molt baixes, s'ha posat de manifest que es pot assolir la fotoreducció de CO_2 treballant a pressió atmosfèrica i a temperatura ambient utilitzant la radiació solar com a font d'energia.

- No s'ha trobat cap relació entre les productivitats obtingudes i les abundàncies relatives de les fases cristal·logràfiques, les àrees específiques, els paràmetres de xarxa de la cel·la unitària o les amplades de les bandes prohibides dels diferents catalitzadors emprats.

- Per contra, sí que s'ha trobat una relació entre les productivitats i els estats superficials dels catalitzadors.

- Les mostres de Pt-TiO₂, tot i produir també hidrocarburs, han mostrat tenir una alta selectivitat cap a la generació de H₂, produint unes 30 vegades més hidrogen que les mostres de TiO₂ pur. S'ha relacionat aquesta selectivitat amb la presència de superòxids a la superfície del catalitzador. En vistes dels resultats obtinguts, i tenint en compte també el seu alt cost econòmic, se suggereix que el Pt probablement no és l'additiu més adequat per a la fotoreducció de CO₂.

- Les mostres de Mg-TiO₂, Ca-TiO₂ i In-TiO₂ amb menor quantitat d'additiu (0.2 i 0.5 wt%) presenten una millora de la fotoreducció del CO₂ respecte de les mostres de TiO₂ pur.

- També s'ha trobat una relació entre la productivitat total ponderada (en què es té en compte el nombre d'electrons involucrats en les reaccions de reducció del CO₂) i la presència de Ti³⁺ i de O_{-OH}, l'abundància dels quals varia amb la introducció dels additius. S'han discutit els mecanismes pels

quals aquests estats superficials poden influir en el procés de fotoreducció del CO_2 assistida per aigua, i perquè n'originen una millora.

- Finalment, s'ha suggerit que els òxids binaris formats pels additius (MgO , CaO i In_2O_3) juguen un paper en l'adsorció del CO_2 a la superfície del catalitzador en funció de la seva basicitat, i que poden influir en la selectivitat dels subproductes obtinguts.

5.2. Perspectives futures

Per finalitzar aquesta dissertació, exposem en aquest apartat algunes idees i suggeriments de possibles línies de treball cara a millorar les aplicacions de la fotocatàlisi heterogènia estudiades en aquesta tesi.

Més enllà de l'interès acadèmic que pugui tenir la temàtica abordada, aquí volem centrar-nos en l'aplicació final; és a dir, la viabilitat de la implementació a la vida quotidiana tant dels sensors de gasos fotoactivats com de la fotosíntesi artificial.

5.2.1 Sobre els sensors de gasos

En primer lloc, un dels principals punts que s'hauria d'estudiar és la idoneïtat dels òxids que actuen com a receptors.

Hem vist com els materials que tenen una estructura mesoporosa (WO_3 i In_2O_3) presenten una resposta molt més gran que els nanofilis (SnO_2) i un límit de detecció més baix, fet que a priori els faria més atractius per emprar-los com

a receptors. No obstant, es degraden ràpidament i deixen de funcionar. Aquest és un gran inconvenient perquè el detector no tindria cap fiabilitat.

Malauradament, desconeixem si les diferències observades entre uns materials i els altres es deuen a l'estructura que tenen o a les propietats intrínseques de cadascun dels òxids. Seria interessant estudiar aquest punt per optimitzar el funcionament dels sensors, ja que els mètodes de síntesi i dipòsit dels materials mesoestructurats són més senzills i més fàcilment escalables que no pas els sistemes de creixement dels nanofils.

En segon lloc, s'ha comprovat que el flux de fotons regeix les velocitats de reacció i els ritmes d'adsorció i desorció de les espècies gasoses sobre la superfície dels òxids metàl·lics. De fet, hem vist com l'adsorció del NO_2 augmenta amb la irradiància fins a un valor màxim, per després tornar a decaure. Aquí una possible línia de recerca podria centrar-se en aquest fenomen: podríem controlar la selectivitat d'un sensor variant la potència de la llum? Diferents gasos oxidants presentarien valors màxims d'adsorció per altres valors d'irradiància? Si fos així, es podria fabricar un dispositiu que pogués detectar múltiples gasos simplement canviant la potència de la llum que il·lumina el receptor.

Finalment, en vistes dels resultats obtinguts en el cas dels gasos reductors, s'hauria de valorar la possibilitat d'utilitzar un dispositiu que, alternant il·luminació amb calefacció, permetés detectar tant gasos oxidants com gasos reductors.

5.2.2 Sobre la fotoreducció de CO₂

El principal inconvenient que planteja la fotoreducció del CO₂ tal com l'hem abordat en aquesta tesi és la baixa productivitat. Com ja s'ha comentat amb anterioritat, en altres estudis se sotmet el reactor a condicions més extremes (sobrepessions, altes temperatures o radiació amb làmpades UV d'alta potència) per obtenir millors eficiències. No obstant, els resultats són enganyosos perquè aquests sistemes impliquen forçosament un cost econòmic i energètic més elevat. Per tant, l'objectiu hauria de ser millorar les productivitats obtingudes amb un sistema simple com el presentat en aquest treball de forma que els costos fossin el més baixos possibles.

Una primera línia de treball es podria enfocar en l'elecció i la síntesi dels catalitzadors. Tot sovint, s'intenta millorar l'eficiència triant altres semiconductors que potser no són tant innocus com el TiO₂, o sintetitzant el material en estructures que n'augmenten la superfície específica però que n'encareixen i dificulten la producció. En canvi, hem vist la importància que tenen els estats superficials en la productivitat i, per tant, seria lògic mirar d'optimitzar els processos de síntesi per fomentar la presència d'aquests estats superficials.

Un altre punt a explorar és la selectivitat dels subproductes obtinguts en funció del cocatalitzador emprat. En particular, s'hauria de comprovar si, efectivament, el magnesi augmenta la selectivitat cap a la producció de metà (inhibint la formació d'altres hidrocarburs). Si aquest extrem es confirma, seria recomanable estudiar què passa amb la resta d'alcalinoterris, ja que aquests elements tenen, en general, un baix cost i serien bons candidats per una producció a gran escala.

Finalment, i malgrat el preu del platí, proposaríem provar una combinació de catalitzadors: el Mg-TiO₂ i el de Pt-TiO₂. Tenint en compte que el primer afavoreix la formació de metà i el segon la d'hidrogen, és probable que una combinació d'ambdós dins del mateix reactor (o la connexió de dos reactors en sèrie, el primer amb el Pt-TiO₂ i el segon amb el Mg-TiO₂) propiciés una reacció de metanació del CO₂.

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)

Apèndix A

Articles publicats

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc)



Engineering the TiO₂ outermost layers using magnesium for carbon dioxide photoreduction



Marta Manzanera^a, Cristian Fàbrega^a, J. Oriol Ossó^{b,c}, Lourdes F. Vega^{b,c},
Teresa Andreu^{a,*}, Joan Ramón Morante^{a,d,*}

^a Catalonia Institute for Energy Research, IREC, Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain

^b MATGAS Research Center, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

^c Carbuross Metàlics, Air Products Group, C/Aragón 300, Barcelona 08009, Spain

^d Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2013

Received in revised form

18 November 2013

Accepted 20 November 2013

Available online 28 November 2013

Keywords:

Artificial photosynthesis

Carbon dioxide photoreduction

TiO₂ photocatalyst

Magnesium

ABSTRACT

Magnesium modified TiO₂ photocatalyst has been found to improve the CO₂ photoreduction reaction, with a high selectivity towards CH₄. Thus, Mg–TiO₂ has been synthesized with different compositions up to 2.0 wt%. Unlike the bare TiO₂, the surface reorganization originated by the presence of Mg enhances the formation of methane by a factor of 4.5, corroborating that complete reduction of CO₂ is achieved. It was found that the enhancement of the overall photocatalytic activity towards carbon dioxide reduction can be increased by a factor of 3, revealing a straightforward correlation with the surface states induced by the presence of the doping element. Finally, the evolution of the selectivity versus methane formation against hydrogen is discussed for the different magnesium loadings.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of CO₂ capture and utilization technologies are an opportunity to use CO₂ as raw material and/or feedstock, not only for producing fine chemicals, but also to be recycled to fuels such as methane, carbon monoxide or methanol [1–3]. In 1979, Inoue and co-workers [4] demonstrated the photocatalytic conversion of carbon dioxide to organic compounds. Since then, the challenge of converting carbon dioxide to chemical energy using solar light is an attractive research field [5–8], contributing to the development of alternative technologies to the long-term storage of CO₂ in geological formations [9]. It is a clear and direct option for converting renewable energy to gas or even to liquid products [10–14].

Among all materials that have been reported for CO₂ photoreduction, TiO₂ has demonstrated to be one of the most promising due to its high stability, non-toxicity and low cost. However, semiconductors used as photocatalysts like TiO₂ presents some

drawbacks that lead to low efficiencies of the CO₂ conversion to fuels: the fast recombination of the photo-induced holes (h⁺) and electrons (e⁻), and the requirement of ultraviolet (UV) irradiation due to their wide band gap. Different strategies have been addressed to overcome these two particular limitations and thus improve the photocatalytic activity of TiO₂ [15–19].

More recently, it has been shown by Chen [20,21] that solar absorption can be enhanced by introducing a controlled disorder in the surface layers of nanophase TiO₂ through hydrogenation. These authors proposed that the disorder-engineered TiO₂ nanocrystals exhibit substantial solar-driven photocatalytic activities, including the photo-oxidation of organic molecules in water and the production of hydrogen with the use of a sacrificial reagent.

Another important feature of the photocatalytic process concerns the kinetics of carrier's recombination. In this context, metals (e.g. Ag, Ru, Pt, Pd, Cu, etc.) have been also widely used to promote inhibition of charge recombination as they can act as electron traps [22]. Nonetheless and despite the relatively good performance of loading with noble metals at low concentration, their cost, availability and surface aggregation issues could limit its use and, hence, several alternatives are still under exploration [23–25].

Among them, alkali metals have been proposed to provide an effective way to induce changes in both electronic structure and surface states, as well as to promote the CO₂ adsorption [26]. Sodium, potassium, caesium and also some alkali earth metal like

* Corresponding authors at: Catalonia Institute for Energy Research, IREC, Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain.
Tel.: +34 933562615; fax: +34 933563802.

E-mail addresses: tandreu@irec.cat, tandrear@gmail.com (T. Andreu), jrmorante@irec.cat (J.R. Morante).

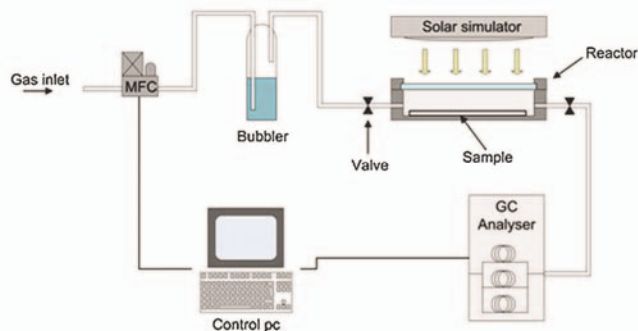


Fig. 1. Scheme of the experimental setup used for the evaluation of photocatalytic reduction of carbon dioxide.

calcium have been studied both, experimental and theoretically. However, magnesium doped TiO₂ has scarcely been reported and it has only been described for solid solution of both oxides [27,28]. To the best of our knowledge, magnesium doped TiO₂ has not been investigated as photocatalyst for the solar conversion of carbon dioxide to fuels assisted with water as hole scavenger although some paper reports on TiO₂:MgO heterostructures [29,30]. The interest on magnesium relies in its higher electronegativity and ionization energy, similar ionic radius [31] and reduced Lewis acid strength than Ti⁴⁺ [32], which in turns out in a modification of the surface acidic properties. These features result in the promotion of CO₂ chemisorption and, thus, enhancing the photocatalytic reaction. Furthermore, its low cost and toxicity, its properties and its relative high abundance (being the eighth most abundant element in the earth's crust) make it a suitable candidate for doping TiO₂ instead of other more expensive metals.

In spite of these promising characteristics, it should be remarked that the complementary effects of the modifications at the surface structure caused by the magnesium presence have been scarcely considered to date. The surface disorder and surface bonded groups may play a noteworthy role concerning the yield of photocatalytic reaction taking place at the surface, bearing in mind that outermost layers can determine the surface state density as well as the recombination kinetics of the photogenerated carriers.

In this paper, we present the photoreduction of carbon dioxide by magnesium doped TiO₂ with unprecedented selectivity towards CH₄. Mg-TiO₂ has been synthesized by a sol-gel method with several compositions up to a magnesium loading of 2.0% in weight. The detailed characterization of the induced surface modifications and their connection with the enhancement of the CO₂ photoreduction to CH₄, which is supported by the dependence of these surface states on the Mg concentration, as well as the relation of the effective overall photocatalytic productivity with the Ti³⁺ and non-lattice oxygen related states concentrations are revealed.

Finally, the evolution of the selectivity versus methane formation against hydrogen formation is discussed for the different magnesium loadings.

2. Experimental

2.1. Synthesis of doped titanium dioxide nanoparticles

The synthesis procedure was a modification of the previously reported for doped TiO₂ nanoparticles [33]. Briefly, a 0.5 M solution of titanium (IV) isopropoxide (Alfa Aesar, 97+%) in isopropanol (Panreac, QP) was added drop wise under stirring over DI water

adjusted to pH 3 with HNO₃ (VWR, 69%), and kept under stirring overnight for a complete peptization. The white precipitate was collected by filtration and rinsed with pure water in order to remove the isopropanol solvent. The retrieved gel was suspended in DI water containing the required amount of magnesium nitrate hexahydrate (Alfa Aesar, ACS 98.0–102.0%), adjusted to pH 3 with HNO₃, transferred to a stainless steel Teflon-lined autoclave, and kept at 150 °C for 3 h under stirring. The resultant particles were collected, washed several times with DI water and dried in an oven at 80 °C. Finally, the resulting powder was calcined at 600 °C for 3 h.

2.2. Structural characterization

High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were recorded with a JEOL JEM-2100 microscope. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using a PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1 powder diffractometer with monochromatized Cu Kα1 radiation working at 45 kV–40 mA in a Bragg Brentano configuration. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were performed in a PHI 5500 Multitechnique System (from Physical Electronics) with a monochromatic X-ray source (Al Kα 1486.6 eV energy and 350 W), placed perpendicular to the analyzer axis and calibrated using the 3d_{5/2} line of Ag with a full width at half-maximum (FWHM) of 0.8 eV. Details of the analysis of XRD patterns for calculating the crystal size and phase composition as well as the XPS analysis can be found in the Supplementary Data.

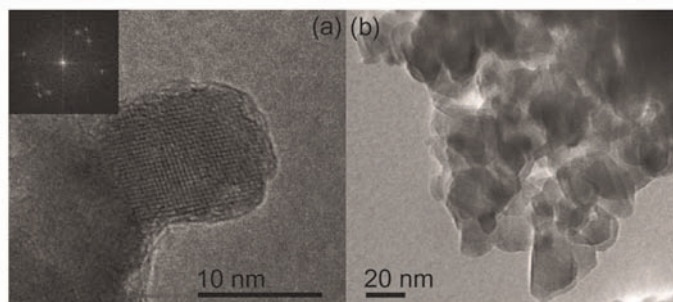
2.3. Photocatalytic activity towards carbon dioxide photoreduction

Due to the problem of the poor CO₂ solubility in liquid water, a gas–solid system was used to evaluate the capacity of the synthesized materials to reduce CO₂ into valuable byproducts. The photoreactor used was a stainless steel cylinder provided with an optical window made of borosilicate glass (Schott Borofloat® 33) having an internal volume chamber of 200 ml. 150 mg of the photocatalyst was immobilized on flat glass substrates (59 cm²) by aerography using ethanol as solvent. Once deposited, the samples were dried overnight at 300 °C to ensure the complete removal of the solvent.

Fig. 1 illustrates the experimental setup used. The photoreactor was purged for 1 h with a constant flux (200 ml min⁻¹) of pure CO₂ (99.995%, Air Products) bubbled through water. After purging, inlet and outlet gas valves were closed and the reactor was illuminated remaining at atmospheric pressure. The radiation source was a 550 W Xe-lamp with a AM 1.5G filter (solar

Table 1Phase composition, crystalline size and anatase cell parameter of Mg–TiO₂ samples (A: anatase; B: brookite; R: rutile).

Sample (% Mg)	Phase content (%)			Crystal size (nm)			Anatase c (nm)
	A	R	B	A	R	B	
0.0	85.1	2.6	12.3	30.7	44.0	10.7	0.949
0.2	88.5	0.6	11.5	24.1	35.0	13.0	0.933
0.5	84.2	–	15.8	13.5	–	10.4	0.939
1.0	83.5	–	16.5	13.1	–	9.6	0.947
2.0	87.1	1.7	11.2	21.8	14.7	11.0	0.955

**Fig. 2.** HRTEM (a) and TEM (b) images of 0.2 wt% Mg-loaded catalyst.

simulator ABET Technologies, SUN2000) with a uniform illuminated area of $10 \times 10 \text{ cm}^2$, providing 100 mW cm^{-2} in the work plane measured with a thermopile detector. During the experiment, the working temperature was stabilized at 33°C by self-heating from the illumination source. After 3 h of irradiation, the gas phase was analyzed by gas chromatography (GC) using a multichannel Varian 490 microGC equipped with two Molsieve columns with argon carrier for hydrogen analysis and with helium carrier for methane and carbon monoxide analysis, to detect the main products of the photoreduction process.

Prior to photoreduction experiments, blank tests were performed. Samples were tested under humid argon (instead of CO₂) atmosphere to verify that no organic residues from the synthesis or from the immobilization procedure remained on the surface [34,35]. Results were near the limit detection and then considered as not significant.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

The structural characterization of pure and magnesium doped titanium dioxide was investigated by means of X-ray diffraction (XRD), which are shown in the Supplementary Data (Fig. S1). All samples were mainly composed of anatase (JCPDS 84-1286), with a small fraction of brookite (JCPDS 29-1360) and a residual of rutile (JCPDS 73-1765). A phase segregation of MgTiO₃ (JCPDS 6-494) has also been observed, clearly considering the threshold detection resolution, at least for the highest loading of magnesium included in this study (2.0 wt% Mg), as it can be seen by the appearance of the peaks corresponding to this crystal structure at 2θ values of 32.9° and 35.5° . It is plausible to think that, for lower loading, its detection is out of the experimental resolution of the equipment, or it does not exist yet. In spite of the nano dimensional size of these particles, the main information obtained from XRD spectra is related to the bulk nanoparticle characteristics. The phase content and crystalline size of each titanium dioxide polymorph is shown in Table 1. Details of calculation can be found in the Supplementary

Data. Additionally, transmission electron microscopy (TEM) images (Fig. 2) confirmed the crystallinity of the samples and the distribution of crystalline sizes compared with those calculated using the Scherrer equation. It can be observed that the crystalline size corresponding to the rutile phase diminished as the Mg loading was increased, suggesting an inhibition of the crystal growth because of the presence of magnesium. As a consequence, the rutile phase formation was also prevented or reduced until the segregation of Mg was clearly evident in form of MgTiO₃ for the highest loading sample. Accordingly, this inhibition on crystal growth is also affecting the anatase phase, broadening its diffraction peaks. These features indicate that magnesium is incorporated into the titania lattice and affects the crystal growth due to the formation of Ti–O–Mg bonds [28]. Since the atomic radius of magnesium is close to that of titanium, Mg²⁺ could substitute Ti⁴⁺ into the TiO₂ lattice. Nevertheless, the electrical neutrality condition requires a reduction around the neighbouring sites for compensating the unbalance of charge. This readjustment causes a lattice distortion that has been pointed out by the fine analysis of the anatase XRD peaks.

From lattice parameters of the anatase phase, it was revealed the existence of a lattice cell contraction in the bulk of the nanoparticles, mainly in the *c*-axis, by the incorporation of magnesium [36], while the *a* and *b* axes remained nearly constant around 0.378 nm (Table 1). This contraction exhibits a maximum for the lowest doping level and a relaxation of the structure with higher magnesium loading. The magnesium incorporation into the other phases was difficult to discern at these doping levels, since the isomorph MgTi₂O₅ also exist, with pseudobrookite structure, which can be further decomposed to MgTiO₃ and TiO₂ [37], hypothesis that is plausible since at 2.0 wt% MgTiO₃ is observed.

3.2. Outermost layer analysis

The surface chemical composition was examined by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). For all degrees of concentration, Mg 1s peak was detected corroborating the presence of Mg atoms at least in the first 3–5 monolayers beneath the surface. The atomic concentrations of Mg, O and Ti at the surface were

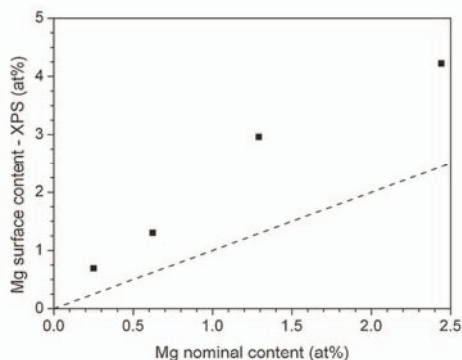


Fig. 3. Amount of Mg detected at the surface versus the nominal atomic concentration in the bulk. Dashed line represents the ratio 1:1.

retrieved from Mg 1s, O 1s and Ti 2p high resolution peaks of the spectra and then the atomic percentage were obtained. According to these results, shown in Fig. 3, there is a higher magnesium concentration at the surface than the nominal added value, suggesting a U-shaped profile for magnesium ions inside the nanocrystals. These phenomena of surface segregation on TiO₂ nanoparticles have also been found for other additives [38,39]. This larger effective concentration near the surface is supported by the fact that we already found Mg segregation under MgTiO₃ at values as low as 2.0 wt%. However, before complete segregation, it has been observed that magnesium incorporation causes a highly distorted surface which is the main origin of the restriction on grain growth. As previously discussed in Section 3.1, magnesium ions, mostly accumulated at the surface, can substitute titanium ions in anatase phase and, consequently, the introduction of impurities to the TiO₂ promotes the formation of defects to compensate the charge. In the case of Mg, according the Kröger–Vink notation, the defective reaction caused by the Ti⁴⁺ substitution by Mg²⁺ can be expressed as follows:



where Mg_{Ti}^{′′} indicates a Mg²⁺ in a Ti⁴⁺ lattice site; O_O[×] represents a O²⁻ in a normal lattice site and V_O^{••} an ionized oxygen vacancy.

However, these ionized oxygen vacancies are not stable at the surface and they tend to neutralize either by the chemisorption of molecular oxygen, the formation of hydroxyl groups [40] or the reorganization of the crystalline structure by the creation of Ti³⁺ [41], giving the well known n-type behaviour to the defective TiO₂. Then, the presence of magnesium can cause a reorganization of the surface promoting a variety of chemical surface states which can be elucidated by examining the high resolution XPS spectra in Ti 2p and O 1s zones.

The Ti 2p signal was deconvoluted in four different contributions (see Supplementary Data, Fig. S2b) attributed to the Ti⁴⁺ doublet (458.7 and 464.4 eV) and a minor doublet for Ti³⁺ (457.7 and 463.4 eV) [42], while the O 1s peak (see Supplementary Data Fig. S2c) displayed a broader asymmetric spectra due to the contributions corresponding to different chemical states reported in the literature [43,44]: oxygen in TiO₂ lattice (O_L) (529.9 eV); chemisorbed oxygen at the surface and hydroxyl groups (O_S) (530.9 eV) likely coming from neutralization of ionized oxygen vacancies; and a small percentage of oxygen in C–O bonds (532.4 eV) corresponding to the carbon contamination from the surrounding atmosphere. It should be bear in mind that, obviously, the non-Mg added sample already presents some native defects

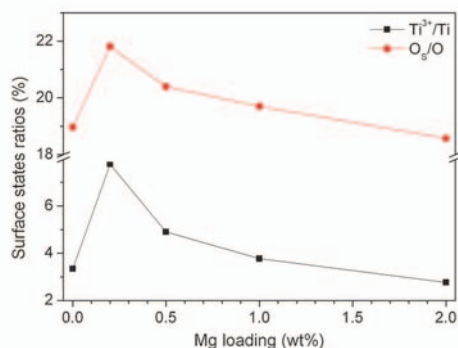


Fig. 4. Relative abundance of O_S and Ti³⁺ for pure and Mg-doped TiO₂ nanoparticles.

corresponding to its surface state. Both, titanium and oxygen, are pointing out these features that have strong consequences on the capacity to induce photocatalytic reactions.

In fact, it is plausible to assume that the increase of surface states due to disorder and dopant would enhance visible and infrared absorption, with the additional benefit of photogeneration of carriers. However, this absorption enhancement is too narrow to be significant. UV–vis results (see Supplementary Data Fig. S4) shows that apart from a little shift of the band gap energy to higher values (Supplementary Data Table S1) probably due to higher value of the MgO band gap [45], no significant changes can be appreciated. Then, differences in the photoactivity of the materials are not originated by its different optical properties.

On the contrary, these extended energy states, in combination with the energy levels produced by dopants, can become recombination centres or, alternatively, effective trapping centres. In the former case, which implies the annihilation of photogenerated carriers, they have as a consequence a diminishing on the photocatalytic productivity. In the second case, surface states can capture one of the carriers preventing its direct and rapid recombination and enhancing the possibility to be transferred to the photocatalytic reactions. It is well known that Ti³⁺ acts as an electron trap preventing its recombination with the photogenerated holes and increasing the probability of the photoreduction of the CO₂ chemisorbed molecules [46]. Additionally, the hydroxyl surface groups can act as hole traps [47] to form a new radical which facilitates the oxygen evolution reaction.

The relative abundance of the modified oxygen states (O_S) and reduced titanium (Ti³⁺) for each Mg loading were calculated as the ratio of the deconvoluted area of the O_S and Ti³⁺ contributions over their corresponding peak area (O_S/O and Ti³⁺/Ti, respectively). From the plot of this relative abundance in front of Mg loading (Fig. 4), it was found that the sample with the highest O_S and Ti³⁺ contributions was 0.2 wt% Mg. It is arguably that the maximum substitutional incorporation of magnesium is found for this concentration. At higher loadings a stronger influence on the surface distortion happened and, at the same time, not all the magnesium was incorporated into the lattice, in favour to the nucleation of a new intermetallic phase MgTiO₃.

3.3. Photocatalytic activity

TiO₂ and Mg–TiO₂ photocatalysts were immobilized over glass substrates and their activity towards carbon dioxide reduction was tested using water as hole scavenger and simulated solar light as energy source. In gas phase reactors, carbon dioxide can be reduced

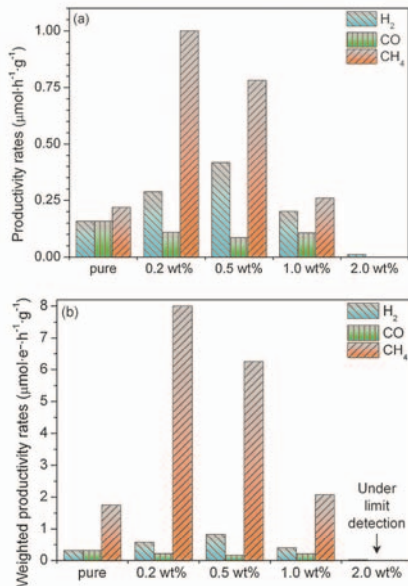
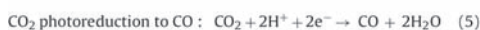
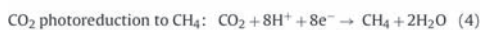


Fig. 5. (a) Averaged CH_4 , CO and H_2 productivity rates to CO_2 photoreduction after 3 h of illumination. (b) Weighted productivity rates taking into account the number of electrons involved in the photoreduction reaction, 8 electrons for CH_4 and 2 for H_2 or CO.

to different products, mainly carbon monoxide and methane, processes that are competitive with the hydrogen formation from water reduction. The following reactions can, in a simple way, describe the mechanisms involved in the photoreduction of carbon dioxide, including the photoactivation of the catalyst, water oxidation to O_2 , reduction of carbon dioxide to CO or CH_4 and water reduction to H_2 :



In this study, CH_4 , CO and H_2 were found to be the main products from the CO_2 photoreduction, although other minority by-products were also detected, at the level of the GC analyser resolution, such as C_2H_6 and C_3H_8 .

As shown in Fig. 5a, magnesium modified TiO_2 highly enhanced the conversion rates of the photoreduction process, obtaining up to a 3-fold increase in the total productivity. However, as magnesium concentration increases, the overall productivity decreases. Those doped with 0.2 and 0.5 wt% Mg increases the methane yield by 4.5 and 3.5 times with respect to the obtained with pure TiO_2 nanoparticles. Besides, H_2 production was also increased, obtaining approximately twice the amount produced without doping, for 0.5 wt% Mg sample, while the production of CO is slightly reduced.

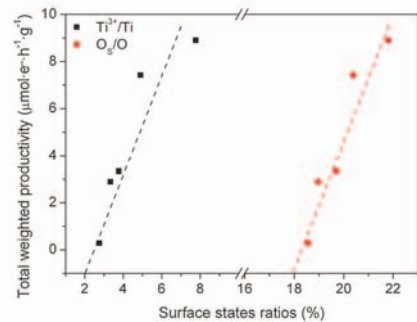


Fig. 6. Dependence of the weighted productivity rates with the relative abundance of defective sites for the different Mg-loaded catalysts.

Then, magnesium incorporation affects both the productivity as well as the selectivity CH_4/H_2 ratio as we will discuss later.

A remarkable picture of the processes taking place at the surface corresponds to the analysis of the productivity considered as the overall number of transferred electrons used for the formation of the analyzed molecules according to the above indicated reactions (Eqs. (4)–(6)), namely weighted productivity (Fig. 5b), as a first approach of quantification of internal quantum efficiency (IQE) of the semiconductor, where it can be highlight that the magnesium incorporation induces a 3-fold increase in its IQE.

Looking at the dependence of the weighted productivity versus the relative abundance of modified oxygen states (O_2) and reduced titanium (Ti^{3+}), shown in Fig. 6, it is clearly seen that the overall productivity shows an excellent correlation with the above mentioned surface states. It is significant that the overall number of available photogenerated carriers to reduce either carbon dioxide or water is not depending of the catalyst additive concentration, but it is rather revealing a strong connection with the chemical structure of the outermost layers through this dependence versus Ti^{3+} and surface oxygen species. Therefore, it can be stated that the magnesium incorporation on titania, apart from changing the acid base properties, promotes a highly modified surface with a major presence of Ti^{3+} and hydroxyl groups, which are responsible for the enhancement on the photoactivity. Nevertheless, more detailed analysis about activity of each type of site, for example Mg or Ti^{3+} , should be done in order to elucidate which is the individual contribution of each site to the productivity of the process.

Additionally, it is noticeable that there is a direct competition between the hydrogen and methane formation whereas the formation of CO appears to be residual. Whereas for 0.2 wt% Mg sample the CH_4/H_2 weighted productivity ratio is about 14, it decreases to 7 for 0.5 wt% Mg and to around 5 at concentrations of 1.0 wt% Mg, which is almost the same value than for pure TiO_2 (see Supplementary Data, Fig. S3). At the same time, global productivity decreases and the hydrogen production becomes more effective likely due to a less favourable chemisorption of CO_2 , which is probably caused for the diminution of Ti^{3+} . Due to the electronegativity and the Lewis acid strength of Ti^{3+} , CO_2 is favourably bonded on Ti^{3+} sites than Ti^{4+} sites. Additionally, magnesium is known to contribute in a number of CO_2 involving reactions, including carbon dioxide hydrogenation, by stabilization of CO_2 at the surface of the catalyst allowing a later hydrogenation to form methane instead of other by-products. DFT and TPD studies revealed that the absorption of CO_2 is not favourable over MgO stable facets [48], whereas for less stable facets CO_2 is strongly bonded. Then, the selectivity to methane can be attributed to that either the increased Ti^{3+} concentration or the

substitutional magnesium on titanium lattice, which is less stable than MgTiO₃ phase, promotes the stabilization of CO₂ at the surface allowing its complete reduction, probably via dissociated hydrogen as it was pointed out in literature [35].

The highly dependence of the overall productivity on the Ti³⁺ and O₅ suggests that the electron and hole transfer is mediated by surface states.

On one hand, it is known that, in the water splitting process, the rate limiting step of the overall reaction is the photooxidation of water [49] since it involves 4 holes requiring a longer lifetime of carriers than that of the required for the reduction of water. Similarly, in carbon dioxide photoreduction in presence of water, this reaction is also required (Eq. (3)), since the introduction of water into the reactor serves as hole scavenger. Thus, it is plausible that, according to the kinetic data obtained, the hydroxyl groups at the surface may play an important role for the transference of the four required holes.

On the other hand, photogenerated electrons have been found to present a high competition among three different via: (i) direct recombination with holes, (ii) trapping by the Ti³⁺ centres and transfers to the CO₂ molecules and (iii) direct transfer from the conduction band for the reduction of the water molecule. Thus, Ti³⁺ sites play the role of electron trap centres avoiding recombination, enhancing the charge transfer involved in the reduction as well as promoting the CO₂ chemisorption, together with magnesium. This essential role of Ti³⁺ in the photocatalytic activity of titania has already been reported in the literature [46]. Additionally, thermal programmed desorption (TPD) analysis using CO₂ as probe molecule have shown that Ti³⁺ sites bind CO₂ more strongly than Ti⁴⁺ sites. Then, the time of residence of the adsorbed molecules would rise, increasing the probability that the reaction occurs.

4. Conclusions

In this work, the role played in the photocatalytic activity towards CO₂ photoreduction by the outermost layers of bare and Mg-loaded TiO₂ nanoparticles has been discussed. It has been found that small amount of Mg-loading promotes an increase of the Ti³⁺ (electron trap) and O₅ (hole trap) concentration, maintaining a low electron-hole recombination rate according to the considerable increase of the productivity (up to 3 times for 0.2 wt% loaded additive). However, surface instability rises suddenly as additive concentration increases, resulting in a fast decrease of the productivity as the surface recombination increases and, simultaneously, to a less competitive pathway for the CO₂ reduction as proportionally the production of hydrogen is increased in comparison with that of the methane. In fact, a straightforward correlation between the total productivity obtained from the photocatalytic process and the density of Ti³⁺ and O₅ has been stated, revealing and corroborating the outstanding significance of the surface chemical structure. Changing the chemical structure of the outermost layers plays the determinant role of the photocatalytic functional behaviour.

Acknowledgements

We thank Dr. Ignasi Salvadó for his earlier contributions to this work. This work was supported by Carburos Metálicos, Air Products group, as part of the CENIT SOST-CO₂ project, co-financed by Ministerio de Economía y Competitividad-CDTI CEN2008-1027. Additional support from the Ministerio de Economía y Competitividad by projects CSD2009-00050, MAT 2010-21510, ENE2012-3651 and the European Regional Development Funds (ERDF, "FEDER Programa Competitividad de Catalunya 2007–2013") was also provided.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.036>.

References

- [1] A. Goepfert, M. Czau, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7833–7853.
- [2] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* (2007) 2975–2992.
- [3] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.* 74 (2008) 487–498.
- [4] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* 277 (1979) 637–638.
- [5] M. Subrahmanyam, S. Kaneco, N. Alonso-Vante, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 169–174.
- [6] J.C.S. Wu, H.-M. Lin, C.-L. Lai, *Appl. Catal. A* 296 (2005) 194–200.
- [7] O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 9 (2009) 731–737.
- [8] C.-C. Yang, J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, G. Mul, *J. Catal.* 284 (2011) 1–8.
- [9] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrog. Energy* 33 (2008) 6804–6839.
- [10] R.C. Baliban, J.A. Elia, V. Weekman, C.A. Floudas, *Comput. Chem. Eng.* 47 (2012) 29–56.
- [11] P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686–694.
- [12] B.J.M. de Vries, D.P. van Vuuren, M.M. Hoogwijk, *Energy Policy* 35 (2007) 2590–2610.
- [13] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312.
- [14] F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kötzt, A. Wokaun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2190–2209.
- [15] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [16] O. Özcan, F. Yükrük, E.U. Akkaya, D. Üner, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 291–297.
- [17] T.-V. Nguyen, J.C.S. Wu, C.-H. Chiu, C.A. Mat, *Commun. 9* (2008) 2073–2076.
- [18] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 376–382.
- [19] S. In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M.S. Tikhov, D.S. Wright, R.M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13790–.
- [20] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, *Science* 331 (2011) 746–750.
- [21] H. Zuoli, Q. Wenxiu, X. Haixia, C. Jing, Y. Yuan, S. Peng, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3941–3946.
- [22] K. Koci, L. Obalova, Z. Lacny, *Chem. Pap.* 62 (2008) 1–9.
- [23] A. Valdes, J. Brillet, M. Graetzl, H. Gudmundsdottir, H.A. Hansen, H. Jonsson, P. Klupfel, G.-J. Kroes, F. Le Formal, I.C. Man, R.S. Martins, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, K. Sivula, A. Vojvodic, *M. Zach. PCCP* 14 (2012) 49–70.
- [24] Z. Bian, T. Tachikawa, W. Kim, W. Choi, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 25444–25453.
- [25] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *Small* 8 (2012) 3073–3103.
- [26] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [27] J. Bandara, C.C. Hadapangoda, W.G. Jayasekera, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 83–88.
- [28] N. Venkatchalam, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1088–1093.
- [29] L. Liu, C. Zhao, H. Zhao, D. Pitts, Y. Li, *Chem. Commun.* 49 (2013) 3664–3666.
- [30] S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Fan, W. Deng, Y. Wang, *Chem. Commun.* 49 (2013) 2451–2453.
- [31] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [32] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539.
- [33] C. Fábrega, T. Andreu, A. Cabot, J.R. Morante, J. Photochem. Photobiol. A 211 (2010) 170–175.
- [34] C.-C. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden, J.C.S. Wu, G. Mul, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8398–8406.
- [35] D. Uner, M.M. Oymak, *Catal. Today* 181 (2012) 82–88.
- [36] Y. Li, S. Peng, F. Jiang, G. Lu, S. Li, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 393–402.
- [37] Y. Suzuki, Y. Shinoda, M. Technol. Adv. Mater. 12 (2011).
- [38] A.M. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet, J.R. Morante, *Chem. Mater.* 16 (2004) 862–871.
- [39] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J.R. Morante, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* 93 (2003) 509–518.
- [40] F. Liu, L. Lu, P. Xiao, H. He, L. Qiao, Y. Zhang, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 2255–2259.
- [41] S. Na-Phattalung, M.F. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S.B. Zhang, S. Limpitjumnong, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125205.
- [42] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [43] E. McCafferty, J.P. Wightman, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 549–564.
- [44] J.G. Yu, X.J. Zhao, Q.N. Zhao, *Thin Solid Films* 379 (2000) 7–14.
- [45] D.M. Roessler, W.C. Walker, *Phys. Rev.* 159 (1967) 733–738.
- [46] K. Suriye, P. Praserttham, B. Jongsonjit, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3849–3855.
- [47] T.L. Villarreal, R. Gámez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15172–15181.
- [48] H.Y. Kim, H.M. Lee, J.-N. Park, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7128–7131.
- [49] J. Tang, J.R. Durrant, D.R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13885–13891.

Research Article

Shrinkage Effects of the Conduction Zone in the Electrical Properties of Metal Oxide Nanocrystals: The Basis for Room Temperature Conductometric Gas Sensor

M. Manzanares,¹ T. Andreu,¹ J. D. Prades,^{1,2} J. Arbiol,^{1,3} F. Hernandez-Ramírez,^{2,4}
A. Cirera,¹ and J. R. Morante^{1,2}

¹EME/XARMAE/IN²UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1.08028 Barcelona, Spain

²IREC, Institut de Recerca en Energia de Catalunya, C/Josep Pla 2, B2, ground floor, 08019 Barcelona, Spain

³TEM-MAT, Serveis Científicotècnics, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

⁴Electronic Nanosystems, SL.08028 Barcelona, Spain

Correspondence should be addressed to M. Manzanares, mmanzanares@el.ub.es

Received 23 January 2009; Accepted 21 May 2009

Recommended by Yongxiang Li

The influence of charge localized at the surface of minute metal oxide nanocrystals was studied in WO₃ and In₂O₃ nanostructures, which were obtained replicating mesoporous silica templates. Here, it is shown that the very high resistive states observed at room temperature and dark conditions were originated by the total shrinkage of the conductive zone in the inner part of these nanocrystals. On the contrary, at room temperature and under UV illumination, both photogenerated electron-hole pairs and empty surface states generated by photons diminished the negative charge accumulated at the surface, enlarging the conductive zone and, as a consequence, leading to a reduction of the electrical resistance. Under these conditions, empty surface states produced by UV light reacted with oxidizing gaseous molecules. The charge exchange associated to these reactions also affected the size of the inner conductive zone, and led to a new steady-state resistance. These chemical, physical and geometrical effects can be used for gas detection, and constitutes the basis for developing novel room temperature conductometric gas sensors responsive to oxidizing species.

Copyright © 2009 M. Manzanares et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

It is well known that the response of conductometric solid state gas sensors based on thin or thick films increases with the surface-to-volume ratio of the crystallites inside them. During the last decades, many efforts have been undertaken to reduce the grain size of these polycrystalline films to values below a few tens of nanometers. To achieve this goal, new wet chemical routes or modified physical deposition techniques have been used [1, 2]. In parallel to this scaling-down approach, the use of sensitive layers formed by bundles of nanowires has been proposed as well. However, the surface-to-volume ratio of the nanowires is not higher than the values reached with nanocrystals, and any significant improvement in the final performance of these prototypes was reported [3, 4].

It is noteworthy that the use of sensing films leads to other inherent restrictions such as gas diffusion in their inside, chemical sensing inhomogeneity, grain agglomeration and intergrain-boundary effects. Each one of them modifies the behavior of the prototypes and hampers the study of the grain size influence on the ideal sensor response expected in a scenario free of interfering effects [5–7].

The study of individual nanowires offers an excellent opportunity to avoid many of these interferences [8]. Furthermore, the direct influence of the nanowire radius on the sensor response has also been reported [9]. According to these results, response towards gases sharply increases with radii below 15 nm. In this situation, the conduction channel along the nanowire is close to total depletion and small variations in the charge trapped at the surface by gaseous molecules lead to huge effects on their electrical responses.

Typical sizes for depleted regions in metal oxides are close to 3–5 nm [10]. Therefore, nanowires thinner than 10 nm in diameter are considered excellent candidates to both study deep depletion effects and understand the complete shrinkage of the conductive zone. Unfortunately, there are still important technical drawbacks to manipulate and electrically contact individual ultrathin nanowires, hindering the fabrication of experimental prototypes.

In this paper, we report an alternative approach to study the shrinkage effects of the conductive zone in nanostructured metal oxides, overcoming the technical limitations associated with nanowires. This approach is based on the use of nanostructured In_2O_3 and WO_3 obtained as replicas of mesoporous templates [11, 12]. This method produces minute nanograins ordered in a network that facilitates gas diffusion through it, maintains the chemical sensing homogeneity, avoids grain agglomeration and diminishes grain boundary effects [13–15]. UV illumination is used to modulate their resistance several orders of magnitude, changing from an insulating to a semiconductor state useful for gas sensing applications even at room temperature. Likewise, surface functionalization is used to modify the density of active sites at the surface and, thus, to balance the influence of the surface and bulk effects on the overall response. This approach, that combines fully depleted nanomaterials with UV illumination and surface functionalization, opens the door to the development of room temperature conductometric gas sensors.

2. Experimental Setup

2.1. Synthesis Routes. As previously discussed, the use of templates is an attractive alternative to overcome the above-mentioned difficulties concerning the fabrication of the sensors and the interpretation of their response.

The soft-template methods, based on the use of surfactants, were initially discarded. Even though these methods reduce the dispersion of the particles, the fact that the template is removed before annealing produces agglomerated materials. In contrast, the template is removed in the hard-template methods afterwards, and this ensures a good control of the particle size since the template acts as a physical barrier to coalescence of the crystals during the calcination process.

The hard-template method also offers several additional advantages. Firstly, it allows obtaining a porous network distribution that depends on the nanotemplate structure, selected among a wide variety, such as MCM-41, SBA-15, KIT-6, and SBA-16. Second, the replication process using silica templates is easy to scale-up. This is an advantage compared with other hard-templates such as anodized aluminum oxides (AAOs) membranes. Third, mesoporous silica templates offer good thermal stability for the synthesis of metal oxides at relatively high temperatures [16].

Mesoporous silica was synthesized by using a nonionic triblock copolymer surfactant (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Pluronic P123 from BASF) as a structure directing agent [17]. In this work, we have chosen the KIT-6 structure (three-dimensional cubic *Ia3d*) for the mesoporous silica template [18, 19]. KIT-6 was synthesized using the following proce-

cedure: 6 g of P123 were dissolved in 195 g H_2O , 30 g of HCl 37% and 6 g of 1-butanol. Then, 12.5 g of TEOS (tetraethyl orthosilicate) were added dropwise, and the mixture was stirred for 24 h at 36°C, followed by a hydrothermal treatment at 90°C. Finally, the mesoporous silica was filtered, washed, dried and calcinated at 550°C.

For obtaining mesoporous indium oxide or tungsten oxide, a two-impregnation process was performed. In a typical synthesis, 0.15 g of mesoporous silica (KIT-6) were firstly impregnated, respectively, with 1 mmol of $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ethanolic solution or with phosphotungstic acid (Alfa Aesar) which was used as a precursor for WO_3 . The mixture was stirred for 30 minutes, dried and calcinated at 350°C. The resulting powder was impregnated again with the precursor and calcinated at higher temperature than 600°C in order to obtain the metal oxide as a well-stabilized material. Finally, the silica template was removed by etching the material with a 2 M NaOH solution at 70°C for 24 hours or alternatively with HF. The solid was separated by centrifugation and cleaned several times with water and ethanol. In all cases, chemicals were of analytical grade and water used had been distilled twice and disionized with a Millipore Milli-Q system. XPS and EELS analyses revealed that all the silica was completely removed, at least, within the resolution limits of these techniques.

Some samples were functionalized with aminopropylphosphonate [20]. Since P–O–M bonds are more thermodynamically stable than Si–O–M bonds, phosphonate blocks the surface sites in the right direction. In addition to this, the reaction of metal oxides with phosphonate is easier even in the absence of hydroxyl groups.

2.2. Material Characterization. X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed on Siemens D500 and Bruker D4 X-ray Powder diffractometers, working with the Cu K_α radiation. Transmission Electron Microscopy (TEM) characterization was carried out using a Philips CM30 SuperTwin electron microscope operating at 300 keV and High Resolution TEM (HRTEM) was performed on a JEOL JEM 2010F electron microscope operating at 200 keV with a field emission gun. X-Ray Photoelectrons Spectroscopy (XPS) measurements were performed on a PHI equipment 5500 Multitechnique model, operating with Al K_α line at 1486.6 eV (0.9 eV of line width). Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis was performed using ASAP 2000 equipment (Micrometrics). For this purpose, samples were degassed at 150°C for 20 hours in a maximum vacuum of 266 Pa. Both porous replicas displayed high superficial specific area ($65 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) which was in range with the values obtained for the silica template ($62 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

2.3. Sensors Fabrication and Measurement. Sensors were prepared by screen-printing of the as-synthesized powders and an organic solvent (1,2-propanediol) mixture onto alumina substrates. Platinum electrodes and a platinum heater had been previously printed at front and back sides of the substrates. Platinum heater allowed controlling the working temperature. Sensors were fired at 500°C for 30 minutes to evaporate the solvent and to ensure sample adherence to the

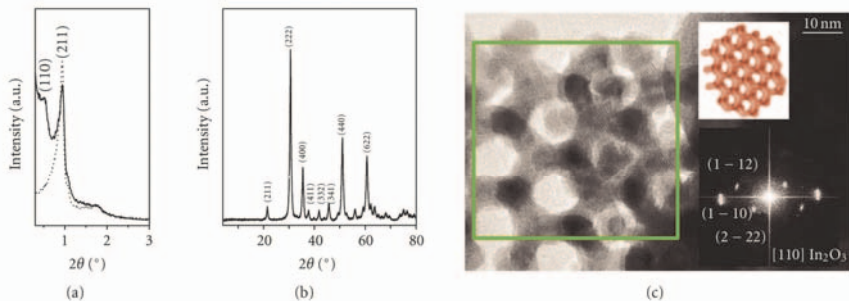


FIGURE 1: (a) Low angle X-ray diffractogram of mesoporous In_2O_3 . Dotted line corresponds to KIT-6 silica. The replica clearly shares the same large-scale mesoporous structure with the silica template. (b) Wide angle XRD of KIT-6 In_2O_3 . Main diffraction peaks of the cubic structure Ia-3 of In_2O_3 are clearly identified. (c) High-resolution Transmission Electron Microscopy and selected area diffraction pattern on the squared region of an In_2O_3 KIT-6 mesoporous replica. A sketch of the KIT-6 mesoporous structure is included for clarity (reprinted with permission from [14] Rossinyol, et al. *Adv. Funct. Mater.* 17, 1801–1806, 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007)).

alumina surface. Screen-printed powders were examined on a Field Emission Hitachi 4100 scanning electron microscope.

UV illumination was provided by different LED sources, from 365 nm to 310 nm, as well as a UV Xe lamp from Hamamatsu equipped with a high- and lowpass filter set. In both cases, the use of a controlled heater also allowed controlling the sensor temperature.

For the electrical characterization of the sensors, the gas-sensor devices were placed in a stainless steel test chamber where a controlled gaseous atmosphere was provided by means of mass flow controllers. DC electrical characterization of these devices was performed by applying an external bias and then recording the current by means of low-noise current amplifier in conjunction with a high sampling speed digital acquisition board. Most experiments were carried out also in a ProboStat cell located in a furnace or a similar item home made with 290 nm highpass windows. The temperature was precisely monitored and controlled by a thermocouple located next to the sample. The used gas flow ranged between 100 and 200 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ without noticeable influence on the responses. Accurate gas compositions— NO_2 , CO , N_2 , O_2 , synthetic air (SA), humid air—were prepared using a gas mixer based on mass flow controllers (MFCs) controlled by computer. The sensor response was measured as the ratio of the resistance in presence and in absence of the target gas. The response was defined as $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$ for oxidizing gases and $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ for reducing gases.

3. Results and Discussion

On the one hand, low-angle XRD patterns (Figure 1(a)) revealed that the template and the corresponding replica share the same mesoporous structure (KIT-6) and demonstrated that this was a general feature of the here-studied materials. On the other hand, wide-angle XRD patterns (Figure 1(b)) confirmed that the crystalline structure of the mesoporous In_2O_3 replicas was the cubic Ia-3 (JCPDS 6-0416) [13].

Figure 1(c) shows a high-resolution TEM image of an In_2O_3 replica of the KIT-6 mesoporous template that corresponds to a 3D gyroidal structure. It can be observed that the obtained material is crystalline and free of defects with branches around 7 nm in diameter. Specifically, the analysis of the selected area diffraction (SAED) patterns corroborated that In_2O_3 crystallizes in the cubic structure Ia-3. It is noteworthy that the analyzed region does not display any grain boundary. The material looks like a perfect single crystal trimmed according a mesoporous pattern. This porous network facilitates the diffusion of the gas across the nanostructured material.

In fact, no additional electron diffraction spots corresponding to other crystals are observed (inset in Figure 1(c)). Consequently, it can be asserted that these features are characteristic of the material at least at the scale of the analyzed region and represent the optimum scenario to study surface depletion effects caused by the charge trapped at the surface. This situation is similar to a bundle of ultrathin nanowires (less than 10 nm in radii) but presents an additional advantage: there are no contacts between grains (or nanowires) and, therefore, there is not any grain barrier effect. Similar structural features were observed in WO_3 [13].

Figure 2 shows the change in the resistance of nanostructured In_2O_3 when it is exposed to UV light. In dark conditions, the resistance values are in the gigaohm range (almost out of the scale of our measurement equipment). Under UV illumination (light density values of several W/cm^2 inside the chamber), the electrical resistance decreased several orders of magnitude. It is noteworthy these enormous variations in the resistance were only rapidly reverted after a thermal treatment. Similar results were obtained for WO_3 (Figure 3). For this material, UV illumination produced resistance changes of more than 8 orders of magnitude.

Often, grain boundary effects explain huge changes in the resistance of polycrystalline materials [21, 22]. However, the HRTEM and the electron diffraction analysis of our samples do not support this assumption. Therefore, it is necessary to

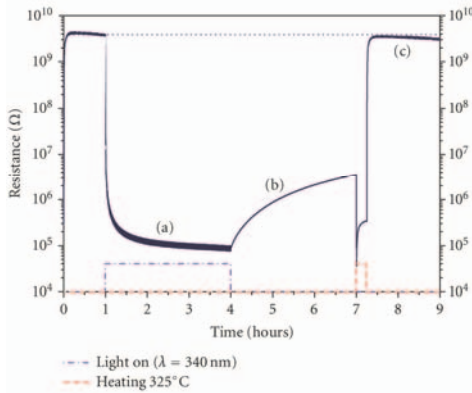


FIGURE 2: Resistance value variation at room temperature of an In_2O_3 nanostructured layer. Notice: (a) the resistance diminution in 4 orders of magnitude under illumination, (b) the PPC effect, and (c) the recovery of the initial value after heating for 15 minutes at 325°C .

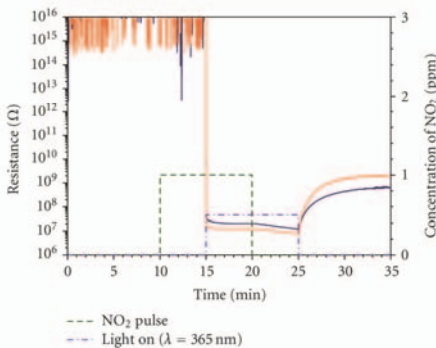


FIGURE 3: Resistance variation at room temperature for two similar samples of nanostructured WO_3 exposed to a sequence of UV light and NO_2 (1 ppm). The sample thickness ($300\ \mu\text{m}$) enlarges the response time. In dark conditions, no response was observed. The extremely high resistance cause spurious noise as resistance values approach to the limits of our equipment. After switching off the light, the PPC effect appears.

consider other explanations. Since the radii of the branches in the mesoporous network ($\sim 3.5\ \text{nm}$) is comparable with the typical width of the surface depletion zone in metal oxides (3–5 nm) [10], it is plausible to assume an almost complete shrinkage of the conductive zone in the inner part of the material.

A detailed analysis of the transient behavior after switching on the light reveals two dynamics mechanisms. A fast one (below the second range) due to band-to-band electron-hole generation followed [23] by a slow one related to gas adsorption, desorption and diffusion processes [24].

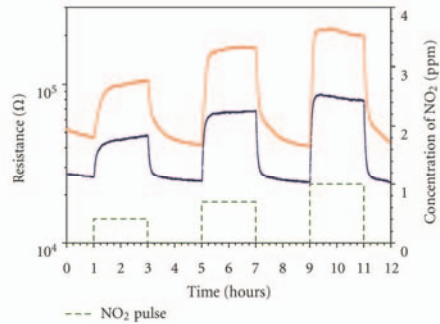


FIGURE 4: Resistance variation, at room temperature and under UV illumination ($\lambda = 365\ \text{nm}$), of two similar samples of WO_3 (KIT-6 structure) exposed to a sequence of sub ppm NO_2 concentrations. Observe the baseline recovery.

Under UV illumination and at room temperature, these nanomaterials display a reversible response towards oxidizing gases which was not observed in dark conditions. According to previously reported models [25], UV illumination desorbs NO_2 molecules and oxygens from the metal oxide surface leading to partially reduced surfaces [26, 27]. In this situation, NO_2 molecules and oxygens in air compete for the same adsorption sites (which are light-induced surface oxygen vacancies, according to first principles calculations [28–30]). The higher efficiency of NO_2 molecules to refill the light-emptied sites explains the effective response. According to the depicted mechanism, the response to NO_2 at room temperature is determined by the balance between spontaneous adsorptions and light-induced desorptions. This mechanism also explains the recovery of the response under illumination.

Two different processes may explain the photoactivated desorption of oxidizing molecules [31]. On one hand, the built-in potential near the surface of metal oxide separates the photogenerated electron-hole pairs and accumulates positive charges at the outermost layer of the materials. These holes recombine with the electrons trapped by the oxidizing molecules, and this mechanism facilitates their desorption. On the other hand, UV light can photoionize the negative charges localized at the oxidizing adsorbate, causing their direct desorption.

After this continuous photodesorption processes, oxidizing gases find a reduced surface which is highly reactive, even at room temperature. Therefore, the oxidizing molecules will adsorb at a rate determined by the initial density of adsorption sites (intrinsic of the material and modified by other treatments like thermal treatments [32] or functionalization [20]), and the availability of empty sites (determined by the photon and gas densities [25]).

Still under UV illumination, the steady-state occupancy of the adsorption sites by NO_2 molecules determines the steady-state response of the sensor to this gas. The higher the occupancy, the more negative charge is trapped at

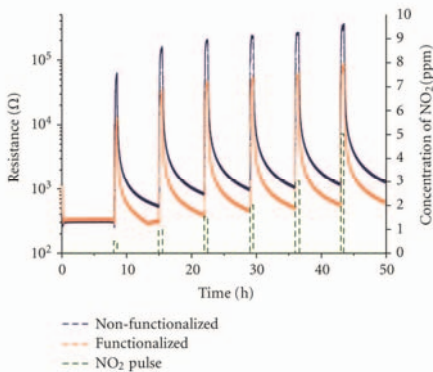


FIGURE 5: Resistance variation of a functionalized and a non-functionalized sensor under UV illumination ($\lambda = 340$ nm, room temperature) when exposed to different concentrations of NO_2 . Dotted lines are only a guide for the eye.

the surface of the mesoporous structure, the wider the depletion layer and the higher the resistance is. According to most of the models used to describe the equilibrium between molecules in a gas and the corresponding adsorbed species, the occupancy (or the coverage) is a monotonously growing function of the molecule concentration in the gas phase. Even in the most simplistic approximations, like the Langmuir isotherm [33], this dependence is not linear and the occupancy tends to 1 at higher concentrations. Therefore, at low NO_2 concentrations the resistance of the mesoporous network will be more sensitive to small variations of the NO_2 content in air. At higher concentrations, the response will saturate and the sensor will become less sensitive. This prediction is in good agreement with the behavior experimentally observed (Figure 5). A detailed model of these phenomena will be presented elsewhere [20]. It goes without saying that these saturation effects will take place at different concentrations depending on the size of the nanocrystals.

For completeness, functionalization agents were used to block a fraction of the sites available at the materials surface. Consequently, after the treatment, the density of adsorption sites was lower than before. According to the previous model, this treatment should lower the response towards NO_2 without modifying the resistance values in air and under illumination. Both predictions were corroborated experimentally (Figure 5, orange data set).

Finally, after switching off the light, the resistance does not recover the initial value (Figure 2). This new steady-state lasts for days and corresponds to the persistent photoconductivity effect (PPC), which was described elsewhere [31].

In the case of WO_3 , other models could partially explain the resistance reduction under UV illumination; such as the W^{6+} to W^{5+} valence change that explain the photoelectrochromic effects in this material [34]. However, the

fact that equivalent behaviors were observed in two different metal oxides supports the here-proposed description.

All in all demonstrates that UV illumination is an excellent tool to reduce the surface of metal oxides in a controlled manner to improve their response towards oxidizing gases. However, heat pulses are still necessary to reset the sensors conductivity, achieving a complete surface cleaning and thus, assuring the repeatability of the measurements.

4. Conclusions

Shrinkage effects of the conductive zone in nanostructured metal oxides were studied with mesoporous WO_3 and In_2O_3 . These single crystalline materials formed branched networks with radii in range of typical width of the depleted region in metal oxides. Conductometric measurements in dark conditions indicate that the conductive zone of these materials was (almost) completely depleted (especially in WO_3 samples).

Under illumination, both materials display significant response towards oxidizing gases even at room temperature. According to the depicted mechanism, illumination reduces the surface of metal oxides and facilitates a competitive behavior between the different oxidizing species in air. This mechanism is corroborated by the saturation observed in the response to high concentrations of target gases. These effects were also corroborated in functionalized materials.

In summary, it has been shown that illumination with photon energy above the band gap of the metal oxides is a powerful tool to control and regulate the occupation of the surface states. The here-presented results pave the way to the development of room temperature conductometric sensors of oxidizing gases based on a higher control of the surface states influence on the bulk conduction properties.

Acknowledgment

This work was partially supported by the Spanish Government (Projects MAGASENS (NAN2004-09380-C04-01) and N-MOSEN (MAT2007-66741-C02-01)); and the EU (Project NAWACS (NAN2006-28568-E)). JDP is indebted to the MEC for the FPU Grant.

References

- [1] C. N. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Correlation between gas sensitivity and crystalline size in porous SnO_2 -based sensors," *Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 441–444, 1990.
- [2] H. Ogawa, M. Nishikawa, and A. Abe, "Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 6, pp. 4448–4455, 1982.
- [3] J. Arbiol, A. Cirera, F. Peiró, et al., "Optimization of tin dioxide nanosticks faceting for the improvement of palladium nanocluster epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 2, pp. 329–331, 2002.
- [4] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, "Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 10, pp. 1869–1871, 2002.

- [5] D. E. Williams and K. F. E. Pratt, "Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide," *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, vol. 94, no. 23, pp. 3493–3500, 1998.
- [6] R. W. J. Scott, S. M. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, and D. E. Williams, "Engineered sensitivity of structured tin dioxide chemical sensors: opaline architectures with controlled necking," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 3, pp. 225–231, 2003.
- [7] A. Cabot, A. Vilà, and J. R. Morante, "Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO₂ layers for gas sensors," *Sensors and Actuators B*, vol. 84, no. 1, pp. 12–20, 2002.
- [8] F. Hernández-Ramírez, A. Tarancon, O. Casals, et al., "Electrical properties of individual tin oxide nanowires contacted to platinum electrodes," *Physical Review B*, vol. 16, no. 8, Article ID 085429, 2007.
- [9] F. Hernández-Ramírez, A. Tarancón, O. Casals, J. Arbiol, A. Romano-Rodríguez, and J. R. Morante, "High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO₂ nanowire," *Sensors and Actuators B*, vol. 121, no. 1, pp. 3–17, 2007.
- [10] C. Malagù, V. Guidi, M. Stefanchi, M. C. Carotta, and G. Martinelli, "Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 2, pp. 808–814, 2002.
- [11] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, et al., "Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications," *Sensors and Actuators B*, vol. 109, no. 1, pp. 57–63, 2005.
- [12] A. Cabot, J. Arbiol, E. Rossinyol, J. R. Morante, F. Chen, and M. Liu, "Synthesis of tin oxide nanostructures with controlled particle size using mesoporous frameworks," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 5, pp. G93–G97, 2004.
- [13] A. Prim, E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Peiró, A. Cornet, and J. R. Morante, "A novel mesoporous CaO-loaded In₂O₃ material for CO₂ sensing," *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 2957–2963, 2007.
- [14] E. Rossinyol, A. Prim, E. Pellicer, et al., "Synthesis and characterization of chromium-doped mesoporous tungsten oxide for gas-sensing applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 1801–1806, 2007.
- [15] E. Rossinyol, E. Pellicer, A. Prim, et al., "Gadolinium doped ceria nanocrystals synthesized from mesoporous silica," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, no. 2, pp. 369–375, 2008.
- [16] L. Fernández-Romero, J. M. Montero-Moreno, E. Pellicer, et al., "Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, no. 2–3, pp. 542–547, 2008.
- [17] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, et al., "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, 1998.
- [19] F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, "Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes," *Chemical Communications*, vol. 9, no. 17, pp. 2136–2137, 2003.
- [20] T. Andreu, M. Manzanares, H. Mutin, et al., "Phosphonate functionalization and shrinkage effects on the gas sensing properties using metal oxides mesoporous materials," submitted.
- [21] A. Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, et al., "Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO₂ sol-gel nanocrystals," *Sensors and Actuators B*, vol. 68, no. 1, pp. 94–99, 2000.
- [22] N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, "Metal oxide-based gas sensor research: how to?" *Sensors and Actuators B*, vol. 121, no. 1, pp. 18–35, 2007.
- [23] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernández-Ramírez, et al., "Toward a systematic understanding of photodetectors based on individual metal oxide nanowires," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 37, pp. 14639–14644, 2008.
- [24] F. Hernández-Ramírez, J. D. Prades, A. Tarancon, et al., "Insight into the role of oxygen diffusion in the sensing mechanisms of SnO₂ nanowires," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 19, pp. 2990–2994, 2008.
- [25] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernández-Ramírez, et al., "Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires," *Sensors and Actuators B*, vol. 140, no. 2, pp. 337–341, 2009.
- [26] J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernández-Ramírez, et al., "On the role of the illumination conditions in the performance of room temperature gas sensors based on individual SnO₂ nanowires," submitted.
- [27] P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, and G. Sberveglieri, "Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature," *Sensors and Actuators B*, vol. 31, no. 1–2, pp. 99–103, 1996.
- [28] J. D. Prades, A. Cirera, and J. R. Morante, "First-principles study of NO_x and SO₂ adsorption onto SnO₂ (110)," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, no. 8, pp. H675–H680, 2007.
- [29] J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, J. M. Pruneda, and P. Ordejón, "Ab initio study of NO_x compounds adsorption on SnO₂ surface," *Sensors and Actuators B*, vol. 126, no. 1, pp. 62–67, 2007.
- [30] M. Habgood and N. Harrison, "An ab initio study of oxygen adsorption on tin dioxide," *Surface Science*, vol. 602, no. 5, pp. 1072–1079, 2008.
- [31] J. D. Prades, F. Hernández-Ramírez, R. Jimenez-Diaz, et al., "The effects of electron-hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 46, Article ID 465501, 2008.
- [32] J. D. Prades, J. Arbiol, A. Cirera, et al., "Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: application to nanowires," *Sensors and Actuators B*, vol. 126, no. 1, pp. 6–12, 2007.
- [33] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, Springer, Berlin, Germany, 2nd edition, 1996.
- [34] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, "Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 127–156, 2007.

Apèndix B

Currículum científic

(Aquesta pàgina s'ha deixat intencionadament en blanc

MARTA MANZANARES ALTÉS

Nascuda el 2 de novembre de 1977 a Barcelona

Formació Acadèmica

- MÀSTER EN NANOCIÈNCIA I NANOTECNOLOGIA

“Effects of the illumination on the sensing mechanisms of the nanostructured materials for gas sensors applications”

Universitat de Barcelona (Barcelona, 2008)

- LLICENCIATURA DE FÍSICA

Universitat de Barcelona (Barcelona, 2005)

Experiència Professional Prèvia

01/01/2015 - 31/01/2015

Becària de col·laboració en projectes de recerca
Departament d’Electrònica, Universitat de Barcelona

01/03/2010 - 28/02/2014

Becària Predoctoral
Àrea de Materials Avançats per a l’Energia, Institut de Recerca en Energia de Catalunya

01/11/2009 - 28/02/2010

Ajudant investigador
Departament d’Electrònica, Universitat de Barcelona

01/10/2007 - 31/10/2009

Becària de col·laboració en projectes de recerca
Departament d’Electrònica, Universitat de Barcelona

01/05/2006 - 30/09/2007

Ajudant investigador

Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona

01/10/2003 - 30/09/2005

Becària de col·laboració

Departament de Sismologia, Institut Geològic de Catalunya

Publicacions

1. M. Epifani, R. Díaz, C. Force, E. Comini, M. Manzanares, T. Andreu, A. Genç, J. Arbiol, P. Siciliano, G. Faglia and J. R. Morante, *Surface Modification of TiO₂ Nanocrystals by WO_x Coating or Wrapping: Solvothermal Synthesis and Enhanced Surface Chemistry*, *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 7 (2015) pp. 6898-6908. doi: 10.1021/acsami.5b00632.
2. M. Manzanares, C. Fàbrega, J. O. Ossò, L. F. Vega, T. Andreu and J. R. Morante, *Engineering the TiO₂ outermost layers using magnesium for carbon dioxide photoreduction*, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 150-151 (2014) pp. 57-62. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.11.036.
3. D. Prades, R. Jimenez-Díaz, M. Manzanares, F. Hernandez-Ramirez, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez, S. Mathur and J. R. Morante, *A model for the response towards oxidizing gases of photoactivated sensors based on individual SnO₂ nanowires*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11 (2009) pp. 10881-10889. doi: 10.1039/b915646a.
4. M. Manzanares, T. Andreu, J. D. Prades, J. Arbiol, F. Hernandez-Ramírez, A. Cirera and J. R. Morante, *Shrinkage Effects of the Conduction Zone in the Electrical Properties of Metal Oxide Nanocrystals: The Basis for Room Temperature Conductometric Gas Sensor*, *Journal of Sensors*, vol. 2009 (2009) doi: 10.1155/2009/783675.
5. J. D. Prades, F. Hernandez-Ramirez, R. Jimenez-Díaz, M. Manzanares, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez and J. R. Morante, *The effects of electron-hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires*, *Nanotechnology*, vol. 19 (2008) p. 465501. doi: 10.1088/0957-4484/19/46/465501.
6. J. D. Prades, R. Jimenez-Díaz, M. Manzanares, F. Hernandez-Ramirez, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez and J. R. Morante, *Photoexcited Individual Nanowires: Key Elements in Room Temperature Detection of Oxidizing Gases*, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1137 (2009) pp. 400-402. doi: 10.1063/1.3156562.

7. M. Manzanares, J. D. Prades, A. Cirera, T. Andreu, F. Hernandez-Ramirez, R. Jimenez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez and J. R. Morante, *Room temperature conductometric gas sensors based on metal oxide nanowires and nanocrystals*, Spanish Conference on Electron Devices, 2009. CDE 2009. , IEEE, Santiago de Compostela, Spain (2009), pp. 320-322.

Contribucions a Congressos

1. **Conferència:** International Conference on New Advances in Materials Research for Solar Fuels Production (SolarFuel13)
Autors: T. Andreu, M. Manzanares, A. Parra, C. Fábrega, J. R. Morante.
Títol: "On the role played by catalytic metallic additives on TiO₂ for the photoreduction of CO₂"
Lloc i any de celebració: Granada (Espanya), 2013
Tipus de contribució: Oral
2. **Conferència:** 2013 EMRS Spring Meeting
Autors: M. Manzanares, C. Fábrega, T. Andreu, J. R. Morante.
Títol: "Influence of the surface states of In-doped TiO₂ nanoparticles on the CO₂ photoconversion to CH₄"
Lloc i any de celebració: Estrasburg (França), 2013
Tipus de contribució: Pòster
3. **Conferència:** International Conference on Nanostructured Systems for Solar Fuel Production (SolarFuel12)
Autors: T. Andreu, C. Fábrega, M. Manzanares, A. Parra, J. R. Morante.
Títol: "Strategies for the enhancement of carbon dioxide solar photoreduction"
Lloc i any de celebració: Mallorca (Espanya), 2012
Tipus de contribució: Oral
4. **Conferència:** 36th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC)
Autors: T. Andreu, C. Fábrega, A. Parra, M. Manzanares, J. R. Morante.
Títol: "Hydrogen and CO₂ reduction as sun light fuel precursors using metal oxide nanostructures"
Lloc i any de celebració: Daytona Beach (Estats Units d'Amèrica), 2012
Tipus de contribució: Oral
5. **Conferència:** 36th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC)
Autors: T. Andreu, M. Manzanares, J. R. Morante.

- Títol:** "Metal oxide mesoporous structures for resistive CO₂ gas sensors"
Lloc i any de celebració: Daytona Beach (Estats Units d'Amèrica), 2012
Tipus de contribució: Oral
6. **Conferència:** XXVII Trobades Científiques de la Mediterrània
Autors: T. Andreu, C. Fàbrega, A. Parra, M. Manzanares, J. R. Morante.
Títol: "Fuels from the sun using metal oxide nanostructures"
Lloc i any de celebració: Maó (Espanya), 2011
Tipus de contribució: Oral
7. **Conferència:** 2011 EMRS Spring Meeting
Autors: T. Andreu, M. Manzanares, C. Fàbrega, A. Parra, R. Nafria, A. Cabot, O. Ossó, J. R. Morante.
Títol: "Multimetallic catalytic centers for CO₂ photoreduction"
Lloc i any de celebració: Niça (França), 2011
Tipus de contribució: Oral
8. **Conferència:** 13th International Meeting on Chemical Sensors
Autors: J. R. Morante, L. Fernández, T. Andreu, F. Hernández-Ramírez, M. Manzanares.
Títol: "Improving CO₂ conductometric sensors based on catalyzed mesoporous structures"
Lloc i any de celebració: Perth (Austràlia), 2010
Tipus de contribució: Oral
9. **Conferència:** 2009 EMRS Spring Meeting
Autors: J. D. Prades, R. Jiménez-Díaz, F. Hernández-Ramírez, M. Manzanares, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez, S. Mathur, J. R. Morante.
Títol: "Detection of oxidizing and reducing gases with UV light-operated chemical sensors for room temperature applications "
Lloc i any de celebració: Estrasburg (França), 2009
Tipus de contribució: Oral
10. **Conferència:** 2009 EMRS Spring Meeting
Autors: M. Manzanares, T. Andreu, J. D. Prades, J. Arbiol, F. Hernández-Ramírez, A. Cirera, J. R. Morante.
Títol: "Narrowing effects of the conduction zone in the electrical properties of metal oxide nanocrystals: towards room temperature conductometric gas sensor"
Lloc i any de celebració: Estrasburg (França), 2009
Tipus de contribució: Oral

- 11. Conferència:** 13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, ISOEN
Autors: J. D. Prades, R. Jiménez-Díaz, M. Manzanares, F. Hernández-Ramírez, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante.
Títol: "Photoexcited individual nanowires: Key elements in room temperature detection of oxidizing gases"
Lloc i any de celebració: Brescia (Itàlia), 2009
Tipus de contribució: Oral
- 12. Conferència:** 7th Spanish Conference on Electron Devices (CDE 09)
Autors: M. Manzanares, J. D. Prades, A. Cirera, T. Andreu, F. Hernández-Ramírez, R. Jiménez-Díaz, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante.
Títol: "Room temperature conductometric gas sensors based on metal oxide nanowires and nanocrystals"
Lloc i any de celebració: Santiago de Compostela (Espanya), 2009
Tipus de contribució: Pòster
- 13. Conferència:** 2008 MRS Fall Meeting
Autors: J. D. Prades, M. Manzanares, R. Jiménez-Díaz, F. Hernández-Ramírez, T. Andreu, A. Cirera, J. R. Morante, S. Barth, S. Mathur, A. Romano-Rodríguez.
Títol: "Chemical electrical transduction phenomena in single SnO₂ nanowires at room temperature under UV illumination"
Lloc i any de celebració: Boston (Estats Units d'Amèrica), 2008
Tipus de contribució: Pòster
- 14. Conferència:** 2008 EMRS Spring Meeting
Autors: J. D. Prades, F. Hernández-Ramírez, R. Jiménez-Díaz, M. Manzanares, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez, A. Pérez-Rodríguez, A. Cornet, J. R. Morante.
Títol: "Measuring and understanding persistent photoconductivity in individual ZnO nanowires "
Lloc i any de celebració: Estrasburg (França), 2008
Tipus de contribució: Pòster

Participació en Projectes de Recerca

- Nom del projecte:** "Smart Silicon on Insulator Sensing Systems Operating at High Temperature (SOI-HITS)"

Codi del projecte: FP7-ICT-2011-7-GA-288481

Finançat per: Unió Europea

Investigador principal: Dr. Joan Ramon Morante

Període: 2011-2014

APÈNDIX B

- **Nom del projecte:** "CICYT ENMAGATZEMATGE"
Codi del projecte: MAT2010-21510
Finançat per: Ministerio de Economía y Competitividad
Investigador principal: Dr. Joan Ramon Morante
Període: 2011-2013
- **Nom del projecte:** "Nuevas utilizaciones industriales sostenibles del CO2 (CENIT SOST-CO2)"
Codi del projecte: CEN2008-1027
Finançat per: Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial
Investigador principal: Dr. Joan Ramon Morante
Període: 2008-2012
- **Nom del projecte:** "Nanowire arrays for multifunctional chemical sensors (NAWACS)"
Codi del projecte: NAN2006-28568-E
Finançat per: Ministerio de Ciencia e Innovación. Investigación
Investigador principal: Dr. Joan Ramon Morante
Període: 2007-2010
- **Nom del projecte:** "Sensores de gas para ambiente de alta temperatura"
Codi del projecte: FBG-304011
Finançat per: FRANCISCO ALBERO, S.A.
Investigador principal: Dr. Joan Ramon Morante
Període: 2006-2008
- **Nom del projecte:** "Nano-structured solid-state gas sensors with superior performance (NANOS4)"
Codi del projecte: MMP4-CT-2003-001528
Finançat per: Unió Europea
Investigador principal: Dr. Joan Ramon Morante
Període: 2003-2007