

Abigail Mufari, Luis E. Cadús, Sebastián Larregola
 Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL – CONICET, Almirante Brown 1455, San Luis, Argentina
 E-mail: larregolasebastian@gmail.com

Introducción

La obtención de H₂ y O₂ a partir de H₂O (Water Splitting) utilizando radiación solar es una de las ideas más atractivas del último siglo. El TiO₂ es un semiconductor ampliamente estudiado para esta reacción ya que es abundante, económico, no tóxico y fotorresistente. Posee un band gap cercano a 3.1 eV absorbiendo solo un 5% de la radiación solar, insuficiente para su aplicación práctica en la producción fotocatalítica de H₂ y O₂. Por lo que resulta necesario modificar su estructura de bandas para poder aprovechar una mayor proporción del espectro visible.¹ La reacción fotocatalítica de Water Splitting consta de tres etapas generales: (I) Absorción de fotones, dando lugar al proceso de generación de pares hueco/electrón en la banda de valencia y de conducción, respectivamente. (II) La separación de las cargas h⁺/e⁻ y la migración de las mismas a través del bulk hacia la superficie, (III) las reacciones químicas superficiales de oxidación y reducción (Figura 1)

Este proceso presenta inconvenientes cinéticos en todas sus etapas (I, II y III). Uno de estos inconvenientes está relacionado con la existencia de fenómenos de recombinación de portadores de carga (h⁺ y e⁻) en tiempos inferiores a los tiempos necesarios para que ocurra la reacción química en estudio. Particularmente, TiO₂ en su fase anatasa presenta tiempos de recombinación en la escala de los nanosegundos², mientras que las reacciones químicas se llevan a cabo en la escala desde los microsegundos a segundos.³ Cabe destacar que estas recombinaciones ocurren tanto en la fase bulk como en la superficie. Por lo que resulta muy importante disminuir al mínimo estos fenómenos de recombinación.

Una estrategia con buena proyección para resolver el problema de las recombinaciones viene dada por la construcción de heterouniones⁴ entre dos semiconductores con diferentes energías de bandas. Estas heterouniones permitirían (si las interacciones entre las bandas de los diferentes semiconductores son adecuadas), una buena separación y dinámica de los portadores de carga. De esta manera, dependiendo de los potenciales relativos del máximo de la banda de valencia (VBM) y el mínimo de la banda de conducción (CBM), y de la naturaleza de los semiconductores utilizados (SC puros, tipo n o p) existirán diferentes tipos de heterouniones. En la figura 2 se muestran las diferentes posibilidades para semiconductores hipotéticos. Dichas uniones pueden ocurrir también entre polimorfos de un mismo material.

Respecto a TiO₂, es conocido que este puede estabilizarse en ocho polimorfos diferentes⁵ con estructuras electrónicas que pueden alterarse mediante modificaciones morfológicas, estructurales y composicionales, lo cual realizado conscientemente, puede llevar a incrementos en su actividad fotocatalítica. A su vez, los distintos polimorfos muestran diferentes alineamientos de bandas y band gaps, por lo que la síntesis de mezclas de fases fuertemente contactadas (por ejemplo: transiciones estructurales incompletas desde un polimorfo a otro) generarán uniones con interfaces que permitirían una correcta separación de portadores de cargas, y una mejora en la actividad fotocatalítica de las fases debido a la reducción de los fenómenos de recombinación superficiales. Respecto a los fenómenos de recombinación bulk, es posible reducirlos disminuyendo el camino libre medio de los portadores de carga hacia los sitios activos, lo cual puede lograrse disminuyendo el tamaño de las partículas del fotocatalizador.³

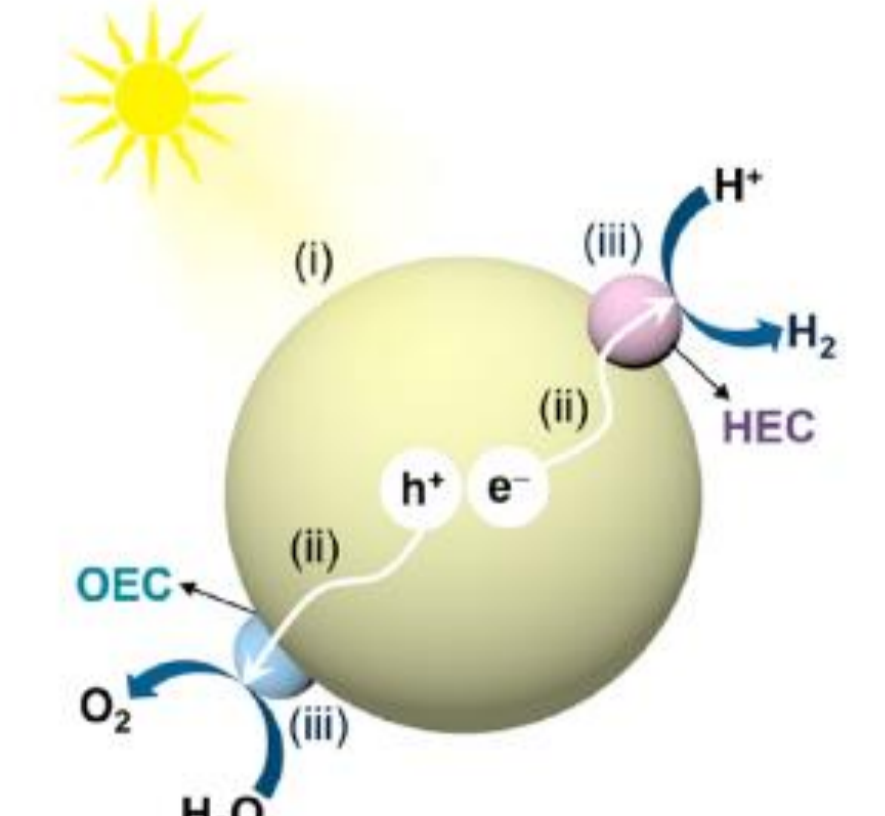


Figura 1: Etapas involucradas en el proceso fotocatalítico de desdoblamiento de agua.³

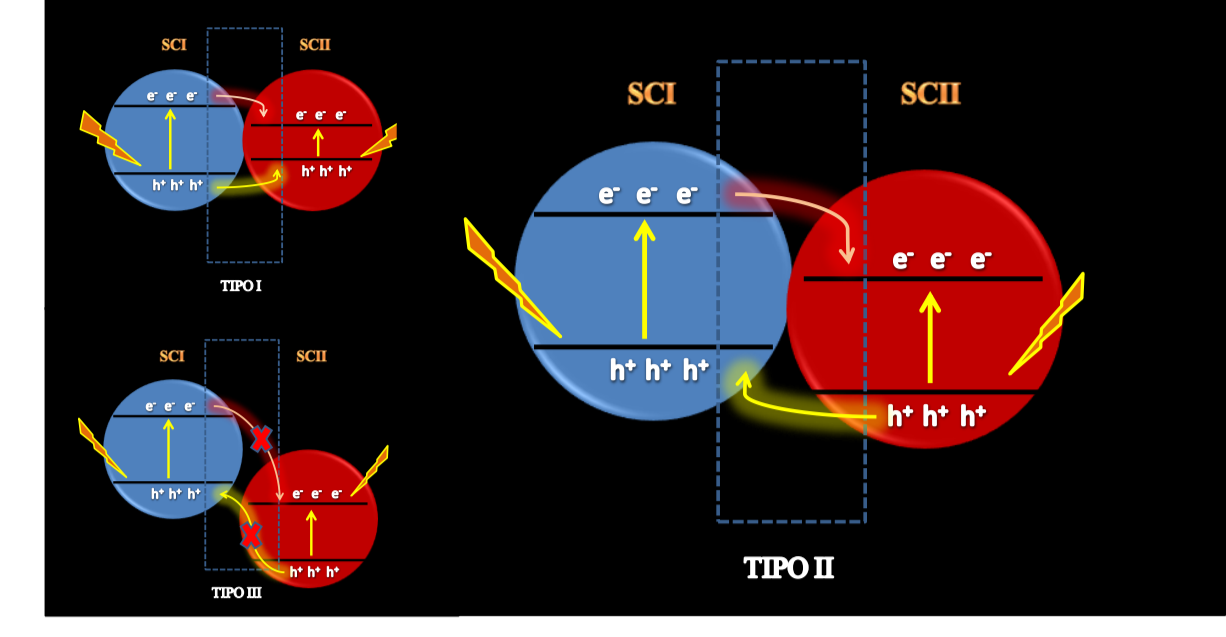
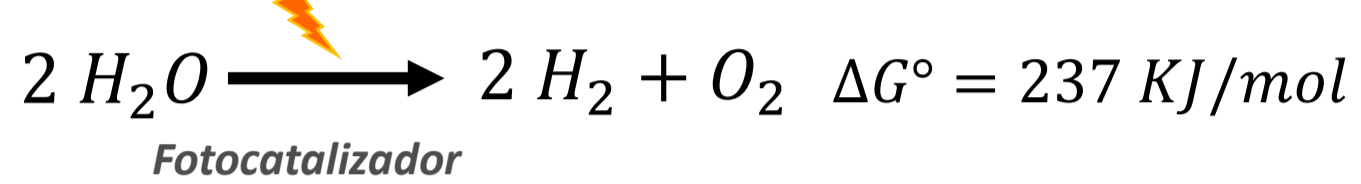


Figura 2: Posibles Heterouniones entre dos semiconductores hipotéticos SCI y SCII.

El principal objetivo de este trabajo se centró en la síntesis de nanopartículas de diferentes estructuras de óxido de titanio (IV) contactadas, de manera tal de disminuir los efectos de recombinaciones de cargas en el bulk de los materiales y generar heterouniones entre diferentes polimorfos de TiO₂.



Síntesis de los materiales de partida

Se utilizaron como reactivos de partida óxido de titanio (IV) e hidróxido de sodio. Para la síntesis de las nanoestructuras de Titanio se realizó una síntesis hidrotérmal en un reactor tipo Parr colocando 250 mg de óxido de titanio y 60 ml de una solución de hidróxido de sodio 10M. Se analizaron tres tiempos de reacción 12, 24, 48 Hs y tres temperaturas 120,150,180 °C. Posteriormente las muestras se lavaron con agua destilada y se centrifugaron (2500 rpm, 10 minutos) hasta alcanzar pH 7. El secado se realizó durante 3 horas a 90 °C en estufa de vacío.

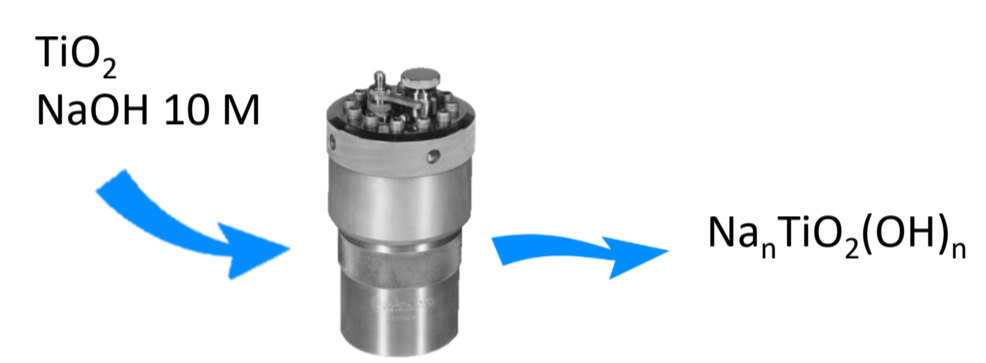
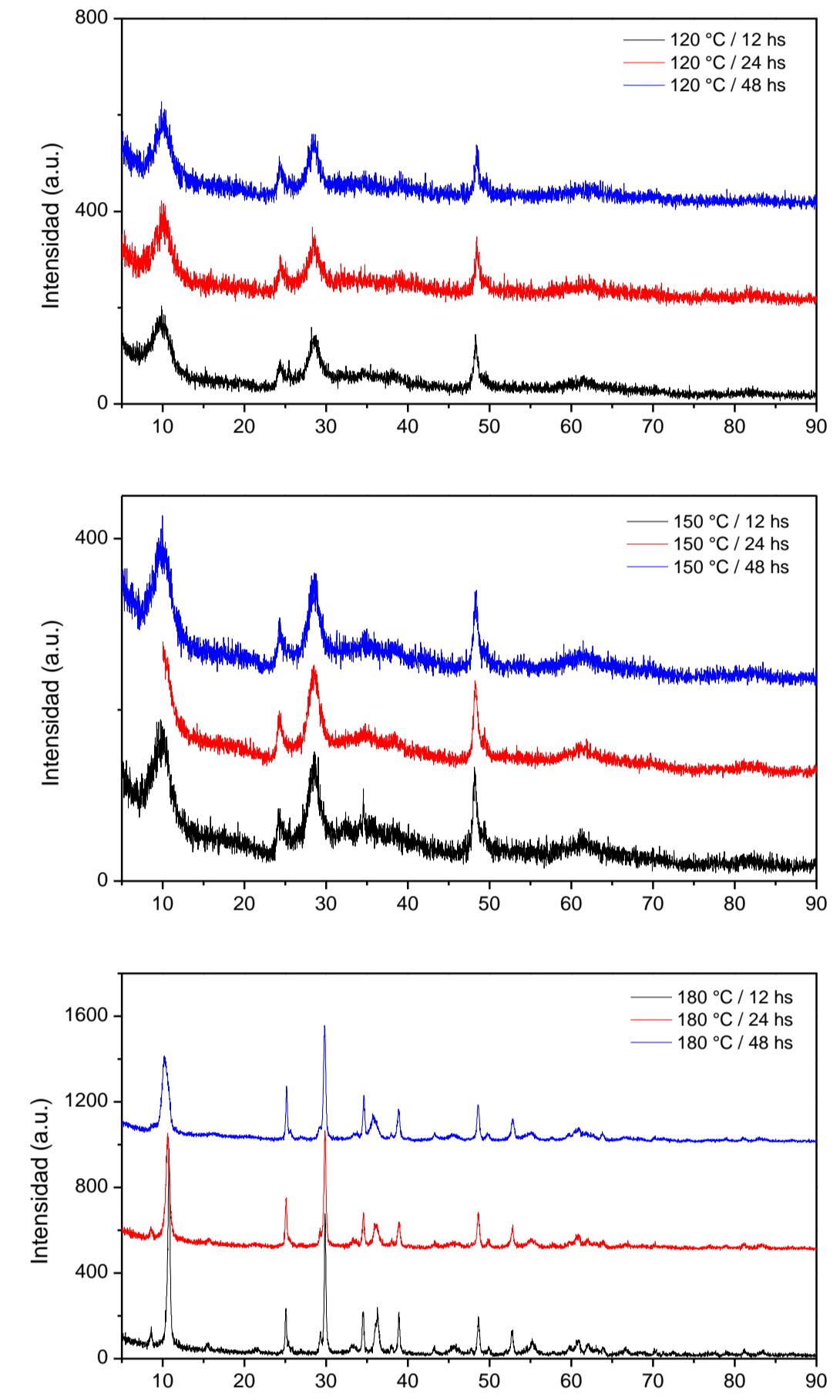


Figura 3: Reactor tipo Parr

Matriz Experimental:

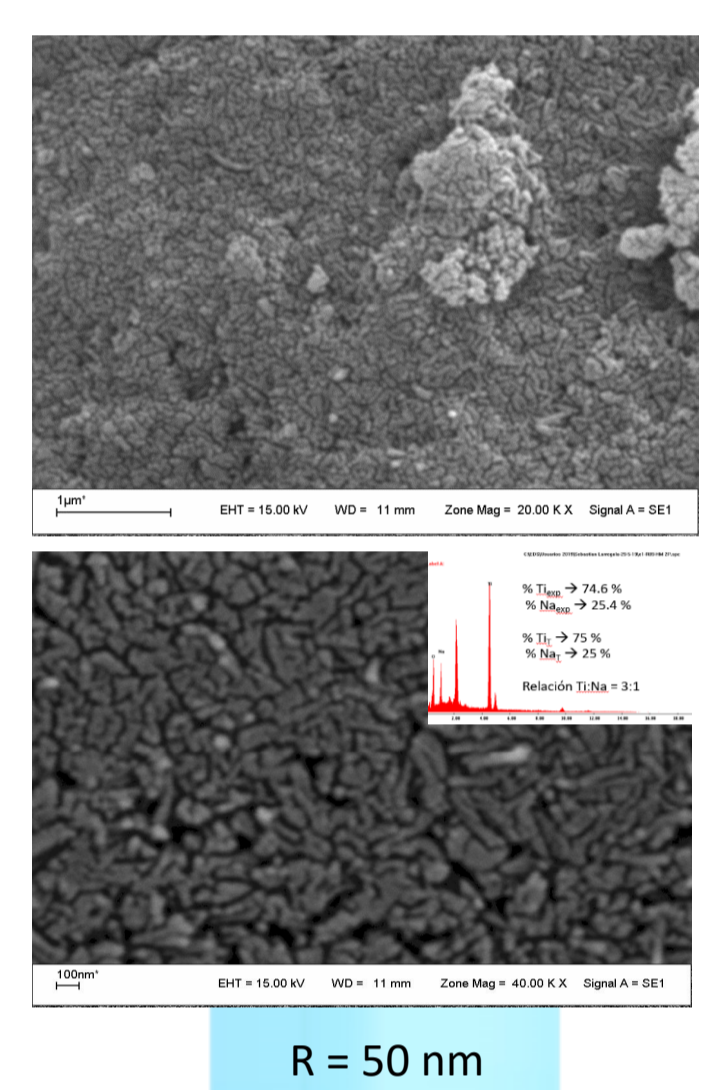
Temperatura (°C)	Tiempo de Síntesis (hs)		
120 °C	12	24	48
150 °C	12	24	48
180 °C	12	24	48

Difracción de Rayos X

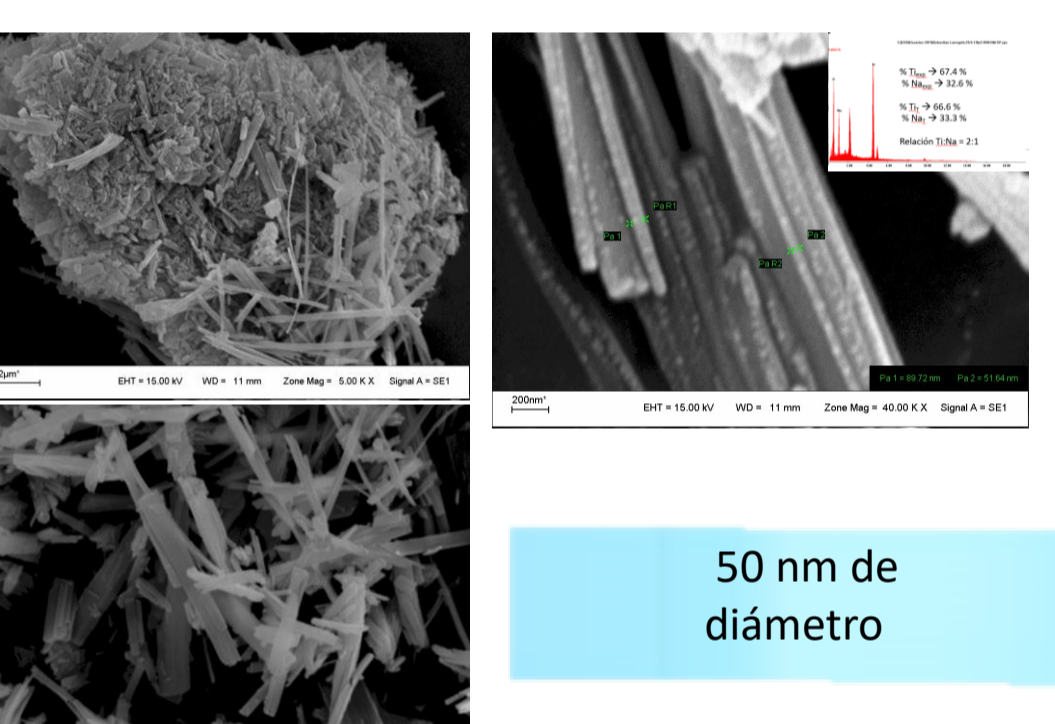


Isoestructuralidad de las muestras. Notar picos en todos los difractogramas a 2θ = 9,91°; 24,79°; 29,76°; 48°

Microscopía electrónica de barrido



Las muestras sintetizadas a 120 y 150 °C presentan difractogramas similares observándose picos más bien anchos y con intensidades menores comparadas con las muestras 180 °C. Por otro lado, en las síntesis a 180 °C el pico ubicado a 2θ = 29.76 ° presenta una intensidad relativa mayor lo que podría indicar un hábito de crecimiento favorecido, como puede observarse en su micrografía.

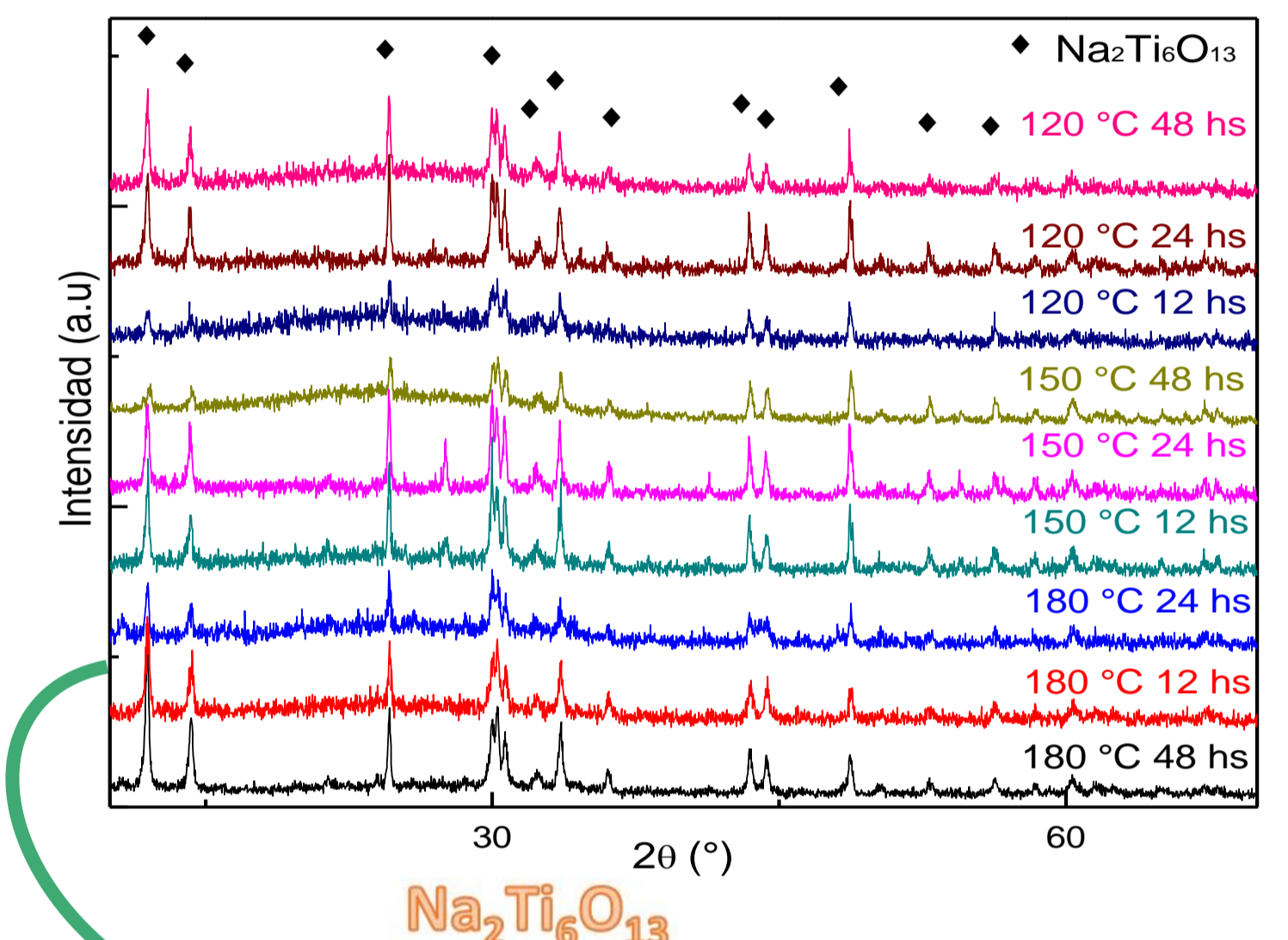


Nanopartículas

Nanorods

Calcificaciones y composición

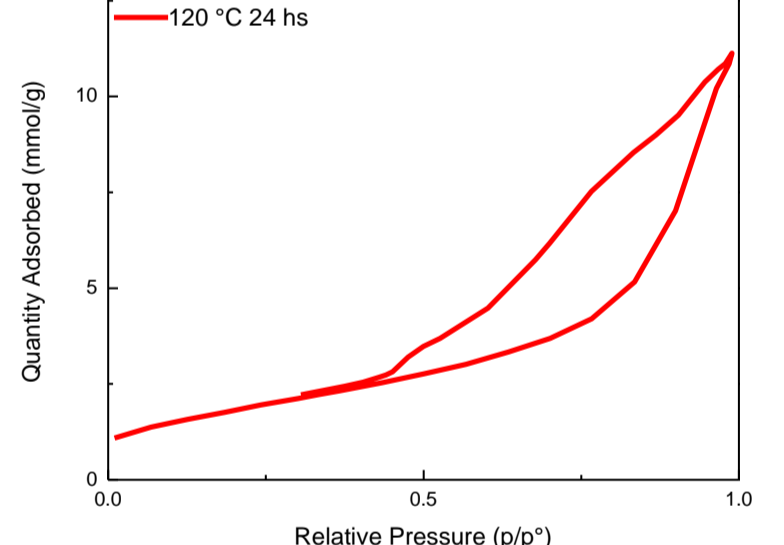
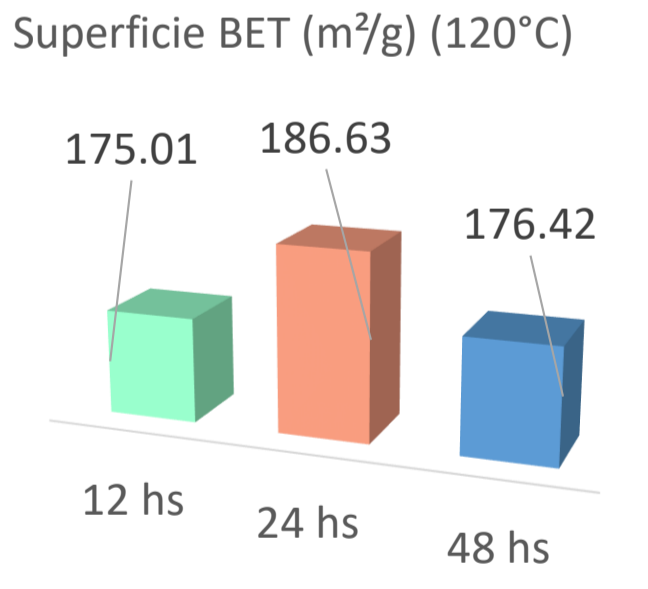
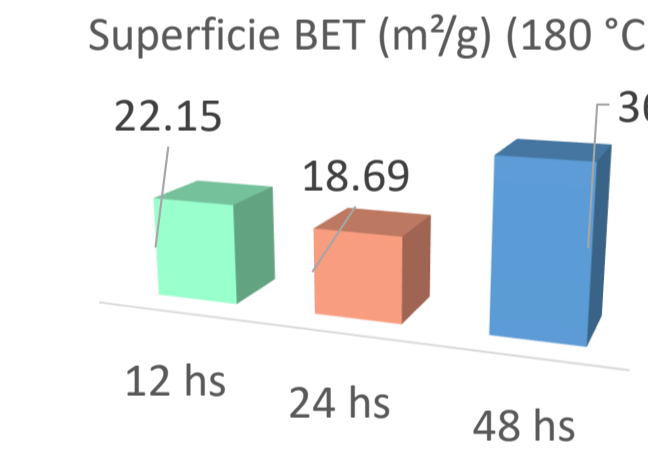
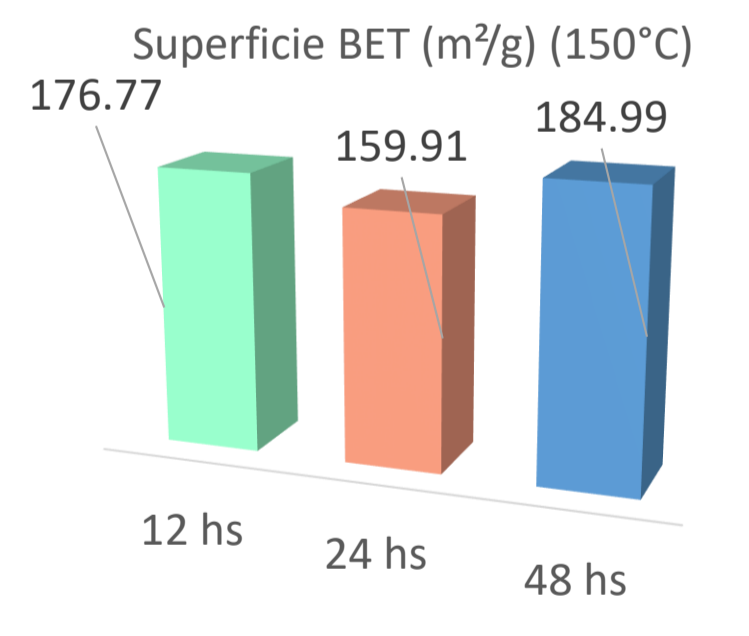
Debido a la diferencia observada a partir de los análisis EDS para las composiciones de las muestras obtenidas a 120/150 °C (3:1) y 180 °C (2:1) se calcinaron todas las muestras a 900 °C en aire. Se observa que todas las descomposiciones generan el mismo producto sin la presencia de fases secundarias, correspondiente a un hexatitanato de sodio de fórmula Na₂Ti₆O₁₃, indicando una composición similar de todos los precursores, con una relación Na/Ti = 1/3.



Na₂Ti₆O₁₃

Caracterización superficial

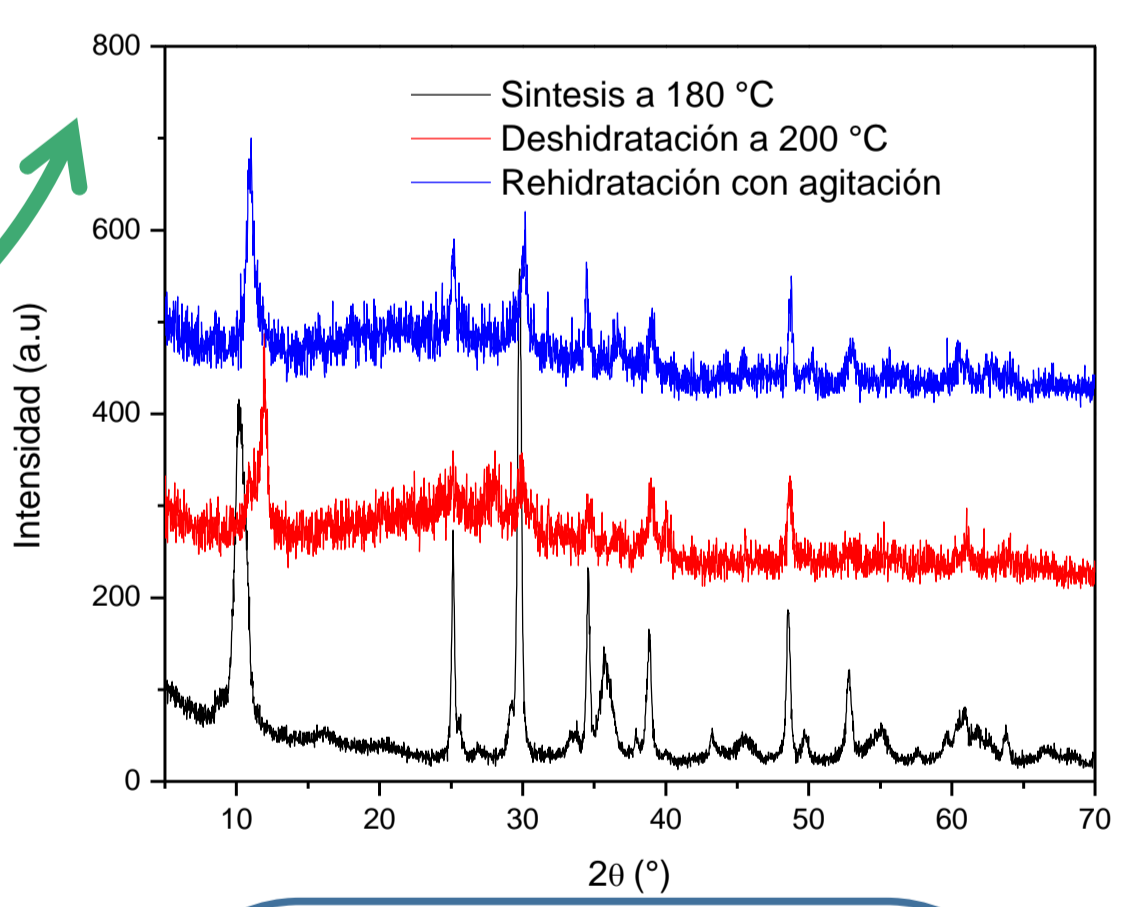
La superficie BET de los productos obtenidos en la etapa de síntesis HT a 120 y 150 °C son un orden de magnitud superior a las asociadas a las muestras sintetizadas a 180 °C. Esta disminución significativa en la superficie podría estar asociada a la presencia de un hábito particular de crecimiento, como ha sido observado en el estudio SEM.



Todas las muestras presentan una isoterma tipo IV(a)⁶, característica de materiales mesoporosos absorbentes, con ciclo de histéresis H3. Esto podría indicar que se trata de un material flexible, compuesto por canales o láminas apiladas tipo arcilla. Este comportamiento sugiere la posibilidad de una alta movilidad de iones dentro de la estructura

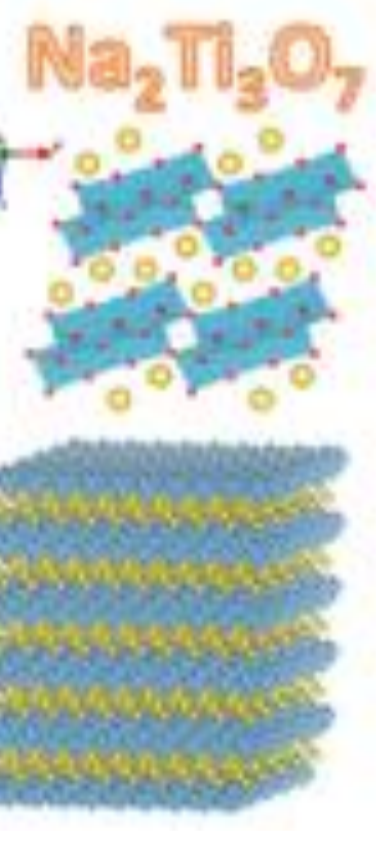
Deshidratación/Rehidratación

Para corroborar la hipótesis sobre la similitud en el comportamiento de estos materiales con lo observado para arcillas se realizaron una serie de experiencias de deshidratación de una de las muestras obtenidas a 180 °C (Debido a la mayor cristalinidad observada por DRX) en aire a una temperatura de 200 °C. Luego se suspendió la muestra deshidratada en solución acuosa a temperatura ambiente y se obtuvieron los patrones de difracción detallados más abajo.



Comparando los tres difractogramas podemos observar que al deshidratar la muestra se producen dos efectos notorios:
 1. Corrimiento del pico principal a mayor valores de 2θ, indicando una compresión de la red, la presencia de agua aportaría "turgencia" a la estructura.
 2. Los picos presentes en la zona media del difractograma desaparecen al deshidratarlos y al volver a hidratar vuelven a definirse indicando movilidad de agua dentro de los canales y un efecto director estructural dentro de los mismos, probablemente ocupados parcialmente con la totalidad de los iones sodio.

Estas evidencias sugieren la presencia de un material laminar, con canales que contienen moléculas de agua que pueden ser extraídas de manera reversible de la estructura y iones sodio manteniendo la electroneutralidad del compuesto y otorgando rigidez a la estructura general. Resulta interesante remarcar que existe un titanato tal como Na₂Ti₆O₁₃, que presenta una estructura laminar con una gran flexibilidad y alta movilidad iónica en la región interlaminar que podrían presentar ciertas semejanzas a la fase obtenida. En base a esto, se decidió realizar una serie de experiencias de intercambio iónico para reemplazar los iones Na⁺ por iones H₃O⁺.



Intercambio iónico

Experiencias de intercambio iónico

Se realizaron experiencias de intercambio protónico de tres muestras seleccionadas provenientes de la síntesis hidrotérmal (24 hs a 120, 150 y 180 °C) con soluciones de HCl en concentraciones 0.1, 1 y 3 M. Los resultados mostrados en este poster corresponden a los mejores resultados, los cuales fueron obtenidos para intercambios con soluciones 0.1 M. Se suspendieron 200 mg de los productos obtenidos anteriormente en 50 ml de HCl 0.1M a 80°C durante 24 horas con agitación magnética. Los polvos resultantes se lavaron y centrifugaron (2500 rpm, 10 minutos) hasta alcanzar pH 7. El secado se realizó durante 6 horas a 80 °C en estufa de vacío.

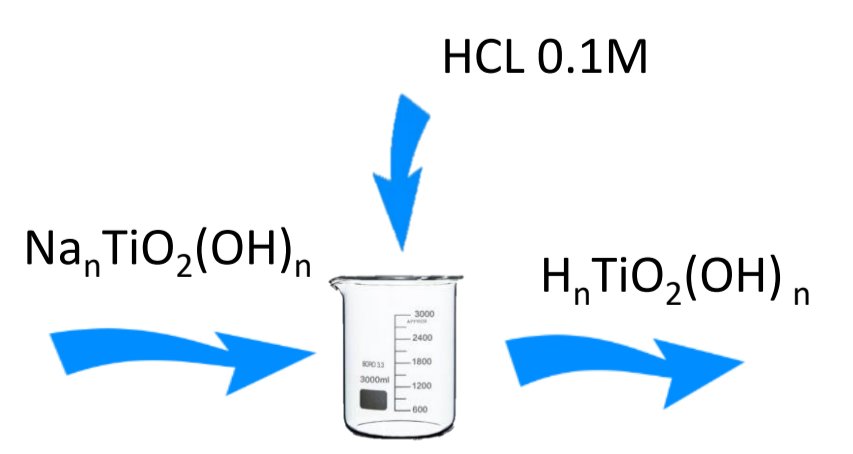
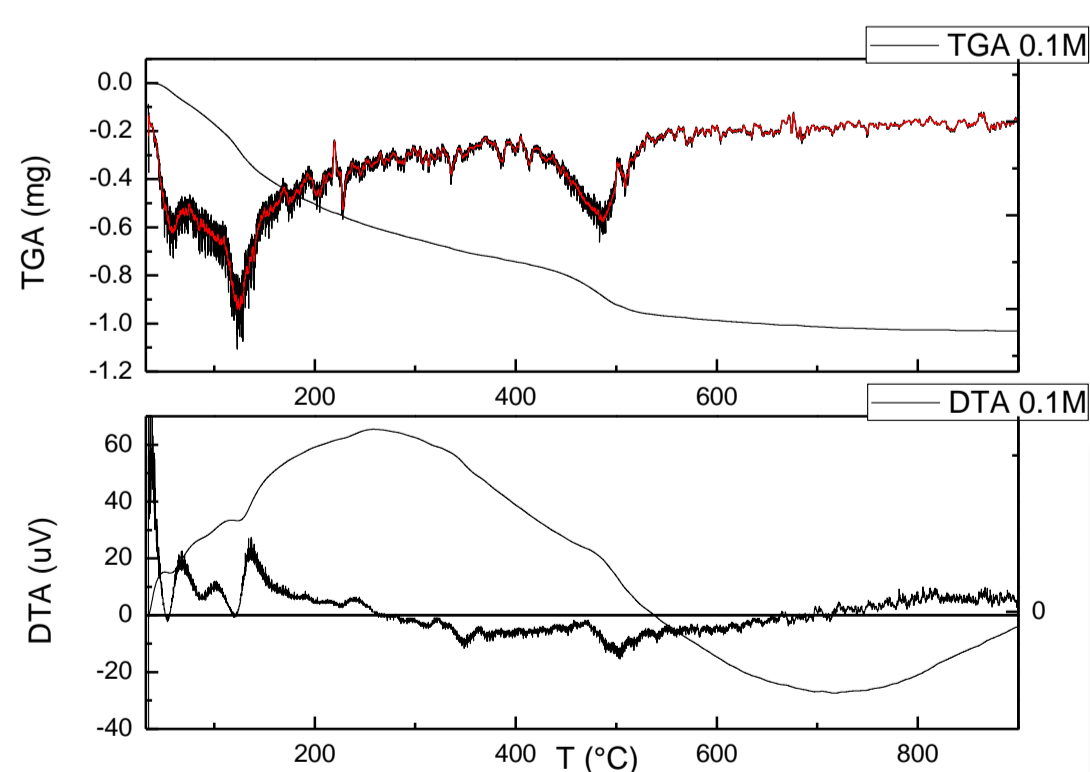


Figura 4: Esquema del Intercambio iónico.

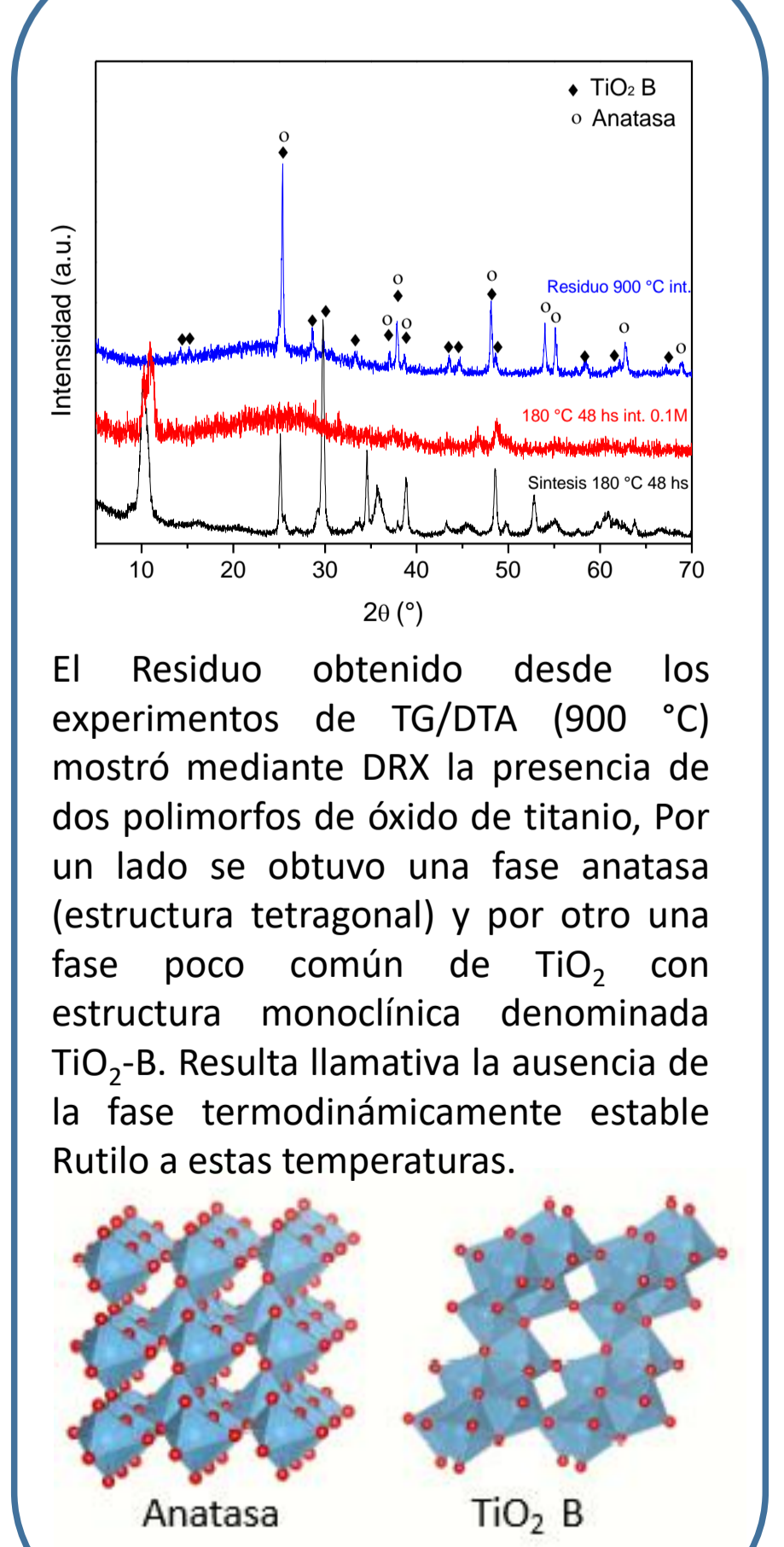
Análisis Térmico: TGA-DTA



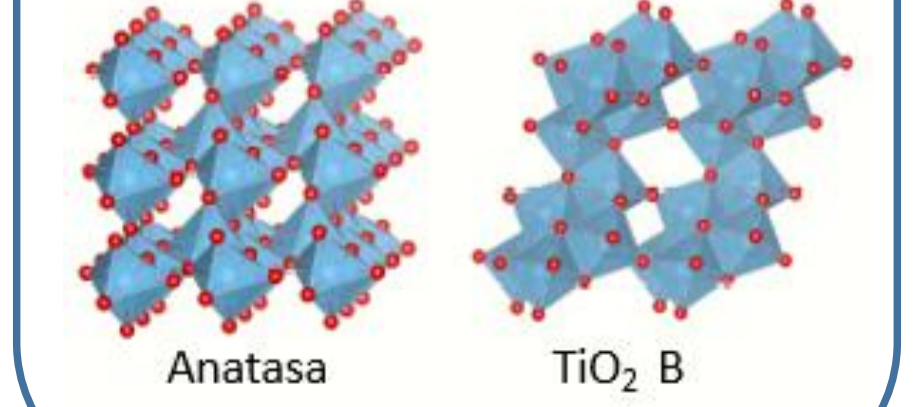
TG-DTA: Muestra 48 hs 180 °C intercambiada. β:10 °/min

En el análisis TGA/DTA muestra la presencia de varios eventos asociados a pérdidas de agua de coordinación e hidratación hasta los 480 °C aproximadamente. Por encima de los 550 °C y hasta 900 °C no se observan pérdidas de masa significativas

A partir del análisis de los espectros FTIR de la muestra sin intercambiar, la muestra intercambiada y el residuo se pueden mencionar algunas modificaciones:
 a) Como es de esperar el intercambio iónico genera un ensanchamiento y pérdida de definición de la banda correspondiente a los estiramientos -OH ubicados encima de 3000 cm⁻¹.
 b) La banda ubicada a 922 cm⁻¹ muestra una marcada pérdida de intensidad hasta prácticamente su desaparición. Estudios realizados mediante espectroscopia Raman sobre titanatos de sodio⁷ y su evolución térmica, han mostrado un modo activo ubicado a 920 cm⁻¹ asociado a vibraciones de enlaces Ti-O de longitudes intermedias para oxígenos terminales, probablemente formando parte del sistema Ti-O-Na orientado hacia el centro del canal. La experiencia de intercambio remueve el Na⁺ reemplazándolo por H⁺, probablemente alterando dicho patrón debido a la formación del enlace Ti-O-H. Intercambios de Na⁺/Li⁺ serán necesarios para corroborar esta hipótesis.

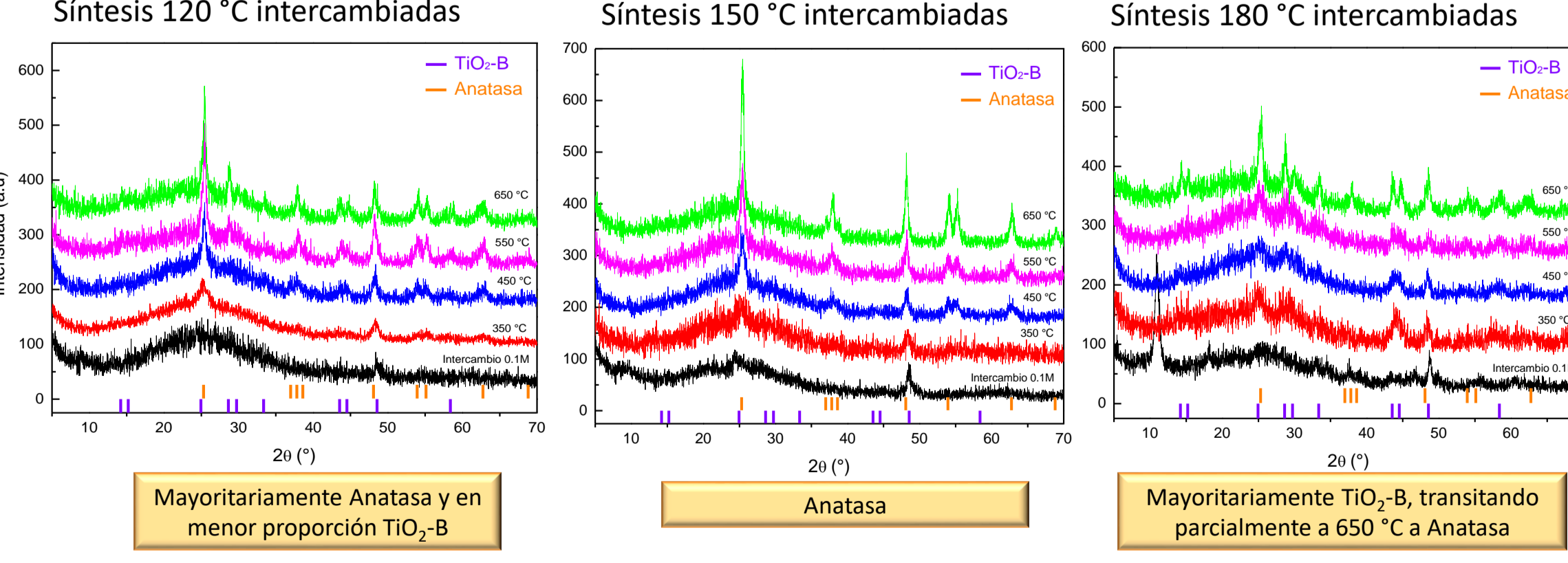


El Residuo obtenido desde los experimentos de TG/DTA (900 °C) mostró mediante DRX la presencia de dos polimorfos de óxido de titanio, Por un lado se obtuvo una fase anatasa (estructura tetragonal) y por otro una fase poco común de TiO₂ con estructura monoclinica denominada TiO₂-B. Resulta llamativa la ausencia de la fase termodinámicamente estable Rutilo a estas temperaturas.



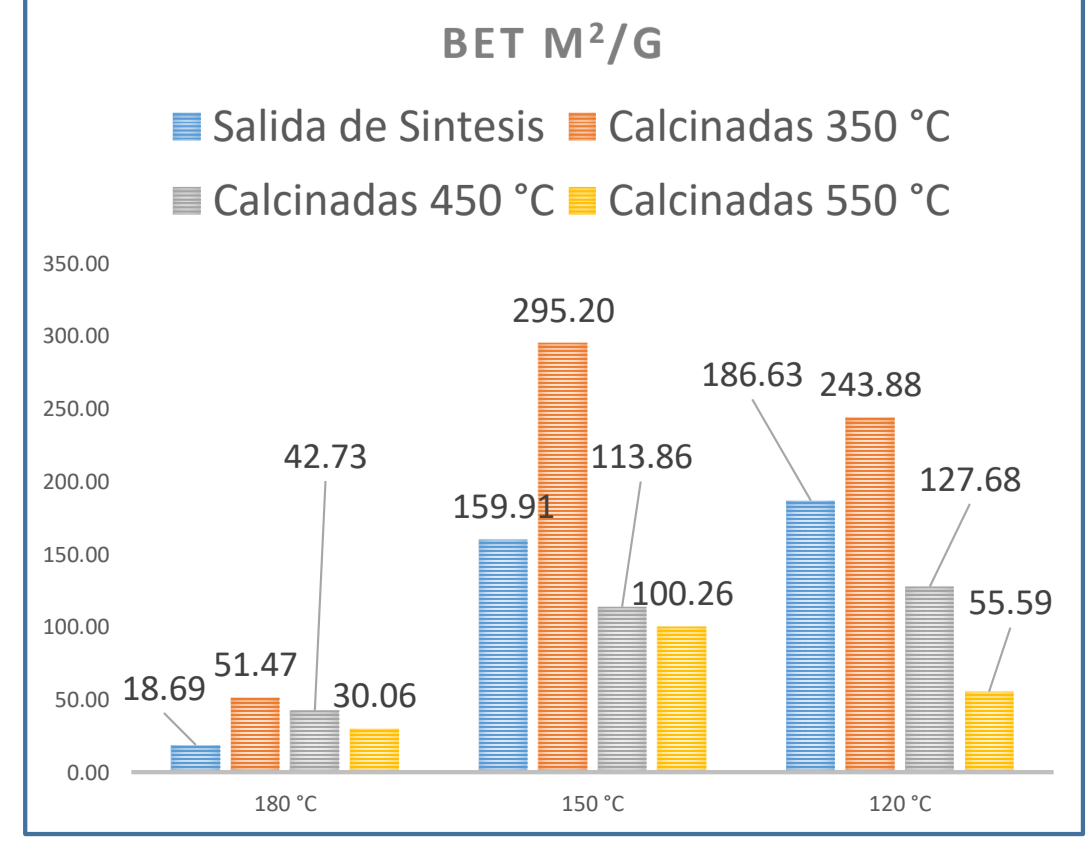
Calcinación de las muestras intercambiadas

A partir de la mezcla de fases obtenida por la descomposición térmica de las muestras intercambiadas se decidió realizar un estudio sobre la evolución de la composición de dicha mezcla y sus áreas superficiales. Para esto se realizaron calcinaciones a diferentes temperaturas y se estudiaron sus composiciones mediante DRX y medidas de S_{BET}. En este punto se seleccionaron las muestras provenientes de la síntesis hidrotérmal a 24 hs de reacción y se calcinaron en aire a 350, 450, 550, 650 °C durante 2 horas, luego del correspondiente intercambio.



Síntesis 120 °C intercambiadas, Síntesis 150 °C intercambiadas, Síntesis 180 °C intercambiadas

Mayoritariamente Anatasa y en menor proporción TiO₂-B, Anatasa, Mayoritariamente TiO₂-B, transitando parcialmente a 650 °C a Anatasa



Los valores obtenidos para las áreas superficiales alcanzan valores muy elevados principalmente para las muestras nanoparticuladas. A su vez, se puede observar que los mayores valores de área superficial se obtuvieron para la muestra sintetizada a 150 °C, la cual genera solo Anatasa en todo el rango de temperaturas estudiado. Las muestras obtenidas a 120 °C le siguen con áreas cercanas a los 250 m²/g, compuestas por una mezcla de Anatasa y TiO₂-B. Finalmente, las muestras obtenidas a 180 °C si bien incrementan su área al ser intercambiadas (como todas las muestras) siguen un orden de magnitud por debajo de las otras temperaturas, estas muestras están constituidas principalmente por TiO₂-B

CONCLUSIONES:
 Mediante una aproximación sintética en dos etapas se prepararon nano-composites de dos polimorfos de TiO₂: Anatasa y TiO₂-B. La evolución y estabilización de cada una de estas fases muestra una fuerte dependencia con la morfología de las muestras, siendo anatasa la fase preferentemente estabilizada para partículas pequeñas, mientras que la descomposición de los nanorods obtenidos a 180°C muestran principalmente la fase monoclinica de TiO₂-B. Se estabilizaron diferentes morfologías de los materiales de partida en función de las condiciones sintéticas con interesantes propiedades adsorptivas y morfológicas; y tamaños de partícula que rondan los 50 nm. Como trabajo a futuro se plantea realizar un estudio TEM para analizar las relaciones de la morfología con las fases obtenidas luego de la descomposición, el estudio sobre la dinámica de los portadores de carga en cada una de las mezclas obtenidas mediante estudios de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo y se plantea su uso como parte fundamental de composites o heterouniones con semiconductores apropiados, para la reacción de water splitting

1) Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., Pillai, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2019**, 244, 1021–1064
 2) Serpone, N., Lawless, D., Khairutdinov, R., Pelizzetti, E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (45), 16655–16661.
 3) Wang Q, Kazunari D., *Chemical Reviews*, **2020**, 120 (2), 919–985
 4) Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. *Advanced Materials*, **2017**, 29 (20), 1-20.
 5) Buckridge, J., Butler, K., Catlow, C., Logsdail, A., Scanlon, D., Shevlin, S., Woodley, S., Sokol, A., Walsh, A., *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 3844–3851
 6) Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K., *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051–1069
 7) Liu, H., Yang, D., Zheng, Z., Ke, X., Wacławik, E., Zhu, H., Frost, R., *J. Raman Spectroscopy*, **2010**, 41, 1331–1337